

УДК 539.51(075.8)
ББК 30.37+22.37я73
НЗ5

*Рекомендовано Вченою радою
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № від)*

Рецензенти:

Клименко С. А., професор, доктор технічних наук, Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України, Київ;
Багмут О. Г., професор, доктор фізико-математичних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків;

Лавриненко С. Д., професор, доктор технічних наук, Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Харків

Наноматеріали і нанотехнології: Навчальний посібник / Азаренков М. О., Неклюдов І. М., Береснев В. М., Воєводін В. М., Погребняк О. Д., Ковтун Г. П., Соболев О. В., Удовицький В. Г., Литовченко С. В., Турбін П. В., Чишкала В. О. – 2014. – 323 с.

ISBN

У навчальному посібнику наведено класифікацію нанорозмірних структур і проаналізовано їх властивості. Узагальнено відомості про проявлення розмірних ефектів у фізичних, механічних, термічних та інших властивостях наноструктурних матеріалів. Розглянуто основні методи отримання ізольованих наночастинок, ультрадисперсних порошків, компактних нанокристалічних, нанопористих і аморфних матеріалів, фулеренів, нанотрубок, а також наноструктурних покриттів. Коротко описані методи досліджень наноструктурних матеріалів. Викладено сучасні уявлення про формування наноструктурних, нанокомпозитних покриттів, отриманих іонно-плазмовими методами осадження. Описано також растровий і просвічуючий позитронний мікроскопи для дослідження профілів вакансійних дефектів на глибині і сканування поблизу поверхні. Показано можливості застосування наноструктурних матеріалів і покриттів у техніці. Для студентів, аспірантів та науковців.

УДК 539.51(075.8)
ББК 30.37+22.37я73

ISBN

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2014

© Азаренков М. О., Неклюдов І. М., Береснев В. М., Воєводін В. М., Погребняк О. Д., Ковтун Г. П., Соболев О. В., Удовицький В. Г., Литовченко С. В., Турбін П. В., Чишкала В. О., 2014

© Дончик І. М. макет обкладинки, 2014

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	7
РОЗДІЛ 1 ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАТЕРІАЛІВ ..	9
1.1. Елементи стандартизації для наномасштабного рівня структурної організації	9
1.2. Шляхи формування наноструктур	14
1.3. Класифікація наноматеріалів	17
1.4. Нанокристалічний структурний стан	19
1.5. Структура та функціональні особливості міжкристалітної границі в наноматеріалах	20
1.6. Фізичні причини специфіки властивостей наночастинок і наноструктурних матеріалів	26
1.7. Класифікація наноб'єктів	28
1.8. Класифікація наноб'єктів за їх розмірністю	29
1.9. Кластери	31
1.10. Зародження та зростання кластерів	35
1.11. Структурні особливості нанокластерного стану матеріалу	37
1.12. Особливості формування структури у нерівноважних умовах	44
Контрольні запитання	48
Література до розділу 1	49
РОЗДІЛ 2 АМОΡФНІ МАТЕРІАЛИ	51
2.1. Властивості аморфних металевих систем	60
2.2. Аморфні сплави	64
Контрольні запитання	71
Література до розділу 2	72
РОЗДІЛ 3 НАНОКОМПОЗИЦІЙНІ І НАНОПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ	74
3.1. Наноконпозиційні матеріали	74
3.2. Нанопористі матеріали	82
Контрольні запитання	89
Література до розділу 3	89
РОЗДІЛ 4 ВУГЛЕЦЬ І ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ	92
4.1. Вуглець як хімічний елемент	92

4.1.1. Поширеність вуглецю в природі. Коротка історія відкриття та вивчення атомарного вуглецю	92
4.1.2. Будова атому вуглецю, гібридизація його атомних орбіталей та характер утворюваних ним зв'язків	93
4.2. Алотропні форми вуглецю та матеріали на їх основі	96
4.2.1. Графіт	97
4.2.2. Алмаз	100
4.2.2.1. Загальна характеристика алмазу	100
4.2.2.2. Історія отримання штучних алмазів	102
4.2.3. Карбін – наноалотропна форма вуглецю	103
4.2.4. Фулерени	107
4.2.4.1. Історія відкриття фулеренів	107
4.2.4.2. Види фулеренів, їх позначення та термінологія	111
4.2.4.3. Будова і властивості молекул фулеренів C ₆₀ та C ₇₀	113
4.2.4.4. Кристалічна будова і основні фізичні властивості фулеритів C ₆₀ та C ₇₀	117
4.2.4.5. Основні хімічні властивості фулеренів	122
4.2.4.6. Природні фулерени	126
4.2.4.6.1. Синтез похідних фулеренів	127
4.2.4.6.2. Виділення та розділення фулеренів	129
Контрольні запитання	131
Література до розділу 4	132

РОЗДІЛ 5 ПЛІВКИ І ПОКРИТТЯ З НАНОКРИСТАЛІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ

139

5.1. Формування нанокристалічних плівок	139
5.1.1. Роль енергії у формуванні наноструктурних плівок	140
5.2. Особливості формування нанокристалічних покриттів	148
5.2.1. Вплив іонного бомбардування на формування покриттів	148
5.2.2. Процес змішування	150
5.2.3. Багатошарові покриття з наноструктурою	151
5.2.4. Нанокмпозитні покриття	152
5.3. Нанокристалічні покриття з високою твердістю	154
5.4. Механічні властивості нанокристалічних покриттів	159
5.5. Вплив температури на властивості нанокристалічних покриттів	163
Контрольні запитання	167
Література до розділу 5	167

РОЗДІЛ 6 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

172

6.1. Порошкова металургія отримання наноматеріалів	173
6.2. Отримання аморфних матеріалів	179

6.3. Методи з використанням інтенсивної пластичної деформації	182
6.3. Тонкоплівкові технології модифікації поверхні	184
6.4.1. Методи фізичного осадження з парової фази (PVD)	184
6.4.2. Методи хімічного осадження з парової фази (CVD)	201
6.5. Методи отримання фулеренів і нанотрубок	203
6.6. Пучки заряджених частинок низьких і середніх енергій в нанотехнологіях	228
6.6.1. Взаємодії прискорених заряджених частинок з резистивними матеріалами	229
6.6.2. Зондові системи формування пучків заряджених частинок ..	231
6.6.3. Взаємодія прискорених заряджених частинок із резистивними матеріалами	235
Контрольні запитання	238
Література до розділу 6	239
РОЗДІЛ 7 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ	245
7.1. Методи структурного та хімічного аналізу нанооб'єктів	246
7.2. Позитронна анігіляційна спектроскопія	258
7.2.1. Позитронна мікроскопія	265
7.2.1.1. Скануючий позитронний мікроскоп	265
7.2.1.2. Просвічуючий позитронний мікроскоп	270
7.3. Механічні випробовування твердих тіл на нанотвердість	271
7.4. Триботехнічні випробовування нанокристалічних матеріалів	279
7.5. Термоаналітичні методи	281
Контрольні запитання	284
Література до розділу 7	284
РОЗДІЛ 8 ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ	287
8.1. Застосування наноматеріалів у машинобудуванні, двигунобудуванні та автомобільній промисловості	290
8.2. Використання наноматеріалів в електроніці, оптоелектроніці та приладобудуванні	292
8.3. Застосування наноматеріалів в інформатиці	293
8.4. Використання наноматеріалів в енергетиці (у тому числі атомній) ..	293
8.5. Застосування наноматеріалів в сільському господарстві	303
8.6. Застосування наноматеріалів в медицині та охороні здоров'я	303
8.6.1. Медичні нанороботи	304
8.6.2. Селективна хімію- та радіотерапія	304
8.7. Використання наноматеріалів в екології	307
8.8. Використання наноматеріалів у військовій промисловості	308

8.9. Створення антифрикційних матеріалів	311
8.10. Наноструктурні надпровідники	313
8.11. Скло, підфарбоване колоїдними барвниками	313
8.12. Нанорозмірні гетероструктури	314
8.13. Наноплівки та двовимірні нанокристали	317
8.14. Використання фулеренів	320
Контрольні запитання	322
Література до розділу 8	322

ПЕРЕДМОВА

Характерною особливістю розвитку країн з високим рівнем промислового виробництва є перехід до інноваційної економіки, впровадження перспективних розробок, принципово нових високих технологій у всіх сферах діяльності. Одним із пріоритетів розвитку науково-технічного прогресу в світі є нанотехнології. Це обумовлено тим, що, маючи структуру з високою питомою щільністю міжкристалітних границь, наноматеріали проявляють унікальні властивості. На основі використання наноматеріалів і нанотехнологій досягнуті вражаючі результати у біології, медицині, оптиці, мікроелектроніці та ін.

Нині відбувається накопичення і теоретичне осмислення експериментальних результатів та пошук нових підходів до створення конструкційних наноматеріалів. В основу цих підходів ставиться завдання створення масивних об'єктів. З чого виходить, що такі матеріали мають бути побудовані за типом полікристалічних, багатофазних або композиційних систем зі збереженням у наноструктурному стані утворюючих морфологічних елементів. Останні, на відміну від морфологічних мікроелементів, мають, передусім, особливу структуру.

У зв'язку з цим, у провідних промислово-розвинених країнах світу пріоритетними напрямками розвитку фундаментальних і прикладних досліджень передбачена розробка матеріалознавчих основ наноконструкційних матеріалів і технологій. Завдяки їх унікальним функціональним властивостям у всьому світі проводяться інтенсивні дослідження в галузі технології, фізики й хімії фулеренів, атомних кластерів, нанотрубок, квазікристалів, високоентропійних сплавів та ін.

Для вирішення завдань практичного застосування нанооб'єктів і систем з раніше невідомими властивостями як можливі пріоритети виділяються такі:

- нетрадиційні види симетрії, у тому числі, зі структурою, яка динамічно перебудовується;
- залежність властивостей матеріалів і систем від характеристичних розмірів і композиційно-структурної організації (нано- і метаматеріали);
- збір і концентрацію різних видів енергії;
- передача на основі синергетичних процесів енергії, заряду й інформації;
- «управління» в широкому діапазоні довжин хвиль і енергій фізичними полями, у тому числі локально-селективне;
- самоформування, самовпорядкування і самоорганізацію; молекулярне розпізнавання об'єктів як базис селективності та вибіркості процесів;
- конвергентні системи – інтеграція штучних неорганічних структур і об'єктів біоорганічної природи.

Узагальнені уявлення, що відображають можливі напрями еволюції матеріалознавчого базису для розвитку нових технологій і створення на їх основі виробів мікро- і нанотехніки з раніше недосяжними ваговими і габаритними, енергетичними і тактико-технічними характеристиками, ілюструються на рис. 1.

Основні напрями прикладних досліджень, що визначають модель розвитку техніки і технологій, можна сформулювати так:

- нано- і метаматеріали;
- розподілені рефлексійно-інформаційні мережі, що самоорганізуються;
- поліфункціональний адаптивний інтерфейс «людина-машина»;
- штучні органи і біоробототехнічні системи;
- біонічні, у тому числі когнітивні, алгоритми і принципи функціонування;
- штучне модифікування: генетичне, клітинне, на рівні органів;
- модифікування поведінки на психофізіологічному рівні.



Рис. 1. Еволюція матеріалознавчого базису як основа розвитку нових технологій

За допомогу у підготовці навчального посібника до друку автори вдячні к. т. н. В. В. Грудницькому і аспірантці кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна У. С. Немченко.

РОЗДІЛ 1

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАТЕРІАЛІВ

1.1. Елементи стандартизації для наномасштабного рівня структурної організації

Необхідна умова розвитку нанотехнологій – встановлення єдиної технічної мови для міждисциплінарного спілкування й обміну інформацією, забезпечення безпеки при виробництві, обігу наноматеріалів і споживанні інноваційної продукції на їх основі.

Нині розроблені стандарти у межах міжнародних технічних комітетів (ТК) Міжнародної організації зі стандартизації (ІСО ТК) 229 «Нанотехнології» і Міжнародної електротехнічної комісії (МЕК ТК) 113 «Стандартизація нанотехнологій в області електротехнічній, електронної продукції та систем», що проводять роботи з міжнародної стандартизації нанотехнологій. Секретаріати ІСО ТК 229 і МЕК ТК 113 ведуть Британський і Німецький інститути стандартів, відповідно. Цими організаціями спільно з суміжними прикладними ТК проводиться скоординована політика стандартизації в галузі нанотехнологій. У першу чергу це належить до встановлення єдиної термінології, принципів класифікації, метрологічного забезпечення, питань безпеки, пов'язаних з розробкою, виробництвом і обігом наноматеріалів і продукції на їх основі.

Встановленням єдиної термінології й загальних принципів класифікації нанотехнологій і нанопродукції займається об'єднана робоча група ІСО ТК 229 (ОРГ1) і МЕК ТК 113. Розробка термінології здійснюється поетапно у вигляді взаємопов'язаних словників серії 80004. До 14-ої сесії в м. Стреза (Італія, червень 2012 р.) перелік словників, що розробляються і прийнятих до розробки, включав 10 найменувань. Передбачається, що з часом четверта частина ІСО/МЕК 80004-4 «Наноструктуровані матеріали» буде доповнена п'ятьма підрозділами.

Нижче наведений перелік термінологічних проектів ІСО ТК 229 (зірочкою відмічені опубліковані документи).

ІСО/МЕК 80004-1 : 2010*. 4.1. Основні терміни.

ІСО/МЕК 80004-2. 4.2. Нанооб'єкти (перегляд TS 27687 : 2008*).

ІСО/МЕК 80004-3 : 2010*. Ч. 3. Вуглецеві нанооб'єкти.

ІСО 80004-4 : 2011*. 4.4. Наноструктуровані матеріали.

ІСО 80004-4-1. 4.4.1. Наноструктурований порошок.

ІСО 80004-4-2. 4.4.2. Нанокompозити.

ІСО 80004-4-3. 4.4.3. Тверда нанопіна.

ІСО 80004-4-4. 4.4.4. Нанопористі матеріали.

ІСО 80004-4-5. 4.4.5. Нанодисперсні рідини.

ІСО 80004-5 : 2011*. 4.5. Нанобіоінтерфейс.

ISO/МЕК 80004-6. 4.6. Вимірювання в нанодіапазоні.

ISO 80004-7 : 2011*. 4.7. Нанотехнології в охороні здоров'я.

ISO/МЕК 80004-8. 4.8. Технологічні процеси.

ISO/МЕК 80004-9. 4.9. Електротехнічна продукція і системи.

ISO/МЕК 80004-10. 4.10. Компоненти і системи фотоніки.

Таким чином, виходячи з визначення «нано», як « 10^{-9} » в сферу діяльності нанотехнологій потрапляють об'єкти, які мають хоч б в одному вимірі розмір, що вимірюється у нанометрах. Реально діапазон даних об'єктів набагато ширший – від розміру окремого атома, до конгломератів органічних молекул, які складаються з понад 10^9 атомів тих, що мають розміри понад 1 мкм в 1-му, 2-х або 3-х вимірах. Принципово важливо, що ці об'єкти складаються не із нескінченно великого числа атомів, що обумовлює прояв дискретної атомно-молекулярної структури речовини або квантових закономірностей її поведінки. Точніше можна визначити, що «нано» починається з моменту появи наноефектів – змінювання фізичних властивостей речовин, пов'язаних із переходом до цих масштабів.

Слід розділяти поняття «наноелементи» і «нанооб'єкти». Їх відмінність полягає у тому, що перші є складовою частиною наноматеріалів, а другі – ізольовані. Для їх індивідуального позначення слід застосовувати назви, що вже склалися: нанокластери, наночастинки, нановолокна, і так далі, а також такі нові назви як фулерени, вуглецеві нанотрубки, графен.

У термінології різних рівнів нанорозмірної організації можна виділити такі терміни та їх визначення.

Нанонаука – система знань, що ґрунтується на описі, поясненні й передбаченні властивостей матеріальних об'єктів з нанометричними характеристичними розмірами або систем більш високого метричного рівня, впорядкованих або самовпорядкованих на основі нанорозмірних елементів.

Наносистема – матеріальний об'єкт у вигляді впорядкованих або самовпорядкованих, пов'язаних між собою елементів з нанометричними характеристичними розмірами, кооперація яких забезпечує виникнення у об'єкті нових властивостей, що проявляються у вигляді квантово-розмірних, синергетично-кооперативних, велетенських ефектів та інших явищ і процесів, пов'язаних із проявом наномасштабних чинників.

Наноматеріали – речовини і композиції речовин, які є штучно або природно впорядкованими або нерегульована система базових елементів з нанометричними характеристичними розмірами й особливим проявом фізичної та (чи) хімічної взаємодій при кооперації нанорозмірних елементів, що забезпечують виникнення у матеріалів і систем сукупності раніше невідомих механічних, хімічних, електрофізичних, оптичних, теплофізичних та інших властивостей, які визначаються проявом наномасштабних чинників.

Наночастинка – це квазі-нульвимірний нанооб’єкт, у якого всі характерні лінійні розміри мають один порядок величини. Як правило, наночастинки мають сфероїдальну форму і, якщо в наночастинці спостерігається яскраво виражене впорядковане розташування атомів (чи іонів), то такі наночастинки називають нанокристалітами. Наночастинки з вираженою дискретністю системи рівнів енергії часто називають «квантовими точками» або «штучними атомами».

Нанодіагностика – сукупність спеціалізованих методів досліджень, спрямованих на вивчення структурних, морфолого-топологічних, механічних, електрофізичних, оптичних, біологічних характеристик наноматеріалів і наносистем, аналіз нанокількостей речовини, вимірювання метричних параметрів з наноточністю.

Наносистемотехніка – сукупність методів моделювання, проектування і конструювання виробів різного функціонального призначення, у тому числі наноматеріалів, мікро- і наносистем з широким використанням квантово-розмірних, кооперативно-синергетичних, велетенських ефектів та інших явищ і процесів, що проявляються в умовах матеріальних об’єктів з нанометричними характеристичними розмірами елементів.

Нанотехніка – машини, механізми, прилади, пристрої, матеріали, створені з використанням нових властивостей і функціональних можливостей систем при переході до наномасштабів, і які характеризуються раніше недосяжними ваговими, габаритними і енергетичними показниками, техніко-економічними параметрами і функціональними можливостями.

Нанотехнологія – сукупність методів і способів синтезу, складання, структуро- і формоутворення, нанесення, видалення і модифікування матеріалів, включаючи систему знань, навичок, умінь, апаратурне, матеріалознавче, метрологічне, інформаційне забезпечення процесів і технологічних операцій, спрямованих на створення матеріалів і систем з новими властивостями, обумовленими проявом наномасштабних чинників.

В останні 10 – 15 років наноматеріали стали предметом комерційної технології й знаходять застосування у багатьох областях техніки.

Відзначимо деякі приклади технічного застосування наноматеріалів, що отримали зараз найбільшого поширення:

- 1) напівпровідникові наноматеріали;
- 2) склоподібні аморфні металеві сплави;
- 3) нанокераміка на основі гідроксиапатиту;
- 4) фулерени;
- 5) вуглецеві нанотрубки та ін.

Прикладом нанотехнології, що широко застосовується у промисловості, може бути термічна обробка сплавів різних класів, яка полягає в їх загартуванні й подальшому старінні. Матеріал, що утворюється у цьому випадку, є нанокомпозитом, максимальне зміцнення якого забезпечують зони Гінес-Престона. Вони є невеликими скупченнями атомів розчиненого

у твердому розчині елементу, які мають форму сфер або дисків нанометрових розмірів. Скупчення можуть аналізуватись як когерентні зародки проміжних або рівноважних фаз, що утворюються на завершальних стадіях.

У загальному випадку вимоги до нанотехнології зводяться до такого. Вона повинна забезпечувати формування наноструктурного стану матеріалів та їх отримання у вигляді, придатному для виготовлення деталей конструкційного призначення.

Аналіз поточного стану дозволяє виділити в нанотехнології ряд найважливіших напрямів.

1. Молекулярний дизайн. Препарування молекул і синтез нових молекул у сильно неоднорідних електромагнітних полях.

2. Наноматеріалознавство. Створення бездефектних високоміцних матеріалів, матеріалів з високою провідністю.

3. Наноприладобудування. Створення скануючих тунельних мікроскопів, атомно-силових мікроскопів, магнітних силових мікроскопів, багатолезових систем для молекулярного дизайну, мініатюрних надчутливих датчиків, нанороботів.

4. Наноелектроніка. Конструювання нанометрової елементної бази для електронно-обчислювальних машин (ЕОМ) наступного покоління, нанодротів, польових транзисторів, випрямлячів, дисплеїв, акустичних систем.

5. Нанооптика. Створення нанолазерів, синтез багатолезових систем з нанолазерами.

6. Нанокаталіз. Розробка каталізаторів з наноструктурами для класів реакцій селективного каталізу.

7. Наномедицина. Проектування наноінструментарію для знищення вірусів, локального «ремонт» органів, високоточної доставки доз ліків у певні місця живого організму.

8. Нанотрибологія. Визначення зв'язку наноструктури матеріалів і сил тертя та застосування цих знань для виготовлення перспективних пар тертя.

9. Керовані ядерні реакції. Наноприскорювачі частинок, не статистичні ядерні реакції.

Американська компанія «Gartner, Inc.», що спеціалізується на дослідженні ринку інформаційних технологій (ІТ), оцінила понад 1600 ІТ з точки зору громадського сприйняття і зробила висновок про те, що динаміка сприйняття кожної із них протікає за тим же сценарієм (рис. 1.1).

У загальному випадку цикл розвитку будь-якої технології (чи ідеї) розпочинається зі значного інтересу, який збуджується у суспільстві. Громадська реакція проходить через «пік» необґрунтованих очікувань, на цьому етапі великі гроші в основному отримують організатори різних ре-

клятих компаній, конференцій і видавці науково-популярної рекламної літератури.

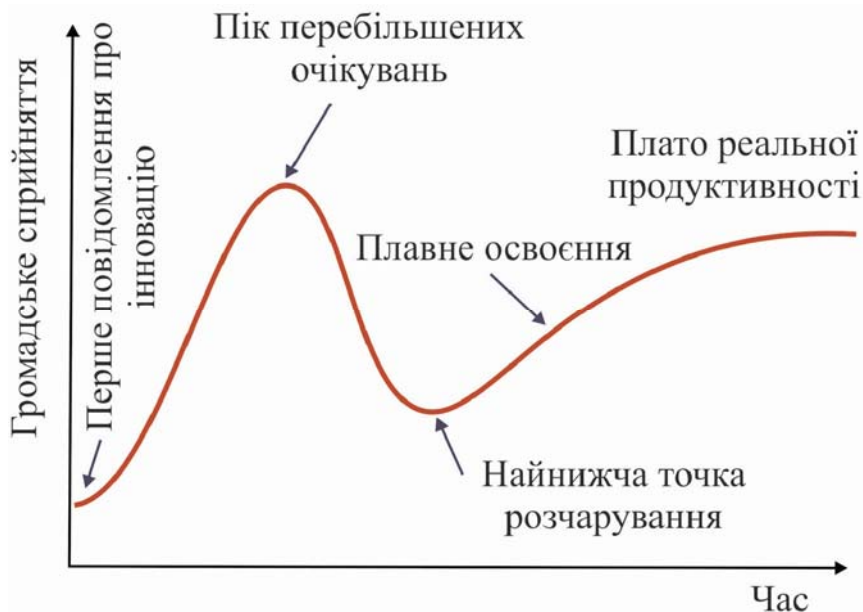


Рис. 1.1. Крива зрілості технологій

Поява піку перебільшених очікувань від нанотехнологій визначила низку значних віх у розвитку нанопрямку:

1) першим цілеспрямованим обґрунтуванням можливостей створення матеріалів на атомному рівні, вважається лекція нобелівського лауреата Р. Фейнмана у 1959, році суть якої можна передати таким його висловлюванням: «Наскільки я бачу, принципи фізики не забороняють маніпулювати окремими атомами»;

2) 1966 року Р. Янг запропонував ідею п'єзодвигунів, які зараз забезпечують прецизійне переміщення інструментів нанотехнологій з точністю $0,01 \text{ \AA}$, $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ м}$;

3) у 1974 році Норіо Танігуті уперше застосував термін «нанотехнологія»;

4) у 1982 – 1985 роках німецький професор Г. Гляйтер запропонував концепцію наноструктури твердого тіла;

5) у 1985 році колектив вчених Роберт Керл, Харолд Крото, Річард Смоллі відкрив фулерени;

6) у 1982 році Г. Бінінг і Г. Рорер створили перший скануючий тунельний мікроскоп (СТМ);

7) у 1986 році з'явився скануючий атомно-силовий мікроскоп;

8) Е. Дрекслер узагальнив усі знання про нанотехнології, визначив концепцію самовідтворюваних молекулярних роботів, які мали здійснювати складання і декомпозицію, запис інформації у пам'ять на атомарному рівні, збереження програм самовідтворення та їх реалізацію.

Проте, як впливає із рис. 1.1 після такого бурхливого початку відбувається часткове розчарування і падіння популярності. На наступному етапі більш-менш позитивне ставлення суспільства або хоч би його частини відновлюється, і технологія виходить на «плато продуктивності».

На цьому етапі велика частина невиправданих припущень закінчується, і починається наполеглива робота професіоналів, яка дійсно приводить до вражаючих результатів.

Зі зростанням наукового інтересу до нанотехнологій одночасно збільшується кількість компаній, які беруть участь у виробництві наноматеріалів. Виробничі потужності більшості компаній обмежуються ринковими вимогами й варіюються від декількох десятків грам до декількох кілограмів (чи сотень кілограмів залежно від типу продукції) нанопродуктів у рік. Можливість виробляти суттєві промислові обсяги нанопродукції (у масштабі тонн) має лише невелике число компаній.

Значну частину від загального виробництва наноматеріалів становлять металеві та метало-оксидні порошки (частинки), а також вуглецеві нанотрубки (рис. 1.2). Далі – змішані металеві оксиди, неоксидні матеріали і силікати.

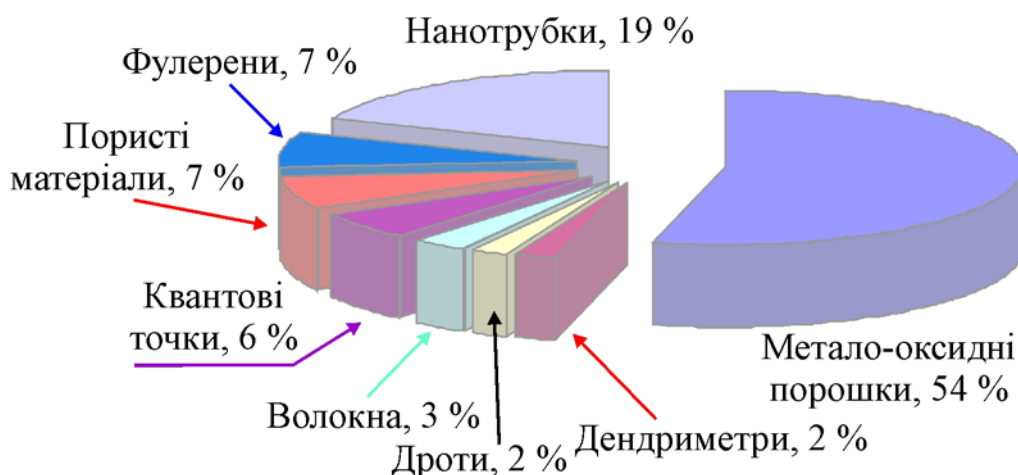


Рис. 1.2. Типи нанопродукції, яка вироблена найбільшими компаніями

1.2. Шляхи формування наноструктур

Матеріали можуть складатися з наночастинок або мати наноструктуру. В останньому випадку наноматеріали найчастіше називаються – консолідованими наноматеріалами.

Розглянемо механізм появи наноструктурованого елемента. Очевидно, що є два способи його одержання.

1) Зібрати його з більш дрібних складових, наприклад, атомів або молекул. І в цьому випадку стає важливим процес самоорганізації як цілеспрямований процес, при якому створюється, відтворюється або удосконалюється організація складної динамічної системи. Термін «самоорганізована

система» був введений англійським кібернетиком У. Р. Ешбі (W. R. Ashby) у 1947 році.

2) Здрібнити більший монолітний матеріал до наномасштабного розміру.

Таким чином, існують два шляхи формування наноструктур. Перший з них – збирання окремих атомів у більші утворення, одержав назву «знизу-нагору». Цей механізм реалізується у процесах, пов'язаних із зародженням і зростанням нової фази. Теоретично потенційна можливість формування наноелементів «знизу» є у будь-яких матеріалів. Це пов'язано з тим, що вони у процесі різних перетворень проходять стадію утворення і зростання зародків, які являють собою наноеlementи. Структурні перетворення мають місце при кристалізації, перекристалізації, рекристалізації, загартуванні, старінні матеріалу, його конденсації з газового середовища і т. п. Ці процеси можуть бути покладені в основу розробки способів і технологій одержання наноелементів. Іншою необхідною умовою формування наноструктурованого матеріалу є забезпечення високої швидкості утворення зародків і вповільнення їх зростання. При виборі ефективної технології можна керуватися тим, що наноеlementи однакового розміру або складені з однакової кількості атомів можуть бути отримані різними способами. Це, наприклад, методи випаровування – конденсації хімічного осадження, окисно-відновні процеси.

Видно, що хоча способи одержання наноструктурних матеріалів «знизу-нагору» досить різноманітні, однак у випадку створення наноструктурованих об'єктів вони засновані на механізмі інтенсивної дисипації енергії, узагальненої в трьох стадіях формування. У першій стадії іде процес зародкотворення, який через відсутність відповідних термодинамічних умов не переходить у повномасштабну кристалізацію. Друга стадія являє собою формування навколо нанокристалічних зародків аморфних кластерів, що поєднуються потім у залишкову мезофазу (третя стадія) з утворенням макроскопічної дисипативної наноструктури.

Використання нових методів і підходів для опису нелінійних процесів, характерних для дисипативних станів наносистем, дозволило зробити важливий крок у напрямі розуміння особливостей властивих наноструктурному стану і можливості керування властивостями «in situ» на першій стадії зародкотворення. Виявилось, що на відміну від лінійних систем, де результатом спільної дії різних факторів є проста суперпозиція результатів кожного з них окремо, у нелінійних системах навіть відносно невеликий зовнішній вплив може спричинити до дуже сильних ефектів. Застосування таких впливів у відкритих наносистемах є основою для здійснення технологічного прориву при створенні матеріалів з унікальними функціональними властивостями.

Інший шлях – руйнування великих частинок і зерен на більш дрібні структурні складові – називається «зверху-донизу». Він має місце при руйнуванні вже існуючої структури на більш дрібні елементи і реалізується

ся у процесах механічного здрібнювання, інтенсивної пластичної деформації, у методі високодозних опроміненень тощо.

Здрібненням є зменшення початкового розміру частинок матеріалу шляхом руйнування їх під дією зовнішніх зусиль, що долають внутрішні сили зчеплення.

Механічний вплив на матеріал при здрібнюванні, як правило, здійснюється імпульсно та локально. Інакше кажучи, виникнення поля напружень відбувається у момент зіткнення і у короткий час після нього.

Існує кілька шляхів релаксації поля напружень: виділення тепла, створення нової поверхні, утворення різних дефектів у кристалах. Основний механізм релаксації залежить від властивостей речовини, умов навантаження (підведеної енергії, співвідношення між тиском і зрушенням), а також розмірів і форми частинок. Зі збільшенням потужності та часу впливу відбувається поступовий перехід від релаксації шляхом виділення тепла до зняття напружень шляхом пластичної деформації, руйнуванням і диспергуванням матеріалу.

Щоб відбулося здрібнювання, на матеріал повинні впливати різні зусилля: роздавлювання, удар, стирання та інше. Якщо напруження в деформованому тілі перевищить деяке граничне значення (границя міцності матеріалу), то відбувається руйнування. Таким чином, у найбільш слабких місцях тіла утворюються дрібні замкнені або поверхневі тріщини. Руйнування, тобто диспергування, відбувається у тому випадку, якщо тріщини настільки збільшуються, що перетинають тверде тіло за всим його перетином.

Формування наноструктур при інтенсивній пластичній деформації носить яскраво виражений стадійний характер. Для першої стадії характерне виникнення комірчастої структури з кутом розорієнтування між комітками $2 - 3^\circ$. При збільшенні ступеня деформації відбувається утворення клубків і сплетень дислокацій, що поступово заповнюють увесь об'єм вихідних зерен.

На другій стадії спостерігається формування перехідної структури з ознаками як комірчастої, так і наноструктури з більшими розорієнтуваннями. Збільшення ступеня деформації приводить до деякого зменшення середнього розміру комірок і до зростання розорієнтувань на їх границях.

На третій стадії відбувається формування однорідної наноструктури. При цьому структура зерен зазнає сильних пружних викривлень, які викликані дальнодіючими напруженнями, що створені границями зерен.

Таким чином, еволюція структури при інтенсивній пластичній деформації пов'язана, насамперед, із трансформацією дислокаційної комірчастої структури в нанорозмірну з великокутовими межами зерен.

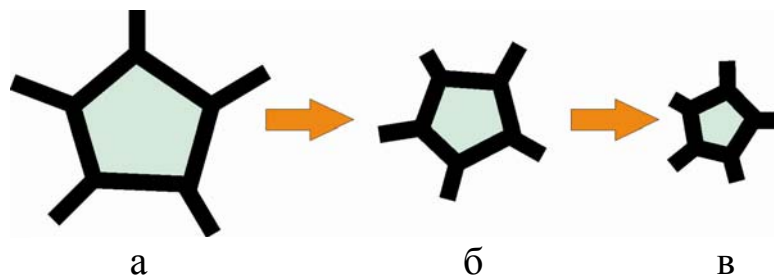


Рис. 1.3. Схема еволюції структури при інтенсивній пластичній деформації (ІПД)

Запропонована модель еволюції мікроструктури при інтенсивній пластичній деформації, яка відображає перехід у процесі інтенсивної пластичної деформації від коміркової структури до зеренної, що характеризується великокутовими межами зерен. На початковій стадії деформації формується комірчаста структура (рис. 1.3а). У процесі ІПД вона трансформується. При цьому стінки комірок стають більш вузькими й упорядкованими (рис. 1.3б). Однак при подальшій деформації щільність дислокацій у стінках стає вище критичної. Це приводить до розвитку повернення, що полягає в анігіляції дислокацій протилежного знака. У результаті в стінках комірок залишаються надлишкові дислокації двох знаків (рис. 1.3в), які відіграють різну роль. Збільшення розорієнтувань і перетворення комірок у зерна відбувається завдяки дислокаціям з вектором Бюргерса, перпендикулярним границі.

Той же принцип диспергування реалізується при одержанні наноструктур методом високодозного опромінення сплавів високоенергетичними частинками. У результаті радіаційного впливу відбувається формування дислокаційних петель та їх перебудова у дислокаційні субграниці та границі нанокристалів.

1.3. Класифікація наноматеріалів

До наноматеріалів належать:

- об'ємні наноструктуровані матеріали;
- нанокластери, наночастинки, нанопорошки;
- багат шарові наноплівки, багат шарові наноструктури, багат шарові нанопокриття;
- функціональні («розумні») наноматеріали;
- нанопористі матеріали;
- фулерени та їх похідні нанотрубки;
- біологічні і біосумісні матеріали;
- наноструктуровані рідини: колоїди, гелі, суспензії, полімерні композити;
- нанокомпозити.

Наноматеріали за кількісною ознакою можуть бути поділені на дві групи. У першу групу «наноструктуровані матеріали» входять матеріали, в яких усі морфологічні структурні елементи є нанорозмірними. У другій групі – «нанокомпозити» кількісний вміст наноелементів становить лише деяку частку. У свою чергу, групи поділяються на підгрупи за формою або структурою одного з наноелементів. Наприклад, перша група містить у собі підгрупи: нанокластерні, наношаруваті матеріали і т. п. Друга група – нанокристалічні композити, нановолокнисті композити та інші. Схема класифікації наноматеріалів наведена на рис. 1.4.

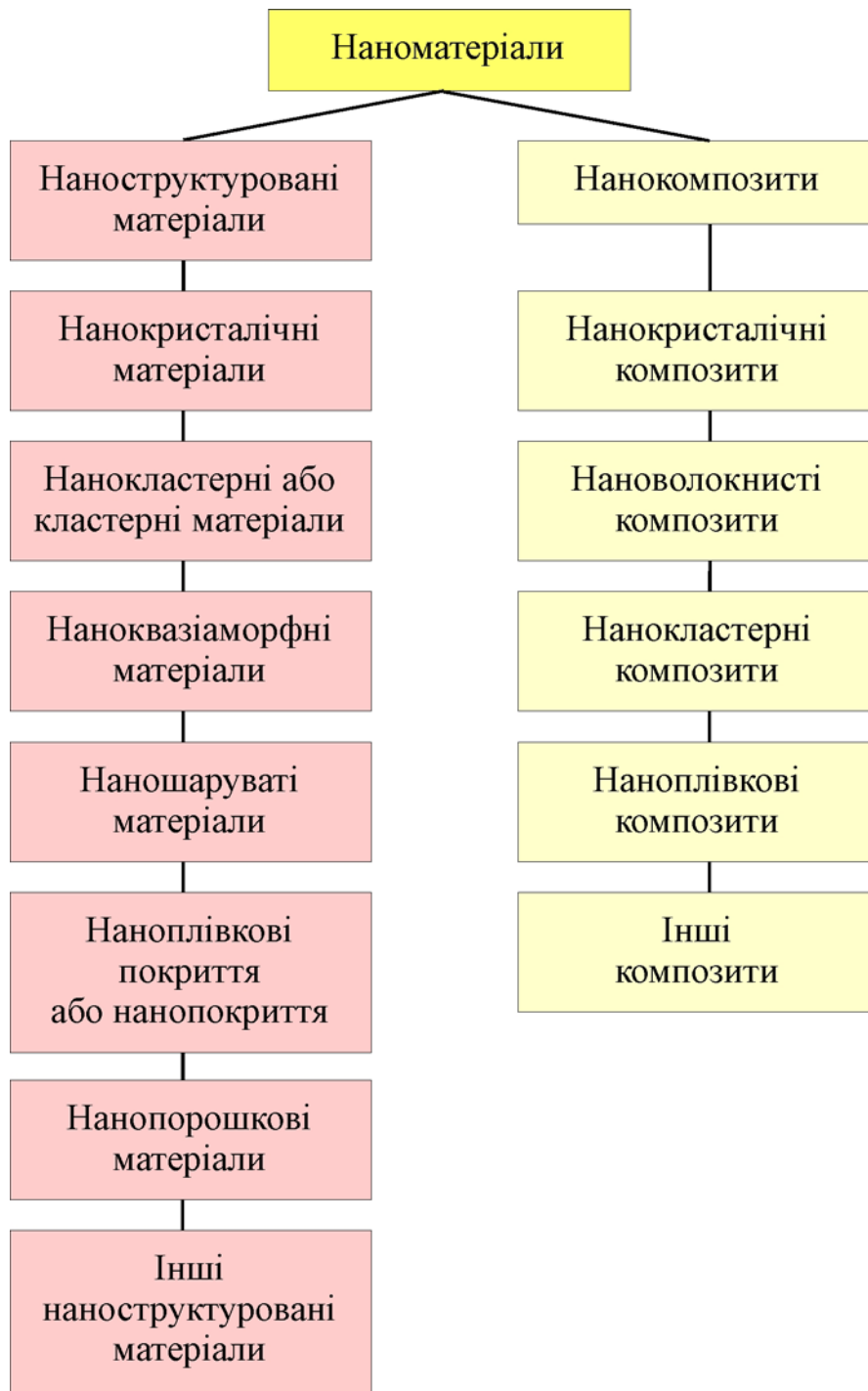


Рис. 1.4. Класифікація наноматеріалів

1.4. Нанокристалічний структурний стан

Нанокристалічний стан відповідає структурі матеріалів з особливими фізико-механічними властивостями. Слід зазначити, що найбільш важливі особливості у характеристиці наносистем викликані не зменшенням розміру частинок, елементів або структур, а у результаті набуття принципово нових якісних властивостей, характерних наномасштабу, або, що переважають у даному масштабі розмірів. У розмірному масштабі наноеlementи перебувають на границі квантового та класичного стану і цей метастабільний і структурно-неоднорідний стан визначає унікальний комплекс їх фізико-хімічних і механічних властивостей. Незвичайність наностану проявляється у змінюванні характеристик і властивостей матеріалів та їх структурних елементів, включаючи вплив на макроскопічні параметри наносистем. На нанорівні відбувається формування таких ще недавно невідомих об'єктів, як квантові дроти та квантові точки, тонкі плівки з унікальними властивостями, надрешітки, вуглецеві нанотрубки, біологічні наноструктури на основі ДНК та інше. Усе це дозволяє суттєво покращити властивості матеріалів і створити обладнання з можливостями, які раніше були недосяжні при використанні традиційних технологій.

Наноструктурні матеріали внаслідок дуже малого розміру структурних елементів містять велику кількість границь, які відіграють визначальну роль у формуванні їх незвичайних фізичних і механічних властивостей. Структурний стан атомів, що становлять міжзеренні або міжфазні границі, відрізняється від структурного розташування атомів не лише у кристалах, але і в аморфних твердих тілах. На схемі будови нанокристалічного матеріалу (рис. 1.5) показана дислокаційно-дисклінаційна структура границі.

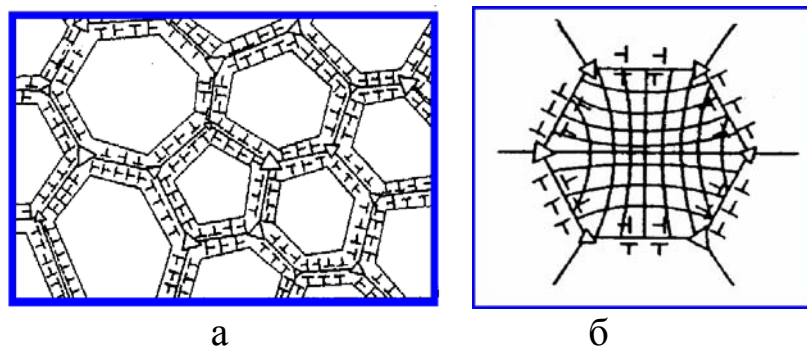


Рис. 1.5. Схематичне зображення: а – наноструктурного матеріалу з середнім розміром зерен 100 нм (трикутники різного розміру й орієнтації позначають дисклінації різної потужності та знаку); б – схема викривлення кристалічної решітки під дією зернограничних дефектів у наноструктурному матеріалі з розміром зерен 10 – 20 нм

Слід зазначити, що для матеріалів, що складаються з атомів більше

ніж одного сорту, велика ймовірність стікання на границі домішкових атомів. У даному випадку рушійною силою міграції домішкових атомів із твердого розчину в об'ємі зерна на його границю є зниження енергії системи. При цьому часто відзначається різке зменшення міжзеренного зчеплення внаслідок заміни частини зв'язків на границях між атомами основного компонента зв'язками між домішковими атомами та між основним компонентом і домішкою.

Таким чином, нанокристалічний матеріал може бути розділений на дві структурні компоненти: кристалічну, що включає атоми, розташовані усередині кристалітів, і міжкристалітну, утворену з усіх атомів, розташованих на границі (рис. 1.6).

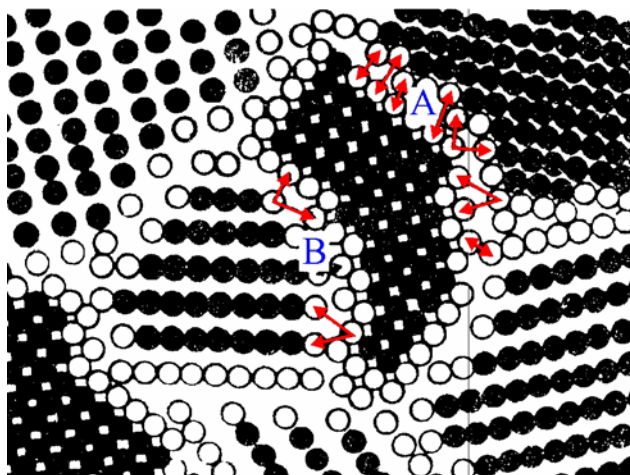


Рис. 1.6. Схематичний перетин нанокристалічного матеріалу, який складається з атомів одного сорту. Різні міжатомні відстані в границях A і B позначені стрілками

1.5. Структура та функціональні особливості міжкристалітної границі в наноматеріалах

Щільність консолідованих наноструктурних матеріалів, отриманих різними методами, становить від 70 до 97 % теоретичної щільності. Нанокристалічний матеріал, який складається з атомів одного сорту, як було описано у попередньому підрозділі, має зазвичай два компоненти, що різняться за структурою: упорядковані зерна розміром 5 – 20 нм і міжкристалітні границі шириною до 1 нм.

Властивості нанокристалічних матеріалів значною мірою визначаються внеском приповерхневого шару. Цей внесок може бути оцінений у наближенні для сферичної форми зерна, яке має діаметр d і товщину границі розділу δ . Тоді доля міжзеренних границь розділу ΔV у загальному об'ємі часток V дорівнює:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6} d^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{d} \quad (1.1)$$

При товщині границі розділу δ , яка дорівнює 3 – 4 атомним моношарам (0,5 – 1,5 нм), і середньому розмірі зерна 10 – 20 нм на поверхневий шар припадає до 50 % усієї речовини. У наноматеріалах з розміром зерна від 100 до 10 нм границі розділу складаються з атомів нанокристалічного матеріалу від 10 до 50 %.

Сильний розвиток поверхні приводить до активної взаємодії нанокристалів із зовнішнім середовищем. Тому дослідження ізольованих нанокристалів і компактованих наноматеріалів слід проводити у захисному середовищі або відповідно до спеціальної технології проводити окисдування поверхні у контрольованих умовах.

Структура границь розділу визначається типом міжатомної взаємодії та взаємною орієнтацією сусідніх кристалітів (рис. 1.7). Різна орієнтація сусідніх кристалітів приводить до зниження щільності матеріалу в границях розділу. Атоми, що належать границям розділу, мають інше найближче оточення, ніж атоми в кристалітах. Так, рентгено- і нейтронографічними дослідженнями нанокристалічного Pd встановлено, що густина речовини границь розділу на 20 – 40 % менше густини звичайного Pd, а координаційне число атома, що належить границі розділу, менше координаційного числа атома у звичайному кристалі.

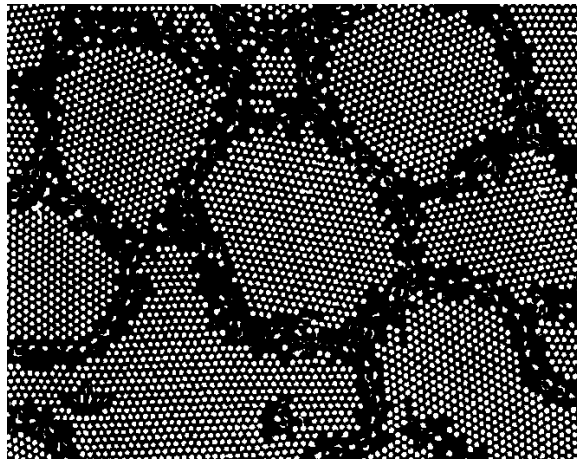


Рис. 1.7. Двовимірна модель атомної структури нанокристалічного матеріалу

Щодо структури міжкристалітної речовини, то Г. Глейтер припустив «газоподібну» структуру границь у наноматеріалах. Це положення ґрунтується на результатах визначення координаційного числа за даними дифузійного розсіювання стосовно *нанокристалічного палладію*, Р. З. Валієв, досліджуючи будову границь у наноматеріалах, отриманих методом інтенсивної пластичної деформації, дійшов висновку про існування нерівно-

важних границь із далекодіючими полями напружень і підвищеною енергією у зв'язку з наявністю високої густини зернограничних дислокацій. Міжкристалітні границі можуть містити також дефекти: окремі вакансії; вакансійні агломерати або нанопори, що утворюються в потрійних стиках кристалітів (τ_1 і τ_2); більші пори на місці відсутніх кристалітів (τ_3) (рис. 1.8). Ці дефекти є структурними елементами границь розділу зі зниженою густиною. Міжкристалітні границі характеризуються певною нерівноважністю і підвищеною енергією внаслідок наявності дислокацій безпосередньо у границях розділу і некомпенсованих дисклінацій у потрійних стиках.

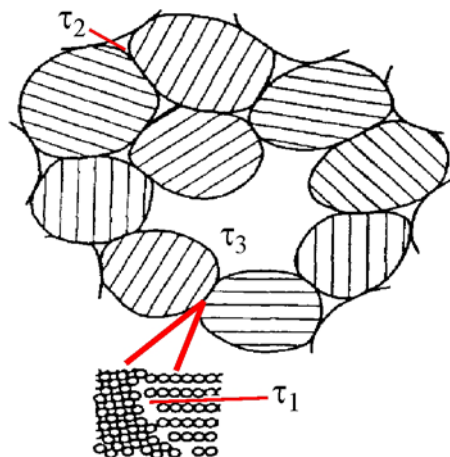


Рис. 1.8. Двовимірна модель нанокристалічного матеріалу з мікроскопічними вільними об'ємами

Далекодійоче поле напружень нерівноважних границь розділу характеризується тензором деформації, компоненти якого усередині зерна пропорційні $r^{-0,5}$ (r – відстань до границі зерна). Поле напружень приводить до виникнення пружних викривлень кристалічної решітки, величина яких максимальна поблизу границь розділу. Особливістю структури субмікрокристалічних матеріалів є наявність довільно розорієнтованих нерівноважних границь зерен і більших пружних напружень уздовж них.

Крім того, потрійні стики ультрадрібних зерен можуть розглядатися як дисклінації. За своєю структурою такі стики є паракристалами, зануреними у середовище з випадковим упакуванням атомів. На рис. 1.9 показана розрахункова залежність об'ємної частки границь зерен і потрійних стиків зерен від розміру зерна d_3 . Співставленням даних, отриманих при дослідженні механічних характеристик зі змінюванням щільності границь і потрійних стиків, при зменшенні розміру зерен доведено, що при характерному розмірі структурних елементів 8 – 10 нм спостерігається екстремум на кривій залежності механічних властивостей від розміру зерен. Наявність цього пов'язане з утворенням об'ємної частки потрійних стиків зерен критичної величини, при досягненні якої матеріал стає нестійким до зсуву і поводить подібно аморфному матеріалу.

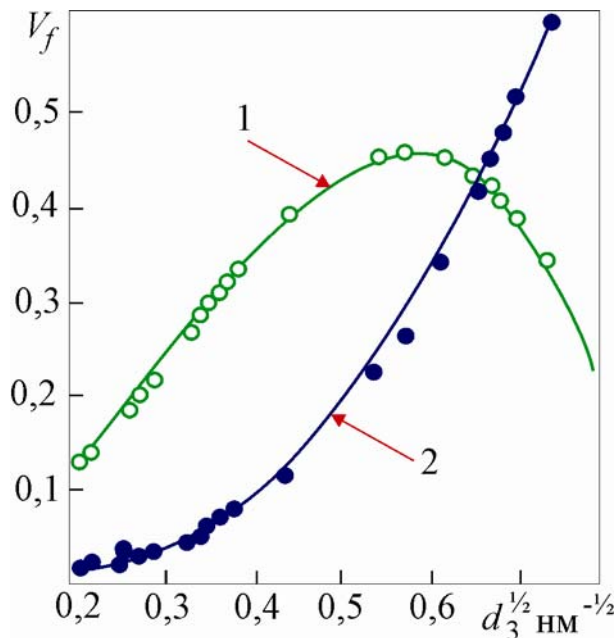


Рис. 1.9. Розрахункова залежність об'ємної частки V_f границь зерен (1) і потрійних стиків (2) від розміру зерна (при розрахунках товщина границь прийнята рівною 1 нм)

Наявність домішок у нанокристалічних металах, сплавах і сполуках, особливо у випадку порошкової технології, накладає відбиток на природу границь розділу. У наноматеріалах на основі карбиду і нітриду кремнію шляхом застосування просвічуючої електронної мікроскопії з високою розподільчою здатністю, енергодисперсійної спектроскопії та спектроскопії характеристичних втрат енергії на міжкристалічних границях виявлені аморфні прошарки товщиною до 1 – 2 нм (для нітридокремнієвої матриці) і до 5 – 25 нм (для міжфазних границь $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$). Різноманітна також будова границь у матеріалах, які формуються методом контрольованої кристалізації із рідкого стану. Для дендритно-комірчастої структури характерні концентраційні сегрегації. У наноматеріалах, отриманих контрольованою кристалізацією з аморфного стану, виявлені також субмікропори, призматичні дислокаційні петлі вакансійної природи, широкий спектр дислокаційних і дисклінаційних структур з різним ступенем протікання релаксаційних процесів (для наноматеріалів *I* типу), а також двійникові та напівкогерентні границі, дислокації невідповідності та інше (для наноматеріалів *III* типу).

Відповідно до існуючих уявлень, є три структурні типи прояву меж зерен. Це, насамперед, великокутова границя (тип 1). Для неї характерна наявність області квазіаморфного стану з властивим йому порядком у розташуванні атомів. На відміну від неї, когерентна межа (тип 2) являє собою кристалічну площину або моноатомну поверхню, яка розділяє сусідні кристаліти і одночасно належить їм обом. Нарешті, існує проміжна або перехідна напівкогерентна границя (тип 3). Вона повинна забезпечувати стру-

ктурний перехід між контактуючими морфологічними елементами в усіх інших випадках, коли не може бути реалізований перший або другий тип границь.

Подібна роль границь зерен спостерігається на прикладі наноматеріалів, що кристалізуються з аморфного стану, де на певних стадіях термічної обробки можна сформувати нанокристали, розділені тонкими аморфними прошарками. Подібні прошарки можна розглядати як «розмиті» границі зерен. Якщо припустити, що окремі нанокристалічні області розміром X роз'єднані в'язкими аморфними прошарками товщиною Δ (рис. 1.10) і деформація подібної аморфно-нанокристалічної системи буде проходити по аморфним прошаркам (свого роду зернограничне проковзування, механізм якого пов'язаний з поширенням зони пластичного зсуву в розупорядкованих міжкристалітних областях), то значення границі текучості такого наноматеріалу за умови, що $\Delta < X$ і $X = N^{1/3}L$ (N – середнє число нанокристалів розміром L в одному полікристалічному блоці), можна представити у вигляді

$$\sigma_T = \frac{\sigma_0}{2} \left(1 + \frac{2X}{3\Delta} \right). \quad (1.2)$$

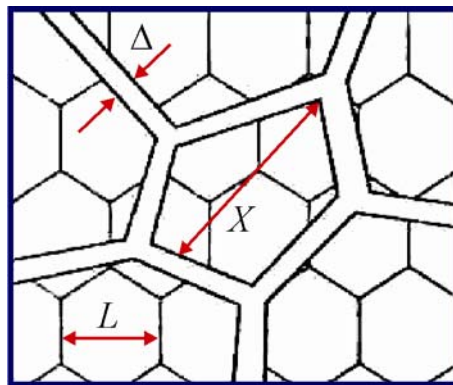


Рис. 1.10. Структурна модель наноматеріалу з аморфними міжкристалітними прошарками

Такий наноматеріал буде пластично деформуватися без зміцнення до деформації порядку $\epsilon_c = \Delta/X$. Границя текучості для цього матеріалу лінійно зростає зі зростанням середнього розміру нанокристалів і зі зменшенням товщини аморфних міжзеренних прошарків, що суперечить залежності Хола-Петча.

Таким чином, процес пластичного деформування наноматеріалу, незалежно від методу його одержання, завжди починається з зернограничного мікропроковзування. Цей процес здійснюється подібно процесу зсувної деформації в аморфному стані, оскільки структура границь зерен опису-

ється повністю або частково за допомогою моделі аморфного стану. Утрудненість процесу мікропроковзування приводить до крихкості наноматеріалів. Через складності реалізації прямих вимірювань для аналізу міжзеренних границь використовується моделювання методом молекулярної динаміки. Для модельного розрахунку використовуються нанокристали міді, що представляють собою рівновісні, вільні від дислокацій, кристаліти розміром від 3,3 до 6,6 нм, розділені вузькими прямими границями зерен. Початкова і кінцева (після одноосової деформації на 10 %) конфігурація атомів представлена на рис. 1.11. Після деформування спостерігається суттєве розширення границь зерен, що свідчить про помітний внесок зернограничних областей у процес пластичної текучості. Комп'ютерні розрахунки показали, що 30 – 50 % усіх атомів перебуває в границях зерен, і наноматеріали після деформації являють собою двофазну систему, що складається з рівних кількостей кристалічної і зернограничної фаз. Крім того, спостерігаються процеси дислокаційного ковзання в зернах з утворенням окремих протяжних смуг дефектів упаковки (показані стрілкою на рис. 1.11б). При переміщенні атомів виникає залежність, зворотна закону Хола-Петча (зменшення напружень пластичного зсуву зі зменшенням розміру частинок), і, відповідно, пластична (необоротна) деформація відбувається при менших напруженнях. Це пов'язане зі збільшенням внеску міжзеренних границь при зменшенні розмірів системи і, як наслідок – легшої деформації матеріалу за рахунок зсуву кристалічних областей уздовж границь зерен (зерногранична дифузія та проковзування, див. рис. 1.5 і рис. 1.7).

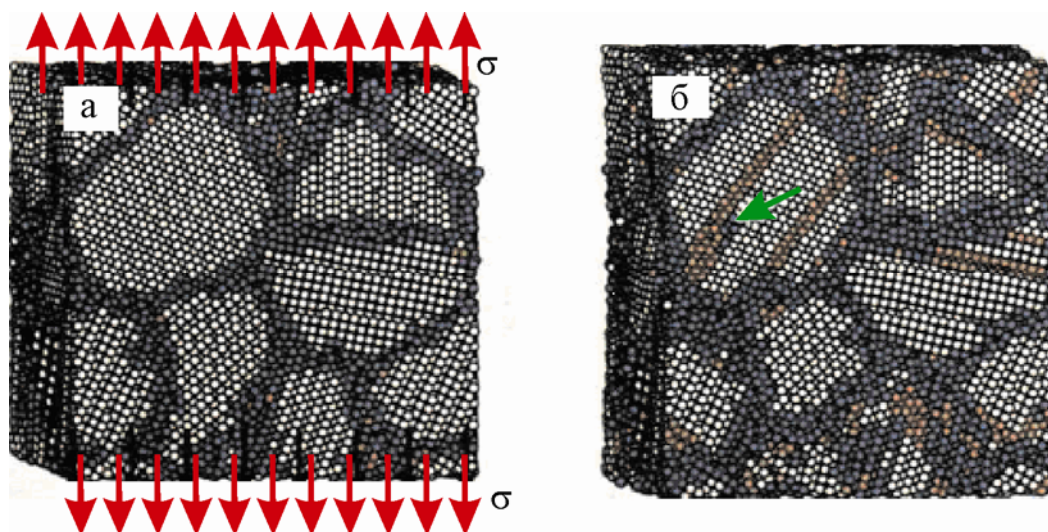


Рис. 1.11. Моделювання розтягування наноструктурної міді методом молекулярної динаміки. Стрілкою зазначений одиничний дефект упаковки деформаційного походження

1.6. Фізичні причини специфіки властивостей наночастинок і наноструктурних матеріалів

До найважливіших причин прояву особливих властивостей наночастинок і наноструктурних матеріалів можна віднести:

1) у нанооб'єктах кількість приповерхневих або зернограничних атомів можливо порівняти з кількістю атомів, які знаходяться в об'ємі. Властивості атомів на поверхні відрізняються від властивостей атомів усередині об'єму речовини, внаслідок чого (у міру зростання розміру частинок) змінюється найважливіше в даних умовах співвідношення (поверхня/об'єм). Так, застосувавши співвідношення 1.1 при ширині приграничного шару 1 нм і розмірі кристалітів 1000, 100 і 10 нм, частка поверхневих атомів зростає від 0,3 % до 3 % і 30 %, відповідно. Змінювання цього співвідношення приводить до переходу від нормального об'ємного стану до незвичайних геометричних станів з новими властивостями. Крім того, симетрія розташування атомів у приповерхневих шарах може бути змінена в результаті релаксації (змінювання міжплощинних відстаней) і реконструкції поверхні. У результаті поверхневі шари атомів можуть утворювати на поверхні (або в міжкристалітному проміжку) метастабільні псевдофази;

2) особливості будови приповерхневих (приграничних) областей породжують специфічні умови для зародження нових фаз і фазових переходів, утворення точкових дефектів, дислокаційних петель, двійників та інше;

3) для нанооб'єктів сили зображення лінійного і поверхневого натягу проявляються набагато сильніше, ніж для макрооб'єктів, тому що при віддаленні від поверхні в об'ємі твердого тіла ці сили значно слабшають (сили зображення отримали свою назву за методом розрахунків електричних полів). Дія зазначених сил приводить до очищення об'єму нанооб'єкта від дефектів кристалічної структури. Тому нанооб'єкт має досконалішу кристалічну структуру, ніж макрооб'єкт;

4) у нанооб'єктах велике значення набувають розмірні ефекти, обумовлені розсіюванням, рекомбінацією і відбиттям на границях об'єктів (йдеться про рух мікрочастинок). За умов зниження розмірності нанооб'єкта ступінь дискретизації енергетичного спектра електронів наростає. Для квантової точки (об'єкта, що складається з декількох атомів, які мають кристалічне огранювання) електрони отримують спектр дозволених енергій, практично аналогічний окремому атому. Тому розмірні ефекти в наноматеріалах можуть мати квантовий характер, коли, наприклад, розмір зерна (або розмір області локалізації вільних носіїв) стає порівнянним із довжиною хвилі де Бройля λ_b ($\lambda_b = h/\sqrt{2m^*E}$, де h – постійна Планка, m^* – ефективна маса електрона, E – енергія носіїв). З урахуванням відомих значень m^* і E квантові розмірні ефекти для металевих наноматеріалів мо-

жуть проявлятися у властивостях, пов'язаних, наприклад, із провідністю, лише при розмірі кристалітів менш ~ 1 нм; для напівпровідників (зокрема, вузькозонних сполук типу InSb) і напівметалів (Bi) величина λ_b значно більше (близько 100 нм);

5) схильність ансамблів наночастинок і наноструктурних утворень до самоорганізації й самоскладання, що обумовлене їх високими рухливістю і міжмолекулярною взаємодією, причому роль останньої неухильно зростає зі зменшенням розмірів.

Таким чином, фактори, що визначають унікальні функціональні властивості, можуть бути узагальнені у вигляді наочної схеми (рис. 1.12).



Рис. 1.12. Фактори, що визначають функціональні властивості наноструктурованих матеріалів

У табл. 1.1 наведена низка параметрів практичного застосування специфічних властивостей, що проявляються на нанорівні.

Таблиця 1.1

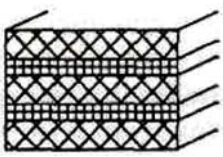
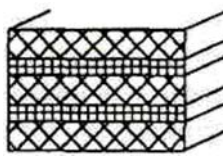
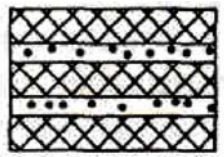
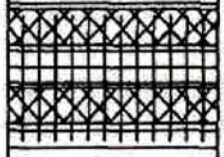
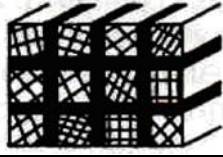
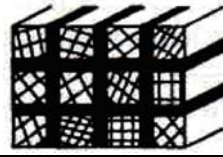
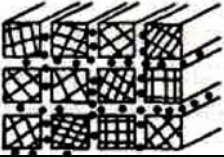
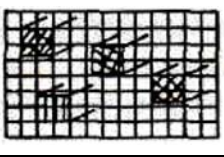
Деякі приклади практичного використання специфічних властивостей, що проявляються на нанорівні

Нанорозмірні ефекти	Практичні додатки
Велике відношення поверхні до об'єму	Каталізатори, сонячні батареї, гальванічні елементи й акумулятори, газові сенсори
Прискорений дифузійний транспорт	Гальванічні елементи й акумулятори, накопичувачі водню
Знижена перколяційна границя	Цілеспрямоване змінювання елект-

	ро- і дифузійної провідності, сенсори
Зменшення ширини забороненої зони в діелектриках і напівпровідниках зі зменшенням характерних розмірів	Оптоелектроніка
Знижені температури плавлення і спікання	Різні термічні технології обробки матеріалів
Збільшення твердості, зниження тертя і зношування h	Тверді та захисні покриття, інструмент, компоненти макро- наномеханіки

1.7. Класифікація нанооб'єктів

У зв'язку з багатофазністю, пористістю та матричною будовою наноматеріалів класифікацію їх структури можна провести досить умовно. З урахуванням хімічного і фазового складу, просторової топології, наноматеріали можна найпростіше представити двома групами – як однофазні та статистично багатофазні – з детальною характеристикою останніх залежно від альтернатив зернограничної морфології (ідентичність та неідентичність, когерентність, некогерентність границь, особливості матричної будови). Класифікацію наноструктури можна проводити згідно з тріадою: шарувата, стовпчаста і з рівновісними включеннями. Особливо слід виділити різновид статистико-матричних композицій, які мають надрешітчасті структури, що спостерігаються, як правило, для плівок (рис. 1.13).

Склад і розподіл			
Однофазний	Багатофазний		
	Статистичний		Матричний
	Ідентичні границі	Неідентичні границі	
			
Пластинаста форма			
			
Стовпчаста форма			

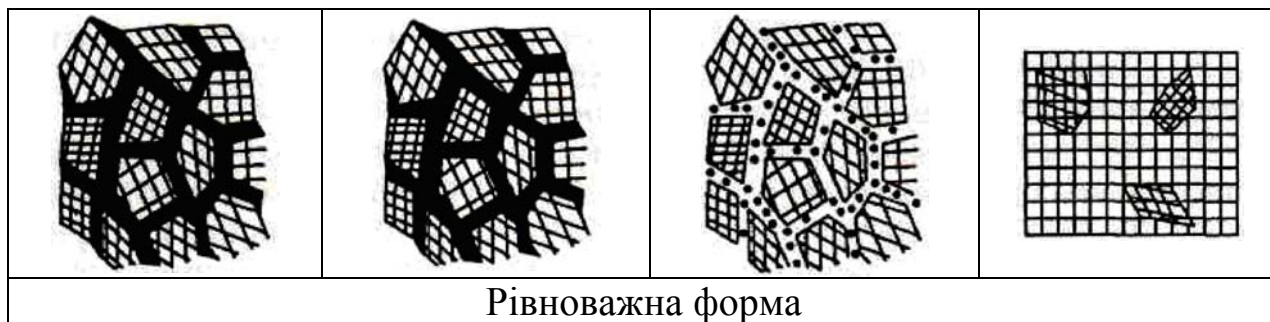


Рис. 1.13. Класифікація наноматеріалів за складом, розподілом та формою структурних складових

З урахуванням різних за хімічним складом і розподілом складових наноматеріалів можна розділити за хімічним складом та розподілом (*однофазні, статистичні багатофазні композиції з ідентичними й неідентичними поверхнями розділу і матричні композиції*) і за категорією форм структури (*шарувата, стовпчаста та яка містить рівновісні включення*). Різноманітність структурних типів значно збільшується за рахунок змішаних варіантів, наявності пористості, полімерних матриць й ін. Найпоширенішими є однофазні й багатофазні матричні й статистичні об'єкти, стовпчасті й багатошарові структури.

1.8. Класифікація нанооб'єктів за їх розмірністю

За аналогією з класифікацією зміцнювачів композиційних матеріалів, нанoelementи можна відповідно до вже класичних уявлень, розділити на три групи: нульвимірні, одновимірні та двовимірні.

За розмірністю нанооб'єктів можливо визначити такі групи (рис. 1.14):

1) до нанооб'єктів з $0-D$ вимірною розмірністю належать ті, у яких усі 3 просторові розміри лежать у нанометровому діапазоні (усі 3 розміри менші за 100 нм).

Цей об'єкт у макроскопічному уявленні є нульвимірним і тому, з погляду електронних властивостей, такі об'єкти називаються квантовими точками. Для квантових точок хвиля де Бройля протяжніша, ніж будь-який просторовий розмір. Квантові точки застосовують при створенні лазерів, в оптоелектроніці, фотоніці, сенсориці та інших;

2) до нанооб'єктів з $1-D$ вимірною розмірністю належать ті об'єкти, які мають нанометрові розміри у двох вимірах, а в третьому – макроскопічний розмір. До них відносять: нанодроти, нановолокна, одностінні та багатостінні нанотрубки, органічні макромолекули, у т. ч. подвійні спіралі ДНК;

3) до нанооб'єктів з $2-D$ вимірною розмірністю належать ті, які мають нанометровий розмір лише в одному вимірі, а у двох інших цей розмір буде макроскопічним.

Наноструктури

Нульвимірні

Вільні кластери



Кластери в матриці



Наночастинки в нанореакторах



Наночастинки в оболонці



Самоорганізовані структури



Неупорядковані частинки в матриці

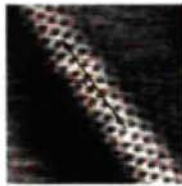


Одновимірні

Нанонитки



Нанотрубки



Нанопояси

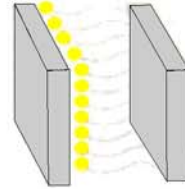


Нанострижні

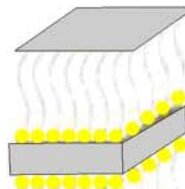


Двовимірні

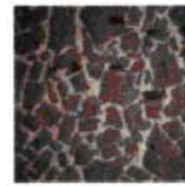
Тонкі плівки
Гетероструктури
Плівки
Ленгмюра-Блоджетта



Шари, які самоскладаються



Нанопластины



Складні тривимірні наноструктури

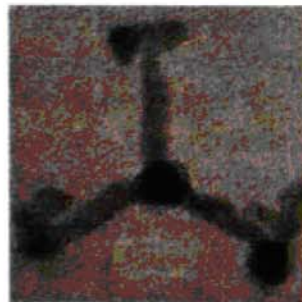


Рис. 1.14. Класифікація нанооб'єктів з урахуванням їх розмірності

До таких об'єктів відносять тонкі приповерхні шари однорідного матеріалу: плівки, покриття, мембрани, багат шарові гетероструктури. Їх квазідвовимірність дає можливість змінити властивості електронного газу, характеристики електронних переходів (р-п переходів) і т. п. Саме 2- D нанооб'єкти дають можливість створити основу для розробки принципово нової елементної бази радіоелектроніки. Це буде вже наноелектроніка, нанооптика і т. д.

У наш час 2- D нанооб'єкти найчастіше служать як всілякі зносостійкі покриття, антидифузійні, антикорозійні і т. п. Велике значення вони мають для створення різного роду мембран у молекулярних фільтрах, сорбентах тощо.

З погляду електронно-оптичних властивостей, низькорозмірні системи ($D < 3$) можуть сильно відрізнятися від об'ємних макроскопічних внаслідок змінювання умов квантування хвильової функції електронів.

Крім об'єктів із цілим значенням D існують об'єкти, які мають дробову розмірність, або фрактальну. Величина D для цих об'єктів займає проміжне значення між цілими числами. Фрактальна геометрія здатна додати специфічні властивості нанооб'єктам.

1.9. Кластери

Близькі до сферичних наночастинки з розмірами менше 10 нм, як правило, називають кластерами. Кластери – агрегати з атомів або молекул (або інших частинок), число яких може змінюватися в широких границях: від 4 – 5 і 100 – 200 (малі кластери) до декількох десятків тисяч (великі кластери) або сотень тисяч і більше, наприклад 10^6 (гігантські кластери). Число атомів (або молекул) у кластері визначає його стан, форму і властивості. Склад і структура кластерів регламентовані не так строго, як у випадку молекул. Однак вони виявляються більш впорядкованими, ніж агломерати.

Число атомів, які складають кластер, швидко зростає зі збільшенням його діаметра, як показано на рис. 1.15 для кластерів натрію. При діаметрі в 1 нм кластер складається лише з 13 атомів, а при 100 нм – уже близько 10^7 атомів. Як правило, кластери мають симетричну структуру, але їх симетрія суттєво відрізняється від тієї, якою користуються при описі кристалічних форм об'ємної речовини. Зі зростанням кількості атомів кластер змінює свою форму, а після деякого критичного числа атомів (тобто розміру) у ньому, починають енергетично переважати ті закономірності, які характерні для об'ємного (блокового) стану сукупності атомів даної речовини (рис. 1.16).

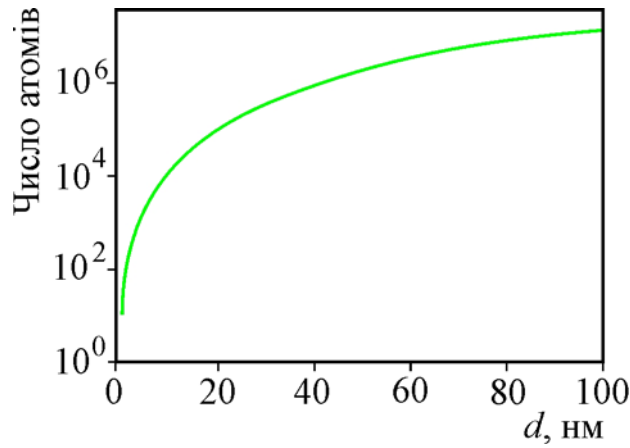


Рис. 1.15. Число атомів натрію у сферичному кластері діаметром d

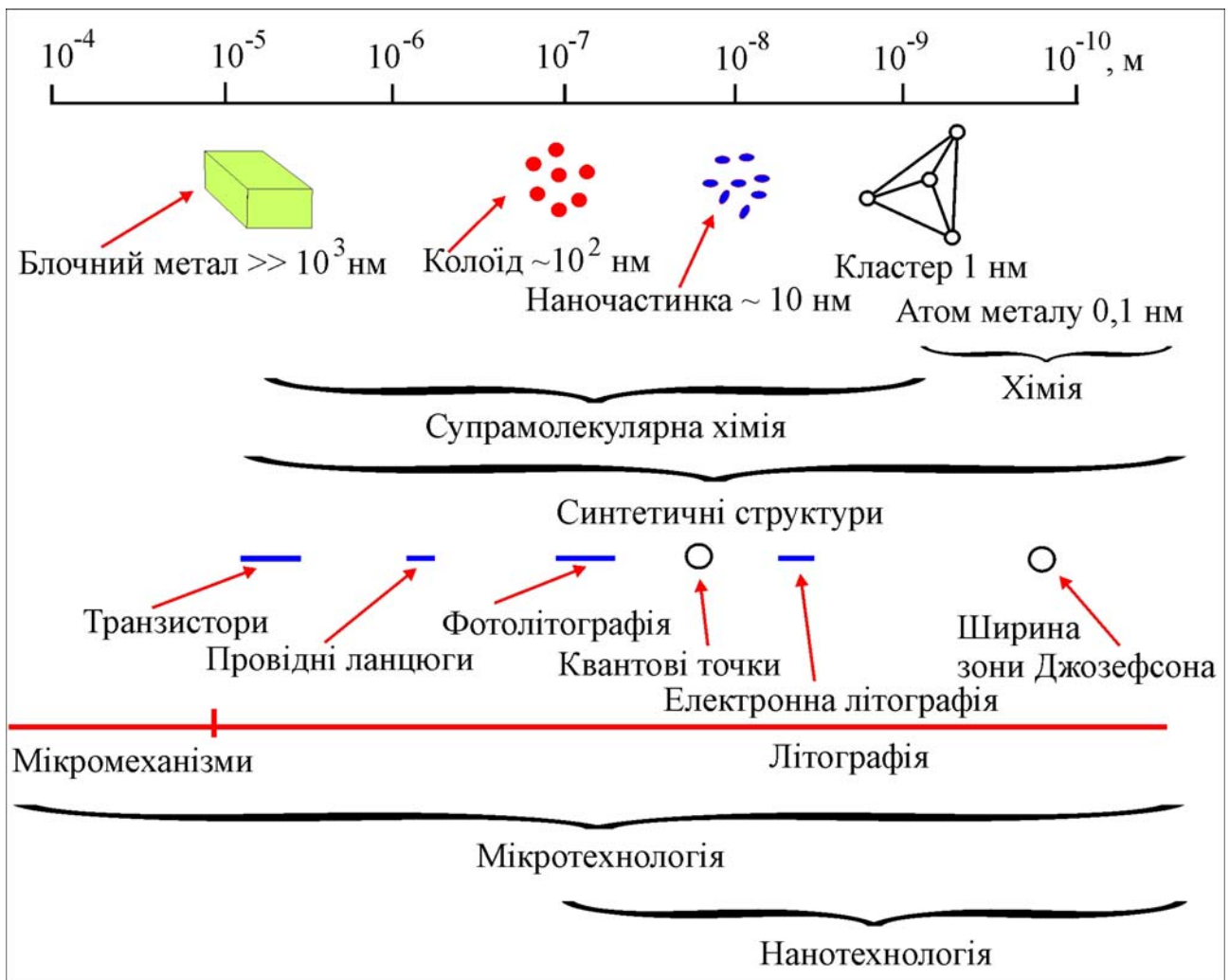


Рис. 1.16. Схема перетворення одиночного атома у блоки

Кластери являють собою атомні агрегати або молекулярні ансамблі, здатні до самоорганізації: висока реакційна здатність змушує їх брати участь у процесах самоскладання. Утворення, яке формується, має пухку гіллясту будову, характеризується фрактальною (дробовою) розмірністю. Утворення таких структур спостерігається, наприклад, у тонкоплівкових нанокompозитах. Фрактальні структури є важливими об'єктами для розви-

тку уявлень про перколяційні структури, що виникають у тих випадках, коли ізольовані маленькі та середні кластери поєднуються у великий кластер.

Інтерес, що проявляється до кластерних матеріалів, обумовив інтенсивний розвиток досліджень як з метою розширення уявлень про природу кластерного стану речовини, так і у зв'язку з необхідністю пояснення незвичайних фізико-хімічних властивостей різних утворень кластерного типу. Властивості нового класу об'єктів – скла, кераміки і низки сполук на основі перехідних металів – значною мірою залежать від симетрії та взаємного поєднання угруповань атомів (кластерів), які формують їх каркаси. Особливе місце при цьому займає вивчення електронної та атомної будови даного класу матеріалів. Вивчення властивостей кластерів викликає значний інтерес, тому що подібні утворення характеризуються властивостями, що знаходяться між властивостями молекул і кристалічних тіл, що робить їх привабливими для застосування у різних областях техніки. Кластери являють собою фрагменти окремих елементів кристалічної структури із частково зміненими структурними параметрами. Для кластерів у більшості сполук (які складаються з менш ніж 300 атомів) усі зв'язки між атомами на всіх рівнях самоорганізації системи залишаються нерозрізненими, що приводить до формування тривимірних структур каркасного типу з рівними (або приблизно рівними) довжинами міжатомних зв'язків. Енергія утворення кластера залежно від числа атомів змінюється немонотонно і має добре виражені максимуми, які зі зростанням тиску або при зниженні температури відповідають меншому числу частинок у кластері.

Матеріали кластерного типу можуть бути отримані у вигляді масивних виробів складної форми, ниток, стрічок, різного роду покриттів, підкладинок, оптичних елементів, фільтрів, мембран і т. п.

Залежно від способу одержання кластери можна розділити на шість груп: *молекулярні, газофазні, колоїдні, твердотільні, матричні та плівкові*. Ізольовані нанокластери одержують у результаті хімічних реакцій (молекулярні кластери) шляхом лазерного випаровування (газофазні кластери) або шляхом матричної ізоляції (при твердотільному і колоїдному синтезах). Наносистеми утворюються в основному в результаті твердотільного і колоїдного синтезів.

Молекулярні кластери металів – це багатоядерні комплексні сполуки, в основі молекулярної структури яких лежить оточений лігандами остов (комірка) з атомів металів, безпосередньо пов'язаних між собою. Довжини зв'язків метал-метал у кластері зазвичай коротші, ніж у масивному металі.

Безлігандні кластери металів або оксидів металів одержують, наприклад, шляхом лазерного випаровування металів із підкладинки. Кластери, що утворюються у процесі випаровування, містять від десятків до сотень атомів. Їх фіксують в уловлювачах або на підкладинках. Застосування під-

кладинки необхідно, оскільки наночастинки дуже активні та при зіткненні злипаються, а підкладинка відіграє роль стабілізатора. Синтез великих нанокластерів (≥ 100 нм) здійснюють шляхом розігрівання і випаровування металів у високочастотному електромагнітному полі у вакуумі або інертному газі з наступним осадженням кластерів на підкладинці або фільтрі. Газофазні кластери металів одержують також кріохімічним методом. Метод випаровування-конденсації дозволяє одержувати найбільш чисті металеві частинки. Однак при цьому методі важко управляти розмірами утворених металокластерів. Розміри отриманих таким шляхом кластерів мають широкий діапазон.

Для синтезу монодисперсних *колоїдних кластерів і наносистем*, як правило, застосовують золь-гель-технологію. Для одержання золів застосовують диспергаційні та конденсаційні методи. Так, при гідролізі солей металів або алкоксидів металів утворюються золі оксидів і гідроксидів металів, які характеризуються більшим надлишком енергії. Завдяки надлишковій енергії у таких системах відбувається агрегування золів, що супроводжується утворенням гелю. У результаті утворюються наноструктури з розміром до 100 нм.

Тверdotільні кластери формуються у результаті різноманітних перетворень твердої фази: при хімічних реакціях у твердій фазі, у процесі переходу з аморфної фази в кристалічну, при механо-хімічних перетвореннях і т. п. Багато хімічних реакцій у твердому тілі, наприклад, реакції термічного розкладання солей і комплексів металів супроводжуються утворенням зародків металів або оксидів металів і наступним їх зростанням при спіканні. Розмір утворених нанокластерів змінюється від одного до сотень нанометрів.

Для одержання нанокластерів з аморфних сплавів використовують кристалізацію. Умови кристалізації підтримуються такими, щоб створити якнайбільше центрів кристалізації, при цьому швидкість зростання нанокластерів повинна бути незначною.

Тверdotільні нанокластери одержують і в результаті фотохімічних реакцій. У цих реакціях відбувається спочатку утворення зародків, а потім їх укрупнення, що супроводжується утворенням нанокластерів.

Крім хімічних реакцій у твердому тілі для одержання тверdotільних кластерів використовують механо-хімічні перетворення. Так, при механічному здрібнюванні масивного твердого тіла можна одержати нанокластери, розмір яких не перевищує кількох нанометрів. При цьому за рахунок активації знову створюваної поверхні можуть виникати нові нанокластерні сполуки, відмінні від первісних. Ще один спосіб одержання тверdotільних нанокластерів полягає в наноструктуруванні матеріалу під дією тиску з зсувом.

Матричні кластери. Нанокластери, отримані з використанням матриць, відрізняються від кластерів, що утворюються, наприклад, у твердо-

тільних хімічних реакціях: вони можуть бути ізольовані один від одного матрицею. Тому нагрівання всієї наносистеми не приводить до збільшення розміру кластера за рахунок спікання. Оригінальність даного підходу полягає у можливості обмеження дисперсії нанокластерів за розмірами і спрямованого змінювання міжкластерних взаємодій. Так, для одержання газофазних кластерів металів застосовують метод мікрокапсулювання нанокластерів в інертних газах при низькій температурі.

Кластери і кластерні системи одержують у результаті проведення хімічних реакцій у розчині з наступним осадженням сполук, що утворюються у порах твердих речовин. Нанокластери і наносистеми утворюються також при просочуванні пористих матриць розчинами і проведенні хімічних реакцій у порі, як у мікро- або нанореакторі. Таким шляхом синтезують, наприклад, кластери металів і оксидів металів у цеолітах, при цьому розмір кластера визначається розміром комірок цеолітів (1 – 2 нм). У цьому випадку алюмосилікати сприяють формуванню організованих кластерних структур. Широкі можливості для варіювання розміру і складу кластерів відкриваються при використанні неорганічних і органічних сорбентів (наприклад, силікагелів і алюмогелів, іонообмінних смол і полісорбів). При цьому змінювання розмірів кластерів і їх організації відбувається як за рахунок змінювання розміру пор, так і за рахунок варіювання гідрофільністю (або гідрофобністю) поверхні, концентрації вихідних компонентів, температури і т. п.

Наноплівки. Для нанокластерів, що утворюються у наноплівках, характерний інший механізм зародження і зростання, відмінний від механізму утворення твердотільних кластерів, оскільки їх синтез пов'язаний із формуванням двовимірних структур.

1.10. Зародження та зростання кластерів

Зародження і зростання кластера – це найчастіше процес агрегування, обмеженого дифузиею (так звана дифузійна сегрегація). При цьому хаос у кластері – наслідок випадкової статистики («шуму») агрегування, частинок, які дифундують на спочатку гладку поверхню підкладки. Не відзначаючись строго визначеною геометричною структурою, кластер на початку зростання може поводитися як рідина. Перехід до кластерного кристалу (фазовий перехід) регламентується числом атомів у кластері, що виходить за границі деякого значення, обумовленого сортом кластера. При цьому настає різка зміна способу агрегування атомів. У процесі агрегування визначається значна питома вага поверхневих атомів (молекул) у кластері, частка яких може становити половину і більше від загального числа залежно від сорту кластера. Це означає, що щільність клас-

тера зменшується від поверхні усередину, а також зі збільшенням радіуса і розмірності.

Розмірами кластерів можна управляти у процесі їх синтезу, наприклад, за рахунок змінювання температури або часу зростання.

Наявність певної періодичності у залежності характеристик кластерів від числа утворюючих їх атомів є підставою для спроб створення електронної та геометричної таблиці кластерів за аналогією з Періодичною системою елементів Д. І. Менделєєва.

Поведінка кластерів описується квантово-механічними процесами в термінах квантових ям, глибина і крутість яких співвідносяться з твердим або рідким станом кластера – з його мірою жорсткості. Глибокі стани з високими значеннями енергії відповідають твердим кластерам. Дрібні енергетичні стани типові для рідких кластерів, що не мають певної геометричної форми, внаслідок чого вони легко перебудовуються.

На рис. 1.17 показаний взаємозв'язок вільної енергії кластерів з їх мірою жорсткості для різних температур. При низьких температурах T_1 мінімум вільної енергії мають лише тверді кластери, при високих T_2 – лише рідкі. Для проміжних температур T_3 мінімум вільної енергії може відповідати як твердому, так і рідкому стану. Якщо обидва стани кластера розділені порівняно високим енергетичним бар'єром, то обидві фази в певному температурному діапазоні можуть існувати одночасно. Тому температури плавлення та кристалізації кластерного матеріалу в принципі різні.

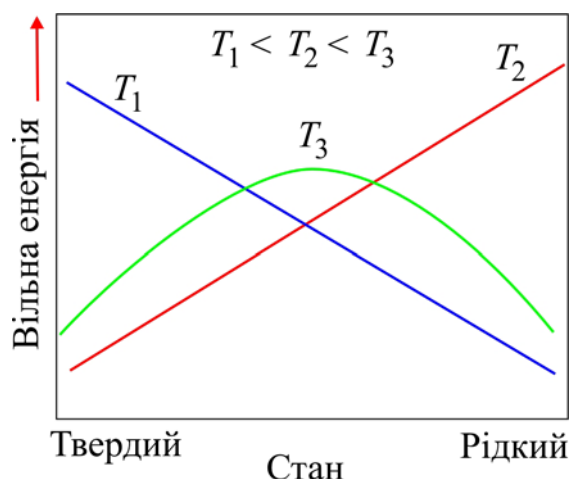


Рис. 1.17. Можливі змінювання вільної енергії кластера залежно від температури і міри жорсткості

Інтервал температур ΔT , у границях якого існують обидві фази, для кластерів, які складаються з 10 – 20 атомів, дорівнює декільком градусам. У гігантських кластерів із числом атомів порядку 10^6 інтервал температур $\Delta T = 10^{-3}$ К. Малі кластери вже при температурах 20 – 30 К поведуться як рідини, більші – як тверді тіла. У кластерів проміжних розмірів у цьому інтервалі температур співіснують обидві фази: тверда і рідка. Кластери

можуть мати кілька стабільних форм, що характеризуються різною стійкістю, аналогічно поліморфізму, наприклад, у вигляді 55-атомного ікосаедра або у вигляді 60-атомного фулерену (бакіболу). Як наслідок такого «кластерного поліморфізму», при конденсації кластерів утворюються тверді тіла, що відрізняються від усіх інших відомих матеріалів.

Кластери характеризуються квантово-розмірними ефектами. Це проявляється в тому, що для кластерів, особливо в області низьких температур, питома теплота, магнітна сприйнятливість, провідність та інші фундаментальні характеристики масивного металу зникають. Для кластерів спостерігається немонотонна залежність таких властивостей, як температура плавлення, тиск, необхідний для перебудови атомної структури, іонізаційні потенціали, енергії зв'язку, віднесені до одного атому металу, змінування міжатомних відстаней, оптичних і магнітних властивостей, електронної провідності, електрон-фононних взаємодій від розміру частинок, а, отже, і від числа атомів у них.

При переході від кластерів до нанорозмірної частинки така немонотонність стає не настільки помітною. Внаслідок некомпенсованості зв'язків у атомів, що перебувають у приповерхневих шарах нанорозмірних частинок (які мають сусідів переважно з одного боку), порушується симетрія в розподілі сил, що діють на них. Властивості поверхневих атомів деякою мірою подібні атомним поверхневим властивостям кристалів, обумовленим особливостями розташування на границі розподілу фаз, взаємодії та руху атомів поблизу їх граней: порушенням трансляційної симетрії, меншим числом сусідніх атомів, більш сильними анізотропією та ангармонізмом коливань і т. п. З одного боку, результатом цього є зростаюча здатність до адсорбції, іонного та атомного обміну, контактних взаємодій структурних елементів і т. п., а з іншого – ускладнюється інтерпретація поведінки таких частинок унаслідок неможливості розділення їх об'ємних і поверхневих властивостей. Важливо, що поверхневі атоми вносять суттєвий вклад у термодинамічні характеристики твердих тіл і значною мірою визначають структурні переходи та фізико-механічні властивості.

1.11. Структурні особливості нанокластерного стану матеріалу

Зі зменшенням розмірів кристалічної наночастинки деякі елементи її кристалографічної симетрії втрачаються. Нарешті, при певному критичному розмірі (для металів – близько 1 нм) атомну структуру наночастинки не можна буде віднести до жодної традиційної кристалічної решітки, незважаючи на те, що при більших розмірах наночастинки вона для даної речовини існує.

Дискретність особливо яскраво проявляється в частинках (нанокластерах), які містять скінченну кількість атомів або молекул. До цих систем вже не застосовуються підходи, що розвиваються в континуальних наближеннях (наприклад, у теорії пружності або електродинаміці суцільних середовищ). Разом з тим, малі відстані між атомами і взаємодія між ними сильно (найчастіше кардинально) викривляє їх електронні спектри і позбавляє можливості аналізу ситуації через добре відомі властивості ізольованих атомів.

Однією з найбільш цікавих властивостей металевих кластерів є наявність магнітних властивостей у наночастинок, які містять немагнітні атоми.

Аналогічно металевим, *напівпровідникові кластери* демонструють властивості, відмінні від об'ємних речовин, які містять ті ж атоми. Наприклад, це проявляється відносно оптичних властивостей: при зменшенні розмірів частинок їх спектри поглинання зміщуються у бік зменшення довжин хвиль.

Крім кластерів, які складаються з атомів металів, напівпровідників, можливі також *кластерні структури, які складаються з атомів інертних газів*, наприклад, аргону, криптону, ксенону.

Поверхневі атоми утворюють оболонку кластера. При певному їх числі та розмірі кластера створюється його завершена геометрична форма. Це число атомів називається «магічним». Його конкретне значення співвідноситься з розміром і сортом кластера.

Кластер з магічним числом атомів характеризується високою резистивністю (несприйнятливістю до зовнішніх впливів) і найвищою стабільністю.

Як вище було зазначено, стабільність кластерів може бути обумовлена наявністю певного («магічного числа») атомів. Поява такого «магічного числа» пов'язана з двома факторами:

- з утворенням щільнішого упакування атомів при складанні (геометричний фактор);
- з оптимізацією заповнення електронних оболонок атомів (електронний фактор).

«Магічні числа» атомів, що відповідають стабільним кластерам, називаються геометричними (структурними), оскільки їх одержують при мінімізації об'єму і максимізації щільності кластера із формою, близькою до сферичної, та щільноупакованої структури. Фактором, який визначає енергетичні «магічні числа» кластера, є взаємодія валентних електронів, що складають кластер атомів з усередненим молекулярним потенціалом так, що електрони перебувають на орбітальних рівнях, обумовлених саме цим потенціалом. Таким чином, конфігурації атомних кластерів, у яких такі електрони утворюють заповнені оболонки, є найбільш стійкими, що й визначає походження електронних «магічних чисел». У загальному випадку

відповідні до цих факторів ряди «магічних чисел» не збігаються.

Для пояснення факту найбільшої стійкості кластерів лужних металів з «магічними числами» атомів використовується модель «желе». Суть моделі полягає у тому, що кластер, який містить N атомів, розглядається як дві квазінезалежні підсистеми: система валентних електронів і система позитивних іонів кістяка (усуспільнені валентні електрони рухаються в середньому полі, яке створюється всіма іонами кластера). Розрахунки показали, що магічні числа $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90$ та інші відповідають числам атомів у кластерах, при яких енергія зв'язку кластера зростає в результаті заповнення електронних оболонок: $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^{14}, 2p^6, 1g^{18}, 2d^{10}, 1h^{22}$...

Первісне дослідження кластерів полягало у вимірюванні розподілу кластерів за розмірами (масами). Розподіл кластерів за масами є джерелом інформації про переважну стабільність тієї або іншої структури кластера. Зазвичай такий розподіл характеризується гострими піками, що вказують на підвищену стабільність кластерів, які містять те або інше число атомів або молекул. Числа, які відповідають пікам у розподілі кластерів за розмірами, відповідають «магічним числам». Набір «магічних чисел», що характеризує даний розподіл, дозволяє зробити висновок про структуру кластерів, які характеризуються найбільшою стабільністю, і тим самим простежити за переходом від молекулярного до конденсованого стану речовини.

Існують різні способи визначення магічних чисел. Одні з них засновані на мас-спектрометричному аналізі заряджених кластерів, які утворюються у потоці газу, що виривається із сопла. При цьому заряджені кластери виникають у результаті бомбардування нейтральних кластерів електронним ударом. Інші способи використовують бомбардування поверхні іонами кілоелектронвольтних енергій. Ще один спосіб одержання заряджених кластерів заснований на лазерному опроміненні поверхні твердих тіл. Кожний з зазначених способів виявляється зручним для певних сортів атомів або молекул у кластері. Перший з них в основному використовується для аналізу кластерів, що містять газові атоми або молекули, у другому випадку основу кластерів становлять іонні агломерати, у третьому – атоми металів.

Тому що в атомів інертних газів електронні оболонки заповнені, то характерні для них «магічні числа» визначаються геометричним (структурним) фактором. Кластер з «магічним числом» атомів характеризується високою інертністю (несприйнятливістю) до зовнішніх впливів і найбільшою стабільністю.

Рівняння, що пов'язує «магічне число» N_n із числом заповнених оболонок, має вигляд

$$N_n = (10n^3 + 15n^2 + 11n + 3)/3, \quad (1.3)$$

де N_n – повне число атомів поліедра; n – число координаційних оболонок ($n = 1, 2, 3 \dots$). Число атомів на поверхні $N_{s,n}$ можна визначити за формулою:

$$N_{s,n} = 10(n - 1)^2 + 20(n - 1) + 12. \quad (1.4)$$

Для кожного значення n кластера із ГЦК структурою в табл. 1.3 наведена кількість атомів на поверхні, їх відсоток від усіх атомів у кластері, а також діаметр такого кластера, які визначаються за формулою $(2n + 1)d_c$, де d_c – міжцентрова відстань найближчих сусідів (у кубічному кристалі $d_c = a/2$, де a – постійна решітки).

Таблиця 1.3

Кількість атомів (геометричні магічні числа) для кластерів із гранецентрованою кубічною структурою

Номер оболонки (n)	Діаметр кластера, d_c	Кількість атомів у ГЦК кластері		
		Усього	на поверхні	відносний % поверхневих атомів
1	3	13	12	92,3
2	5	55	42	76,4
3	7	147	92	62,6
4	9	309	162	52,4
5	11	561	252	44,9
6	13	923	362	39,2
7	15	1415	492	34,8
8	17	2057	642	31,2
9	19	2869	812	28,3
10	21	3871	1002	25,9
11	23	5083	1212	23,8

Мінімальне за розміром і щільно упаковане ядро складається з 13 атомів, один з яких є центральним, а інші належать першому зовнішньому шару. Стабільність таких нанокластерів пов'язана, насамперед, з високою стабільністю таких некристалічних структурних одиниць, як пентагональна біпіраміда, ікосаедр, і кристалічних – октаедра та тригональної призми з добудованими гранями. У результаті маємо набір «магічних чисел» $N_n = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869 \dots$, які відповідають найстабільнішим ядрам кластерів. Аналіз відносної стабільності різних структурних модифікацій показав, що ікосаедричні форми повинні бути найстабільнішими для кластерів, які складаються з меншого числа ніж 150 – 300 атомів.

Існуванням енергетично вигідних «магічних чисел» можна пояснити

немонотонну залежність властивостей нанокластерів від їх розмірів. У випадку переходу від кластерів до наночастинок така немонотонність стає непомітною.

Іншою структурою з щільним упакуванням, яке при деяких умовах спостерігається у кластерів інертного газу, є об'ємно-центрована кубічна решітка. Вона будується на основі додекаедра, магічні числа якого визначаються рівнянням:

$$N_n = \frac{n(15n-1)}{2}, \quad (1.5)$$

і утворюють послідовність $N_n = 7, 29, 66, 118, 185, \dots$

При досягненні в ГЦК кластері «магічного числа» 13 атоми в оболонці організуються у формі ікосаедра, п'ятигранника. Ікосаедр, імовірно, – одна з фундаментальних форм кластерних структур, що збільшує ступінь вільності при зростанні кристала.

Ікосаедр має симетрію 5-го порядку, внаслідок чого такий кристал не може мати періодичної трансляційної симетрії, а може мати лише періодичність у будові оболонок. На противагу цьому, октаедричні кластери можуть мати щільне ГЦК-упакування у всьому об'ємі кристала, в якому всі атоми перебувають на однаковій відстані один від одного. При симетрії ГПУ структури цим забезпечується максимальна щільність упакування для сфер (74 %), що перевищує значення для ОЦК-укладання, яке дорівнює 68 %.

У випадку класичного кристалічного упакування атомів гранична щільність (при координації 12) наведена на рис. 1.18. При щільному упакуванні центральний атом (позначений чорним кольором) оточений шістьма атомами в одній площині з ним (світло-сірий колір), трьома атомами зверху (темно-сірий колір) і трьома атомами знизу (окружності). Таким чином 3 – зверху, 3 – знизу, 6 – збоку.

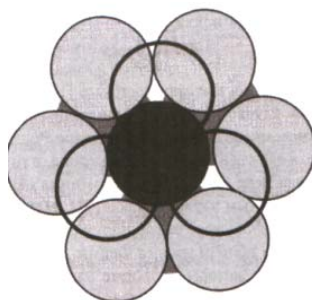


Рис. 1.18. Граничне кристалічне упакування атомів із твердих сфер (при координації 12)

Як відомо, у ГЦК-структурі 12 найближчих атомів утворюють координаційний поліедр, який зветься кубооктаедром (рис. 1.19a). У цій геометричній фігурі не всі відстані рівноцінні. Деформація кубооктаедра в

ікосаедр супроводжується порівняно невеликими переміщеннями атомів: зменшенням відстаней від центру до вершин в 1,052 рази і зломом квадратів граней по діагоналях. Лінія зламу, стаючи ребром ікосаедра (рис. 1.19б), у свою чергу, скорочується в 1,052 рази. Після деформації у кожній вершині утвореного ікосаедра сходяться по п'ять правильних трикутників. Ікосаедр – один з п'яти правильних багатогранників, що існують у природі. Атоми у його вершинах розташовані більш рівномірно, ніж у вершинах кубооктаедра. Щільність упакування в ікосаедрі – 89 %. Тому за геометричними характеристиками структура ікосаедра вигідніша для наноматеріалів.

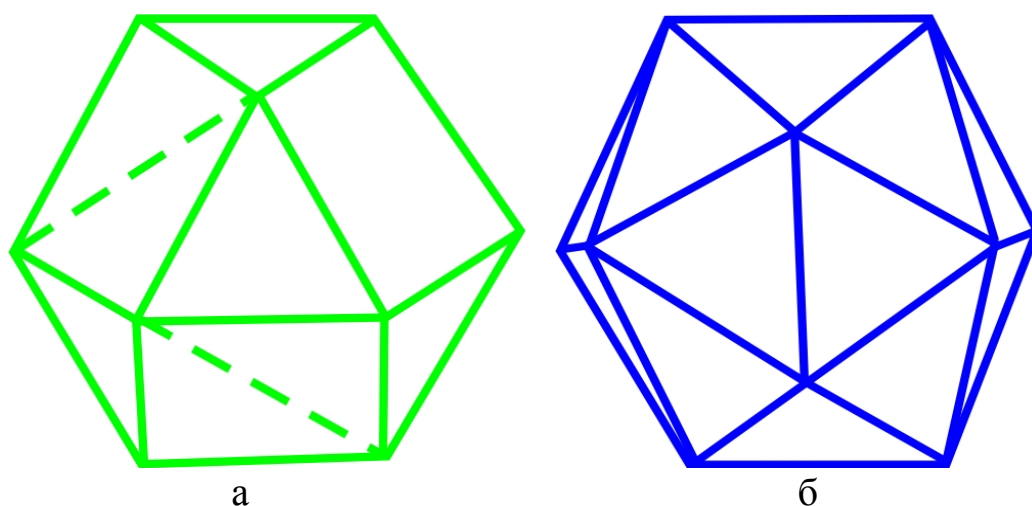


Рис. 1.19. Координаційні поліедри: *а* – кубооктаедр; *б* – ікосаедр

За розрахунками, частинки, які складаються з 150 – 300 атомів, повинні мати будову ікосаедра. І тільки більші утворення змінюють структуру на кубічну. Дійсно, у частинках розміром близько 5 нм експериментально виявлена симетрія п'ятого порядку. Дослідження проведені з наноматеріалами таких сполук як: Al-Cu, Au-Cu, Al-Mn, Mg-Zn, Pd-U-Si і низки інших подвійних і потрійних сплавів. Змінювання симетрії може пояснити зменшення періоду решітки в наносередовищах, оскільки між-атомні відстані в ікосаедрі менші, ніж у ГЦК-структурі в 1,052 рази. Але в переважній більшості випадків досліджувані нанорозмірні матеріали мають традиційну для масивного стану кристалічну структуру.

Наведені вище уявлення одержали розвиток у роботах з математичного моделювання структури. Так, при аналізі ікосаедричного мікрокластера, як можливої структурної одиниці в металевому склі, встановлено, що більш стабільними є 13-атомні ікосаедри. Як теоретично, так і експериментально доведено, що ікосаедричні сукупності з 13, 55, 147, 309 і 561 атомів стійкі в структурах із ГЦК-решіткою (рис. 1.20). Зазвичай це проявляється у випадках, коли взаємодія на малих відстанях відіграє важливішу роль, ніж упорядкування на більших відстанях.

Узагальнені геометричні «магічні числа» для найпоширеніших геометричних структур наводяться у табл. 1.4. Ці числа пов'язані з геометрією багатогранників (поліедрів), сформованих при упакуванні атомів у кристалічну структуру.

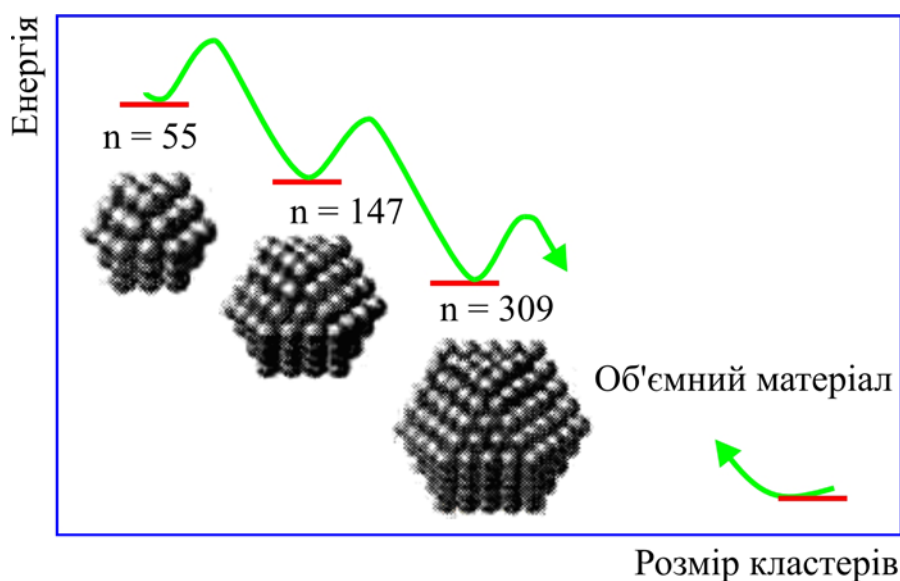


Рис. 1.20. Зменшення вільної енергії зі збільшенням числа атомів у кластері відповідно до «магічних чисел» і зменшення відношення площі до об'єму (S/V)

Таблиця 1.4

Магічні числа для атомних кластерів у вигляді основних геометричних структур

Тип багатогранника	Абревіатура	Магічні числа (поліедра)
Тетраедр	tet	1, 4, 10, 20, 35, 56, 84, 120, 165,...
Октаедр	oct	1, 6, 19, 44, 85, 146, 231, 344,...
Декаедр	dec	1, 7, 23, 54, 105, 181, 287, 428,...
Ікосаедр	ico	1, 13, 55, 147, 309, 561, 923,...
Кубоктаедр із трикутників поверхонь (111)	cuboct	1, 13, 55, 147, 309, 561, 923,...
Усічений декаедр із квадратними бічними поверхнями	trdec	1, 13, 55, 147, 309, 561, 923,...
Ромбічний додекаедр	bcc	1, 15, 65, 175, 369, 671, 1105,...
Кубоктаедр із шестикутних поверхонь (111)	troct	1, 38, 201, 586, 1289, 2406,...
Усічений декаедр Маркса	mtrdec	1, 75, 147,...

1.12. Особливості формування структури у нерівноважних умовах

У створенні нових поколінь функціональних наноматеріалів важливу роль відіграють процеси самоорганізації як на стадії формування зародків, так і при їх подальшій еволюції. Самоорганізація речовини – один із найбільш цікавих і дотепер мало вивчених ефектів. Він лежить в основі нового наукового напрямку – фізика відкритих систем, у межах якого здійснюються дослідження конденсованих середовищ.

Процес самоорганізації – це процес, у результаті якого виникають складніші та упорядкованіші структури. Самоорганізовані структури виникають у відкритих системах, тобто в системах, на яких впливає ззовні перенесення речовини або енергії через їх границі, що є обов'язковою, але не достатньою умовою. Вплив ззовні має бути сильним, закритичним, що породжує перехід у нелінійну область, досить віддалену від рівноваги. Таким чином, процес самоорганізації – це перехід від хаотичного руху і хаотичного стану через наростання флуктуацій до нового порядку. Використання технологій, що забезпечують протікання фізико-хімічних процесів у віддаленні від термодинамічної рівноваги, сприяє структурній самоорганізації. Такий тип самоорганізації має місце при досягненні високих градієнтів температур, напружень і хімічного складу. Практично всім нерівноважним процесам властиві нерівноважні переходи у точках біфуркації, за умови досягнення яких спонтанно змінюються властивості середовища, обумовлені самоорганізацією дисипативних структур. При цьому виникнення просторового або тимчасового порядку аналогічно фазовому переходу, а перехід в упорядкований стан дисипативної системи відбувається у результаті нестійкості попереднього неупорядкованого стану при критичному значенні деякого параметра, що відповідає точці біфуркації. Як математичне поняття, біфуркація описує спонтанний перехід системи в якісно новий стан після досягнення критичних умов. Якщо при кооперативній взаємодії дискретних систем розвиток необоротного процесу веде до утворення в них комплексних структур, то він може бути схарактеризований як самоорганізація. Таким чином, процес упорядкування можна розглядати як прагнення системи знизити ентропію шляхом самоорганізації дисипативних структур при переході хаос – порядок. У цих умовах аномально зростають коефіцієнти дифузії та самодифузії, які підсилюють потоки формотворної речовини, що забезпечують самоорганізацію дисипативних структур.

Дисипативні структури (дисипація – розсіювання енергії) – це високпорядковані утворення, які самоорганізуються у системах, далеких від рівноваги, що характеризуються певною формою і характерними просторово-часовими параметрами. Дисипативні структури відрізняються від рі-

вноважних, тим що їх існування обумовлюється постійним припливом енергії ззовні, тому що самоорганізація в цих системах визначається характером обміну енергією та речовиною з навколишнім середовищем. Основними характеристиками дисипативних структур є їх стійкість до збурювань (час життя), область локалізації та фрактальна розмірність. Дисипативні структури утворюються в результаті флуктуацій, а їх самоорганізація відбувається в результаті експорту ентропії. Динаміка процесу полягає у збільшенні масштабу флуктуації, у результаті чого вони перестають бути малими поправками до середніх значень. Локалізовані раніше у малій частині системи, вони поширюються на всю систему. Величина їх наростає, стираючи відмінність між флуктуацією і середнім значенням параметрів у системі. Відзначимо, що принципи самоорганізації дисипативних структур знайшли, наприклад, свій прояв при надшвидкому загартуванні розплаву в процесі склування. З позицій самоорганізації, температуру склування T_g слід трактувати як точку біфуркації, при досягненні якої в метастабільному розплаві протікає фазовий кінетичний перехід. При цьому, структура речовини стає локально-неоднорідною, підсилюються флуктуації, поведінка системи стає нелінійною, а залежності фізичних величин носять сингулярний характер із критичними показниками, що характеризуються властивостями скейлінгу й універсальності. Навколо T_g зростає роль флуктуацій параметрів структурного порядку. Це визначає самоорганізацію мікрокластерів у вигляді зародків з аномально широкими границями в міжкластерному середовищі.

Спонтанне виникнення періодично впорядкованих структур на поверхні належить до широкого кола явищ самоорганізації у конденсованому середовищі. Критична товщина шару визначається граничними значеннями накопичених у шарі пружних напружень, які залежать від невідповідності постійних решітки між матеріалами зростаючої плівки і підкладинки, що може приводити до утворення зародка на поверхні, яке супроводжується $2D \rightarrow 3D$ переходом. У цьому випадку впорядкування наноструктур дозволяє одержувати включення вузьковіконних напівпровідників у широкозонній матриці й створювати локалізований потенціал для носіїв струму. Періодичні структури з таких включень можуть створювати надрешітки, квантові ями, точки, дроти.

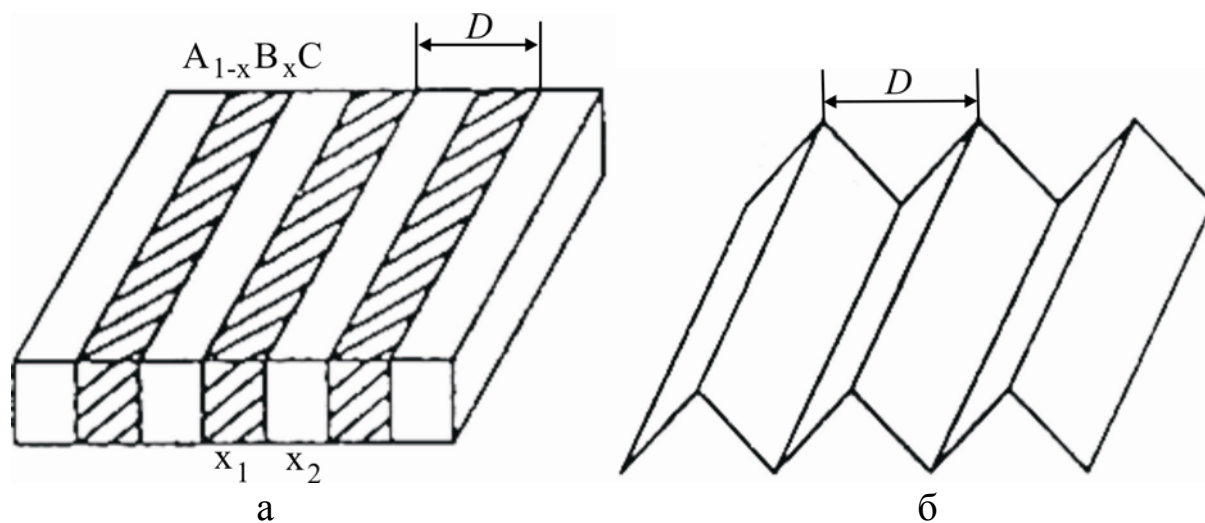
При аналізі фізичних механізмів спонтанного виникнення впорядкування наноструктур прийнято розрізняти дві принципові можливості. Перша – упорядковані наноструктури можуть виникати в замкнених системах. Такі структури є рівноважними й для їх опису використовується класичний термодинамічний підхід. Друга – упорядковані структури можуть виникати у відкритих системах у процесі зростання. Такі структури не є рівноважними й для їх опису використовується кінетичний підхід.

Серед спонтанно впорядкованих наноструктур виділяють (рис. 1.21) чотири типи:

структури з періодичною модуляцією складу в епітаксіальних плівках напівпровідникових твердих розчинів;
 періодично фасетовані поверхні;
 періодичні структури плоских доменів (наприклад, острівці одношарової висоти);
 упорядковані масиви тривимірних когерентно зв'язаних напружених острівців у гетероепітаксіальних розбіжних системах.

Можливість спонтанного виникнення структур з модульованим складом у твердих розчинах пов'язана з нестійкістю однорідного твердого розчину при спінодальному розпаді. Виникнення періодичної фасетованої структури пояснюється з позиції капілярних явищ на поверхні твердих тіл. Періодично фасетовані поверхні дають можливість для прямого одержання впорядкованих масивів квантових ниток у тому випадку, коли зростання матеріалу 2, осадженого на поверхню матеріалу 1, здійснюється в канавках (рис. 1.22). Вибір між можливими режимами зростання визначається змочуваністю між матеріалом 2 і фасетованою підкладкою 1. У випадку повного змочування виникає структура (рис. 1.22а), при незмочуванні – кластери матеріалу, що осаджується, збираються в канавках (рис. 1.25б, в), а у випадку неоднорідного покриття періодичне кластерне фасетування поверхні може обновлятися після досягнення товщини в декілька моношарів, що приводить до виникнення безперервного шару з товщиною модуляцією (рис. 1.25г).

Слід зазначити, що атомарний водень стимулює процеси самоорганізації. Так, при взаємодії атомарного Н з поверхневою фазою Si(100) з (4×12)-Al атоми Н заміщають атоми Al. Атоми Al, що вивільнилися, у результаті процесу самоорганізації утворюють острівці Al нанометрового масштабу. Завдяки орієнтуючій дії підкладки, острівці являють собою ідеальні кристаліти алюмінію, які ограничені площинами (111) і (100) (рис. 1.23).



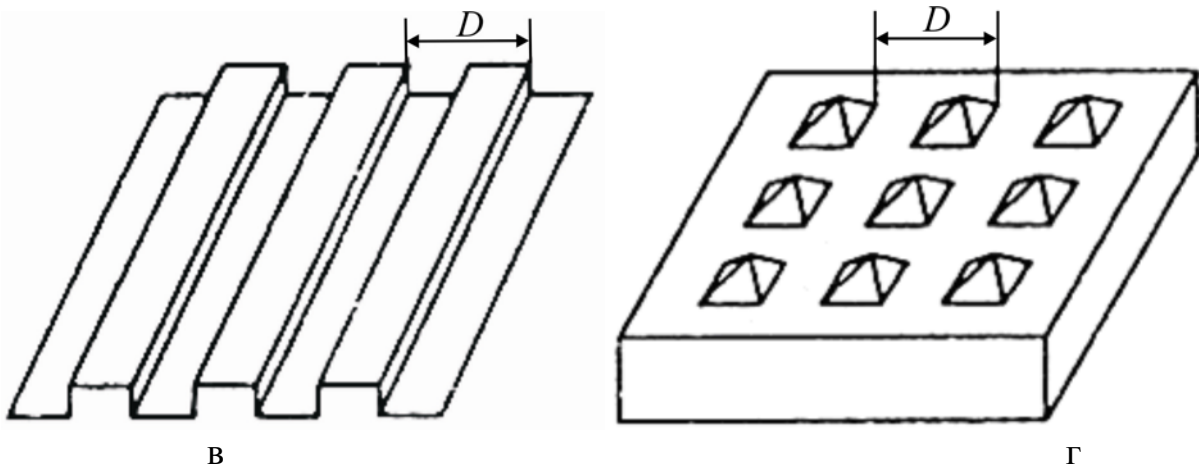


Рис. 1.21. Типи спонтанно виникаючих структур: *a* – структури з періодичною модуляцією складу твердого розчину; *б* – періодично фасетовані поверхні; *в* – періодичні структури плоских доменів; *г* – упорядковані масиви тривимірних когерентно зв'язаних напружених острівців (2) на підкладці (1)

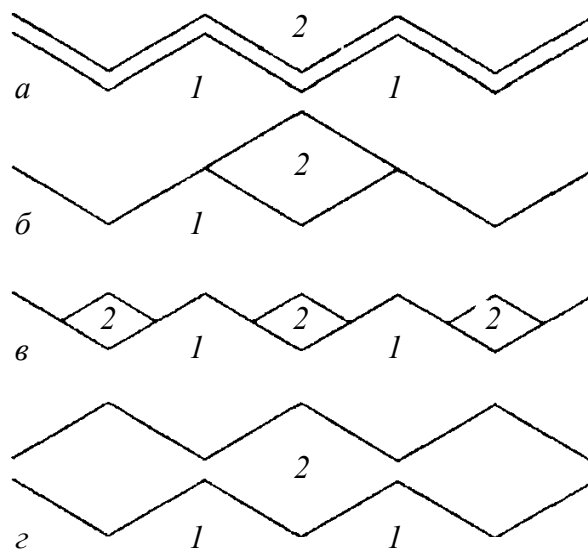


Рис. 1.22. Можливі гетероепітаксiальні структури на фасетованій поверхні: 1 – матеріал підкладки; 2 – матеріал, що осаджується; *a* – однорідне покриття; *б* – система ізольованих товстих кластерів; *в* – система тонких кластерів; *г* – гетерофазна система при більшому покритті

Узагальнення принципів, покладених в основу ефекту самоорганізації, показує, що кожний структурний рівень системи має певне граничне значення дисипуючого потоку енергії, перевищення якого загрожує системі руйнуванням. У випадку виникнення такого роду небезпеки система переходить на новий рівень масштабу і складності своєї структури (формування потужніших каналів відтоку енергії, створення додаткової мережі вільних поверхонь і т. п.).

При переході на вищий масштабний рівень до існуючих раніше механізмів додаються якісно нові, складніші й ефективніші механізми диси-

пації енергії, що різко ускладнює структурну організацію системи. У випадку відкритих систем жорстка необхідність дисипації великої кількості енергії може привести до змінювання самих принципів поведінки: від принципу прагнення до максимуму ентропії система може перейти до принципу мінімуму виробництва ентропії. У цьому випадку відбувається самоорганізація системи і формування в ній високовпорядкованих структур, де важливу роль відіграють хвильові процеси.

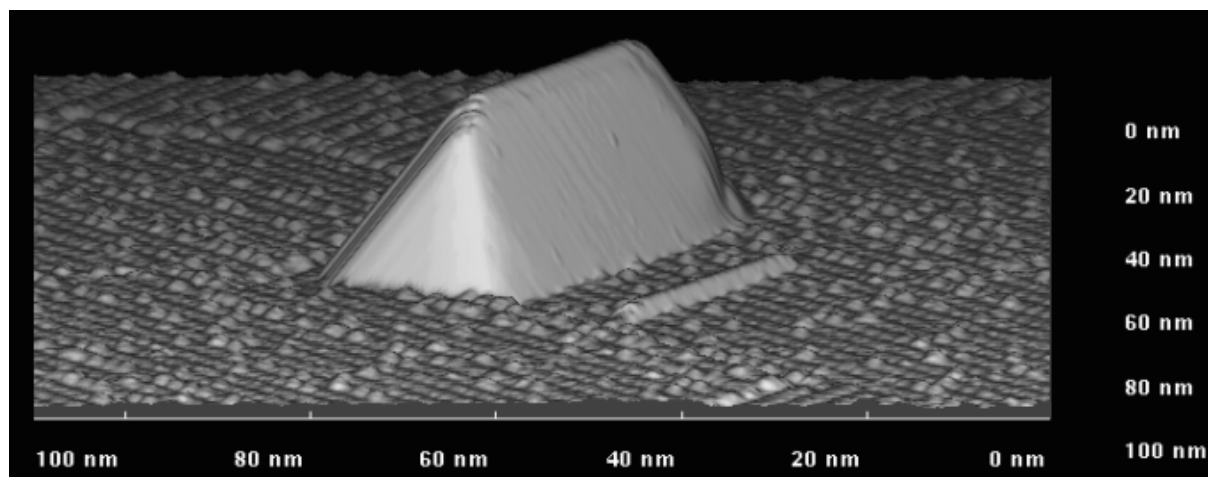


Рис. 1.23. Формування острівців Al на поверхні зростання в результаті самоорганізації під дією атомарного водню

Найважливішою відмінністю самоорганізованих структур від статистично впорядкованих або розвпорядкованих фрагментів є властиві останнім колективні ефекти. Щоб підкреслити роль кооперативних дій, один із засновників фізики відкритих систем Герман Хакен увів термін «синергетична» від грецької мови «синергос», що означає «разом діючий». Синергетика займається вивченням процесів самоорганізації, стійкості та розпаду структур різної природи, що формуються у системах, далеких від рівноваги. Моделювання фізико-хімічних процесів на основі принципів синергетики може бути успішно застосовано для одержання нових матеріалів із заданими властивостями.

Контрольні запитання

1. Які основні напрями прикладних досліджень, що визначають модель розвитку техніки та технології?
2. Назвіть основні напрями еволюції матеріалознавчого базису.
3. Пояснити структуру термінології в галузі нанотехнологій.
4. Дати пояснення термінам «нанонаука», «наносистема», «наноматеріали», «наночастинка», «нанодіагностика», «наносистемотехніка», «нанотехніка», «нанотехнологія».

5. Назвати основні етапи розвитку нанотехнологій.
6. Описати шляхи формування наноструктур, та на яких принципах вони базуються.
7. Привести класифікацію наноматеріалів.
8. Написати формулу для оцінки доли міжзеренних границь розділу у загальному об'ємі часток у наближенні для сферичної форми зерна.
9. Пояснити фізичні причини специфіки властивостей наночастинок і наноструктурних матеріалів.
10. Що таке «кластер»?
11. Які передумови створення кластерів?
12. Назвіть структурні особливості нанокластерного стану матеріалу.
13. Визначте, що називається магічним числом атомів у кластері та наведіть приклади.
14. Які особливості формування структури в нерівноважних умовах?
15. Дати визначення самоорганізації та дисипативної структури.
16. Назвати дві можливості спонтанного виникнення упорядкованих наноструктур та описати типи структур, які можуть утворюватися.

Література до розділу 1

1. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника : сб. : под ред. П. П. Мальцева. – М. : Техносфера, 2006. – 152 с.
2. Куницкий Ю. А. Наноструктурные материалы, фуллерены и фуллериты / Ю. А. Куницкий, В. Я. Шлюко. – К. : ІЗМН, 1999. – 68 с.
3. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М. : Логос, 2000. – 272 с.
4. Пул Ч., Оуэне Ф. Нанотехнологии / Пер. с англ. под ред. Ю. И. Головина. – М. : Техносфера, 2004. – 328 с.
5. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М. : Академия, 2005. – 192 с.
6. Кластерные и наноструктурные материалы. – Т. 3 / А. П. Шпак, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий и др. – К. : Академперіодика, 2005. – 516 с.
7. Самоорганизация в низкоразмерных системах / А. П. Шпак, О. В. Сობоль, Ю. А. Куницкий и др. – К. : ІМФ НАНУ, 2005. – 128 с.
8. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – М. : Физматлит, 2001. – 224 с.
9. Полухин В. А. Моделирование наноструктуры и перекурсорных состояний / В. А. Полухин. – Екатеринбург : УрО РАН, 2004. – 208 с.
10. Шпак А. П. Введение в физику ультрадисперсных сред / А. П. Шпак, В. В. Погосов, Ю. А. Куницкий. – К. : Академперіодика, 2006. – 424 с.

11. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику / Ю. И. Головин. – М. : Машиностроение, 2007. – 496 с.
12. Солнцев Ю. П. Материаловедение / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин, Ф. И. Войкун. – М. : МИСИС, 1999. – 600 с.
13. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы / Ю. И. Петров. – М. : Наука, 1986. – 386 с.

РОЗДІЛ 2

АМОРФНІ МАТЕРІАЛИ

Аморфні тверді тіла в останні роки привертають значну увагу фізиків, які працюють у галузі фундаментальних досліджень і прикладних розробок. Відсутність далекого порядку у взаємному розташуванні атомів є визначальною ознакою аморфних тіл. Такі системи характеризуються, з одного боку, відсутністю далекого порядку, тобто суворої періодичності розташування атомів у мікрооб'ємі, з іншого – наявністю ближнього порядку, тобто впорядкованим розподілом координат найближчих сусідів для будь-якого атома. Відсутність далекого трансляційного порядку часто приводить до змінювання властивостей, які важко або неможливо отримати у твердому тілі з кристалічною структурою. Деякі з цих властивостей виявилися дуже важливими як для практичного застосування, так і для наукового осмислення явища атомного хаосу.

У прикладному аспекті аморфні тверді тіла викликають інтерес з точки зору створення матеріалів з наперед заданими властивостями. По-перше, це оптичні стекла, інтерес до яких особливо зріс з появою волоконно-оптичних систем зв'язку. Аморфні металеві сплави (метглasi) знайшли застосування в якості матеріалів осердя магнітних головок, матеріалів магнітомеханічних датчиків, регульованих ліній затримки та інше. Аморфні напівпровідники – це фотоприймачі, відносно дешеві сонячні батареї, чутливі шари для ксерографії. Практичний інтерес диктує необхідність отримання нових некристалічних матеріалів, а для отримання потрібних макроскопічних властивостей необхідне отримання зв'язку: склад – умови отримання – структура – властивості. Над вирішенням цієї проблеми і працюють сьогодні вчені, що спеціалізуються в галузі фізики твердого тіла і фізико-хімічного матеріалознавства.

Аморфний стан – одна з форм існування твердих тіл. Аморфне тверде тіло є термодинамічно нерівноважною або метастабільною рівноважною системою, яка прагне здобути кристалічну структуру і перейти у стабільний стан. У метастабільному стані флуктуаційно можуть виникати області з певним упорядкуванням атомів – зародки.

З одного боку, якщо розмір зародка перевищує деяке критичне значення (критичний радіус), то вільна енергія системи зменшується зі зростанням зародка, з іншого, якщо розмір зародка менше критичного, то його утворення і зростання пов'язані зі зростанням вільної енергії порівняно з початковим рівноважним станом.

Час впорядкування метастабільного стану визначається швидкістю зародкоутворення – частотою утворення зародків з розмірами більше критичного, віднесеної до одиниці об'єму, і швидкістю зростання закритичних зародків. Час упорядкування нерівноважного аморфного тіла визнача-

ється частотою локальних перебудов атомних конфігурацій, що приводять до впорядкування.

Атомна структура аморфного тіла визначається не лише характером міжатомних сил, а й процесом утворення. Існує два класи аморфних тіл, один з яких генетично пов'язаний із кристалами, а інший – із рідинами. Якщо кристали містять випадкові сітки дислокацій або є полікристалами, що складаються із випадково орієнтованих кристалітів, то парні кореляційні радіуси вузлів решіток у них порівнянні з середньою відстанню між дислокаціями і розмірами кристалітів. Протяжні дефекти – дислокації і межі зерен – відіграють у структурі двояку роль: по-перше, вони вносять топологічний хаос, руйнуючи кореляції в розташуваннях атомів на відстанях, порівнянних із середніми відстанями між дефектами, і, по-друге, в ядрах дислокацій і граничних шарах порушується локальний порядок. Крім того, навколо дислокацій існують повільно спадаючі з відстанню (як $1/r$, r – відстань до дислокації) поля пружних деформацій. Для топологічно розупорядкованого кристала теорема Блоха не може бути застосована і хвильові функції електронів (зауваження справедливе і відносно інших квазічастинок) не описуються блохівськими функціями. Якщо знехтувати топологічним хаосом, взяти за початкові хвильові функції електронів у нульовому наближенні блохівські функції і потім врахувати процеси розсіювання на дефектах, то можливо отримати опис електронних властивостей розупорядкованого кристала з хорошою точністю. Таким чином, якщо ігнорувати топологічний хаос, що породжується протяжними дефектами, а внесений ними локальний хаос враховувати в межах теорії збурень, то можливо отримати задовільний опис властивостей аморфних тіл відповідного типу.

Рідина є термодинамічно-рівноважним конденсованим тілом за температури, що перевищує точку плавлення кристала T_m . Її можливо перевести в метастабільний стан, швидко знизивши температуру нижче T_m . Швидкість кристалізації переохолодженої рідини спочатку збільшується зі зростанням ступеня переохолодження, обумовленого різницею $\Delta T = T_m - T$, а потім швидко зменшується, якщо домогтися глибокого переохолодження рідини, то можна сподіватися, що вона перетвориться на аморфне тверде тіло з величезним часом кристалізації. Перебудови атомних конфігурацій в охолоджуваній рідині відбуваються як через дифузійне переміщення атомів, так і через змінювання міжатомних взаємодій. Оскільки при швидкому охолодженні атоми не встигають істотно перебудуватися дифузійним шляхом, і середні міжатомні відстані (які навіть у рідині і кристала відрізняються порівняно мало), а разом з ними і міжатомні взаємодії не зазнають істотних змін, то слід очікувати, що локальні топологічні змінювання атомних конфігурацій при цьому не будуть великими і структура отриманого твердого тіла і вихідної рідини виявляться схожими. У багатьох переохолоджених рідин виявляється характерна температура – так

звана температура склування T_g , за умов досягнення якої різко зростає в'язкість, зменшується питома теплоємність і щільність. На рис. 2.1 схематично зображено поведінку питомої теплоємності і в'язкості тіла, що знаходиться у різних агрегатних станах. Переохолоджена рідина при $T < T_g$ називається склою, а T_g вважається температурою перетворення переохолодженої рідини в аморфне тверде тіло. На рис. 2.1 приведена температурна залежність питомої теплоємності. В інтервалі температур $\{T_g, T_m\}$ рідина переохолоджена. Стрілками вказані напрями змінювання температури.

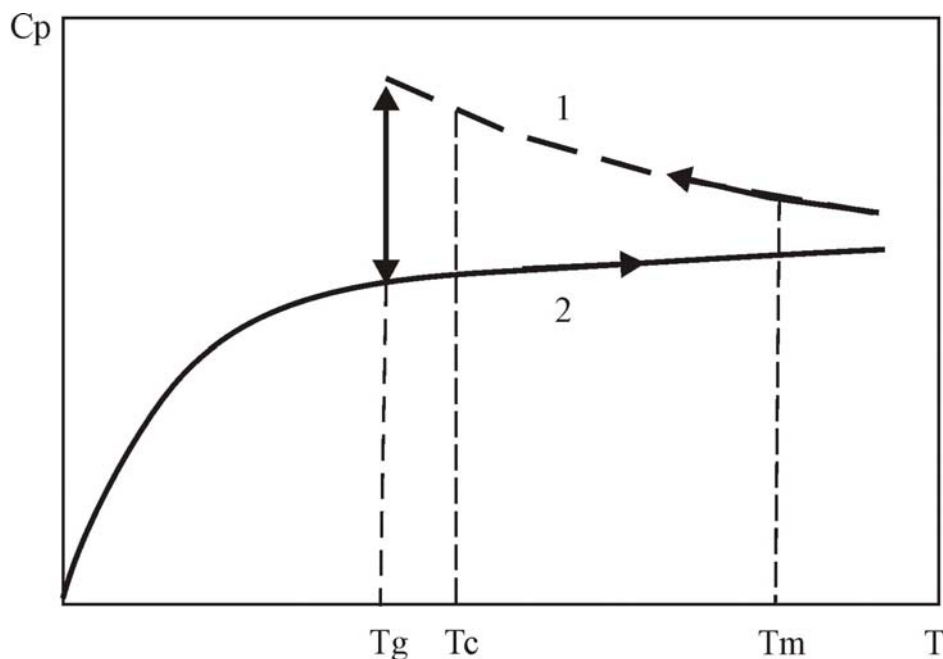


Рис. 2.1. Залежність питомої теплоємності від температури: 1 – рідкий і склоподібний стани; 2 – кристал

Однак, як правило, температура склування залежить від швидкості охолодження або нагрівання, а змінювання поблизу T_g часто не дуже різкі і не цілком оборотні. Стрибок C_p свідчить про те, що за умови $T \approx T_g$ відбувається різка зміна щільності внутрішніх ступенів свободи тіла. Незворотність змінювання виявляє нерівноважність структури. Багато стекел, насамперед металевих (аморфні метали і сплави, отримані швидким загартуванням із розплаву), при нагріванні до температури T_c , що трохи перевищує T_g , кристалізуються. У деяких з них перехід скло-рідина не вдається виявити через настання кристалізації. Можливо, у цих матеріалів температурний інтервал переходу вельми розмитий або T_g збігається з температурою кристалізації.

Незважаючи на деяку невизначеність і умовність температури склування і переходу рідина-скло, сама наявність вузького температурного інтервалу, в якому відбуваються істотні зміни термодинамічних величин і механічних властивостей переохолодженої рідини, дозволяє вказати, в

якому стані – рідкому або твердому – знаходиться швидко охолоджена рідина.

Звідси випливає, що при охолодженні рідини обов'язково повинна бути досягнута така область температур, де кінетичний фактор, що веде до зниження швидкості утворення центрів при зниженні температури, має стати домінуючим. Часто в літературі вживають терміни «аморфний стан» і «склоподібний стан», розуміючи їх як синоніми. Ці терміни дійсно дуже близькі, але поняття «аморфний стан» є загальним. Можна сказати, що будь-який склоподібний стан є аморфним, але не кожний аморфний стан є склом.

Головна особливість, що відрізняє склоподібний стан від інших аморфних станів – це те, що у скла існує зворотний перехід зі склоподібного стану у розплав і з розплаву в склоподібний стан. Ця властивість характерна лише для скла. В інших типів аморфних станів при нагріванні відбувається перехід речовини спочатку в кристалічний стан і лише при підвищенні температури до температури плавлення – в рідкий стан. У склоутворюючих розплавах поступове зростання в'язкості розплаву перешкоджає кристалізації речовини, тобто переходу у термодинамічно стійкіший стан з меншою вільною енергією. Є низка фізичних властивостей, характерних тільки для стекел. Практично всі стекла слабо люмінесцують. Місцеві механічні напруги і неоднорідність структури обумовлюють подвійне променезаломлення. Речовини у склоподібному стані зазвичай діамагнітні; додавання до них окислів рідкоземельних металів робить ці речовини парамагнітними.

На відміну від склоподібного стану, речовина, що знаходиться, наприклад, у металевому аморфному стані, не має оборотного переходу «аморфний стан – розплав». При нагріванні речовини в такому стані відбувається перехід його спочатку в кристалічний стан і тільки потім – у рідкий стан, а при охолодженні розплаву необхідно створення строго певних умов, щоб речовина не перейшла у кристалічний стан. Речовина в аморфному металевому стані не характеризується люмінесценцією, і більшість речовин, що знаходяться у такому стані, або феромагнітні, або антиферомагнітні.

Структура аморфних металевих систем (АМС). Аморфний стан твердого тіла – слабо вивчена область сучасного структурного матеріалознавства. Головна складність полягає в способі опису структури аморфного стану, тому що відсутність трансляційних елементів симетрії і поняття про елементарну комірку позбавляють дослідника звичних для кристалографів термінів і понять, а також потужних інструментів структурного аналізу. Аморфний стан твердого тіла значною мірою відображає структуру рідини, тому в основі опису його структури повинні бути враховані флуктуації щільності, локального оточення і хімічного складу, що вносить в опис структури імовірнісний і статистичний характер.

Експериментальними методами дослідження структури аморфних твердих тіл є дифракція рентгенівських променів, електронів або нейтронів, а також метод EXAFS. Також важливими методами вивчення структури твердих тіл є електронно-мікроскопічний аналіз, методи малокутового розсіяння нейтронів і рентгенівських променів, дослідження за допомогою ефекту Мессбауера і ядерного магнітного резонансу. Про структурний стан і змінювання у структурі можна робити висновки за магнітними, пружними і непружними, електричними та іншими властивостями досліджуваних АМС.

Так, наприклад, якщо структуру неупорядкованих систем, що знаходяться в термодинамічній рівновазі (газ, рідина), можна описувати, використовуючи функції розподілу в одно-, двох- або багаточастинковому наближенні, то для теоретичного опису структури нерівноважних систем поки відсутній будь-який надійний системний підхід. Просторові розташування атомів в АМС визначають за інтенсивністю розсіювання рентгенівських променів (або нейтронів) за допомогою інтегрального перетворення Фур'є. Про просторове розташування атомів в аморфних твердих тілах роблять висновки на підставі структурних моделей. Поки пряме спостереження атомної структури стеклок неможливо, будь-які висновки про неї можна робити лише на основі спостережень за статистичними характеристиками, такими як функція радіального розподілу (ФРР) та інші пов'язані з нею функції. Експериментальні спостереження свідчать про значну схожість ФРР рідин і стеклок, що переконує у наявності значної схожості структур тих та інших.

Так, наприклад, функція радіального розподілу (ФРР) для системи, що складається з атомів одного сорту, визначається з виразу:

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \quad (2.1)$$

де r – відстань від фіксованого атома; $\rho(r)$ – функція атомного розподілу або парна функція атомного розподілу.

Ця функція має такий фізичний сенс: якщо систему координат поєднати з центром однієї з частинок, то добуток $\rho(r)dV$ є середнім числом частинок в елементі об'єму dV , який характеризується радіус-вектором r . Функція $W(r)$ являє собою вагове число атомів у сферичній комірці радіусом r і товщиною шару, що дорівнює одиниці. Ця функція дорівнює нулю для величин r , менших діаметра сфери атома, а зі збільшенням відстані r кореляція між частинками поступово загасає і при $r \rightarrow \infty$, $\rho(r)$ прагне до середнього значення $\rho_0 = N/V$, де: N – число частинок в об'ємі V . ФРР характеризується великим першим піком, відповідним першим сусідам, які відповідають другим, третім і т. д. сусіднім частинкам навколо обраного атома. Часто замість функції $W(r)$ застосовуються приведена функція ра-

діального розподілу $G(r)=4\pi r(\rho(r)-\rho_0)$, парна функція радіального розподілу $g(r)=\rho(r)/\rho_0$ та інтерференційна функція $J(k)=J_n f^2$, де f – атомний фактор, J_n – інтенсивність розсіювання.

При описі аморфних твердих тіл, що складаються з атомів n різних елементів, ФРР визначається виразом:

$$W(r)=4\pi r^2 \sum \omega_{ij} \rho_{ij}(r), \quad (2.2)$$

в який входять парціальні функції атомного розподілу $\rho_{ij}(r)$ з певним ваговим множником ω_{ij} . Парціальна функція атомного розподілу $\rho_{ij}(r)$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$) становить середню щільність частинок j -го сорту в елементі об'єму dV з координатою r , якщо у точці з координатою $r = 0$ знаходиться частинка i -го сорту. За площею під першим піком ФРР однокомпонентної аморфної системи можна визначити середнє координаційне число, тобто число найближчих сусідів:

$$Z = \int_0^{r_{\min}} \rho(r) 4\pi r^2 \rho dr. \quad (2.3)$$

За положенням першого максимуму визначається середня міжатомна відстань даної структури. Тут r_{\min} – перший мінімум ФРР.

Для багатоконпонентної системи розрахунок параметрів ближнього порядку ускладнюється, оскільки для їх опису використовується сума парціальних функцій атомного розподілу з їх ваговими множниками, що показують відносний внесок окремих компонентів у повну інтерференційну функцію або повну наведену ФРР. Порівняння експериментальних вимірянних ФРР рідин і аморфних металів виявляє задовільну схожість тих та інших.

Моделі аморфних тіл. У даний час існує низка моделей, що описують структурний стан аморфних тіл. Найбільш розвиненою до теперішнього часу і такою, що широко застосовувалася для пояснення властивостей аморфних тіл є модель Бернала, модель вільного об'єму (МВО). Кожен атом займає порожнину, утворену атомами його найближчого оточення. Якщо обсяг порожнини v_h перевищує деяке значення v_c , приблизно дорівнює об'єму, що припадає на атом у щільно упакованій структурі, то об'єм становить

$$v_f = v_h - v_c. \quad (2.4)$$

Ця модель, спочатку сформована для пояснення дифузії в рідинах, потім була розвинена і застосована для опису дифузійних властивостей і пластичної течії аморфних тіл.

У процесі подальшого розвитку підхід, заснований на МВО, застосовувався для опису пластичної деформації і переходу «тверде тіло – рідина в аморфному тілі» для пояснення природи тунелюючих станів і кінетики структурних змінювань при відпалюванні. Суттєвим для МВО є припущення про наявність осередків, які містять вільний об'єм, і сукупність посилок, що дозволяють встановити щільність і розподіл таких осередків у тих чи інших умовах, а також типи пов'язаних з ними структурних перебудов. Деталі конфігурацій як «нормальних» осередків, так і ділянок, що містять порожнини з надмірним об'ємом, виявляються несуттєвими. Це дозволяє сформулювати широко відому у фізиці аморфних тіл і найбільш розроблену до теперішнього часу модель вільного об'єму, основу якої складає уявлення про те, що вільний об'єм містять комірки, які відіграють вирішальну роль у процесі пластичної деформації, дифузії і структурної релаксації стекел. Модель вільного об'єму заснована на таких припущеннях:

- вільний об'єм може перерозподілятися між осередками, причому перерозподіл відбувається без змінювання сумарного вільного об'єму і вільної енергії тіла;
- дифузійне перенесення атомів можливе, коли об'єм сусідньої вільної порожнини перевищує деяке критичне значення v^* , порівнянне з v_c причому самі ці порожнини утворюються внаслідок флуктуаційного перерозподілу вільного об'єму;
- кількість вільного об'єму може змінюватися зі змінюванням температури поблизу T_g , а також під дією напруг, що викликають пластичну деформацію (T_g – температура склування, при якій різко зростає в'язкість, зменшується питома теплоємність і щільність). Можна виділити два трактування МВО. Перше зводиться до того, що аморфне тіло розглядається як система випадково щільноупакованих сфер, що характеризується надмірним (порівняно з кристалом) питомим об'ємом на атом. Цей об'єм у вигляді надмірних атомних порожнин або міжатомних пустот може довільним чином перерозподілятися між атомами без змінювання сумарного надлишкового об'єму. Найбільш імовірним виявляється розподіл

$$P(v_f) = \frac{\gamma}{\bar{v}_f} \exp(-v_f / \bar{v}_f), \quad (2.5)$$

де α – коефіцієнт теплового розширення; T_0 – феноменологічний параметр. Якщо врахувати, що атом може переміститися у порожнину, об'єм

якої перевищує v^* , то за допомогою (2.5), (2.6) можна обчислити коефіцієнт дифузії:

$$D = au \exp\left(-v^*/\bar{v}_f\right), \quad (2.7)$$

де a – міжатомна відстань; u – теплова швидкість атомів. Звідси можна отримати вираз для коефіцієнта в'язкості при однорідній течії рідини і скла:

$$\eta = \frac{Ak_B T}{\alpha D}, \quad (2.8)$$

де A – константа порядку одиниці; k_B – постійна Больцмана.

Розподіл (2.5) справедливий, якщо, з одного боку, локальні перебудови комірок відбуваються настільки часто, що встигає встановитися метастабільна рівновага, а з іншого боку, структурні перебудови, що приводять до кристалізації тіла, пригнічені. Обидві ці умови, здійсненість яких можна було б перевірити у рамках мікроскопічного опису кінетики структурних перебудов, можуть виявитися взаємовиключними. Нижче температури склування співвідношення (2.5) і (2.6) втрачають свою силу. Дифузія і в'язкість при цьому, як і раніше, визначаються щільністю комірок, що містять вільний об'єм і здатних перебудовуватися під дією теплових флуктуацій і напруг.

Застосування термодинамічного підходу в описі аморфного тіла, що містить надлишковий вільний об'єм, інше трактування МВО. При цьому вважається, що в тілі є комірки, які містять і не містять вільний об'єм – рідиноподібні і твердотільні. Стан і концентрація рідиноподібних комірок описується гібсовським розподілом, а вільна енергія атома залежить лише від v_f . Перехід аморфного тіла в рідкий стан у цьому підході зв'язується з утворенням нескінченного (що протікає) рідиноподібного кластера, який з'являється, коли концентрація рідиноподібних комірок досягає деякого критичного значення (0,15 – 0,3).

Полікластерна модель. Введена і досліджена О. С. Бакаєм полікластерна модель позбавлена деяких недоліків розглянутих вище моделей. Вона заснована на конструктивному визначенні класу топологічно розупорядкованих структур, який досить узагальнений. Полікластери характеризуються досконалішим локальним порядком, ніж система куль з випадковою щільною упаковкою, у переважній частині об'єму і, разом з тим, допускають сильніший топологічний хаос, ніж паракристали. Досить досконалий локальний порядок у поліклас-

терах може поєднуватися з сильним топологічним хаосом, з руйнуванням порядку у взаємному розташуванні атомів на скінченних відстанях і, що суттєво, області локального хаосу не більше ніж двовимірні. Це породжує характерні кінетичні і флуктуаційні властивості полікластерів. Вдається описати структурні дефекти і ряд властивостей полікластерів – механізми перенесення атомів, механічні стани у полі зовнішніх сил і структурні флуктуації. Незважаючи на те, що поки не можна з упевненістю встановити полікластерний характер структури реальних аморфних тіл, зіставлення теоретичних результатів із даними експериментальних вимірювань не виявляє істотних недоліків цієї моделі.

На основі аналізу літературних даних можна зробити такі висновки:

- не існує єдиної моделі, яка могла б дати адекватний опис структури і властивостей аморфних металевих сплавів;
- найбільші труднощі при побудові моделей полягають у тому, що відсутня трансляційна симетрія в розташуванні атомів. До аморфної системи важко застосувати поняття про елементарну комірку. Крім того, для аморфного матеріалу малоефективні методи, засновані на взаємодії твердого тіла з електромагнітним випромінюванням;
- запропоновані моделі можуть добре описувати лише певні властивості аморфного матеріалу, але дати повний опис усіх властивостей вони не можуть.

Значне місце у дослідженні аморфних тіл займає комп'ютерне моделювання. Можливості комп'ютерного моделювання обмежені, оскільки вдається створювати структури, що містять по кілька тисяч атомів, зі спрощеним описом взаємодій між ними і стежити за ними порівняно нетривалий час. Однак завдяки вичерпно повній діагностиці вони дозволяють вивчати мікроскопічні процеси, що протікають в об'ємах, помітно менших об'єму моделі, і встановлювати їх зв'язок з макроскопічними властивостями аморфних тіл. До теперішнього часу розроблено кілька алгоритмів побудови структури випадково щільноупакованих куль. Незважаючи на відмінність алгоритмів, всі вони приводять до утворення тіл з близькими структурними властивостями. Чисельні моделі використовуються для ідентифікації різних структурних елементів та їх статистичного опису, для вивчення механічних властивостей і динаміки аморфних тіл. Результати комп'ютерного моделювання широко застосовуються для інтерпретації різних експериментальних даних і є джерелом уявлень про властивості аморфних тіл.

2.1. Властивості аморфних металевих систем

В останнє десятиліття у фізиці твердого тіла швидкими темпами розвивається напрям, пов'язаний з отриманням та використанням аморфних металевих систем. Аморфні металеві матеріали характеризуються дивовижними фізико-технічними властивостями, що дозволяє без перебільшення говорити про те, що їх широке застосування у техніці має привести до істотного підвищення якості та надійності виробів і до значної економії енергетичних і матеріальних ресурсів. Як правило, аморфні металеві матеріали, залежно від складу, можна розділити на чотири основні групи:

1) матеріали типу перехідний метал (Fe, Ni, Co) – металоїд (B, Si, P, C), ці матеріали є на сьогоднішній день найбільш важливими з практичної точки зору;

2) матеріали типу перехідний метал (Fe, Ni, Co) – рідкісноземельний метал (Dy, Nd, Gd);

3) матеріали типу перехідний метал – метал – лантаноїди (Sm, Cu, Ho);

4) бінарні і багатокомпонентні матеріали, які складаються з лужноземельних і деяких інших металів.

Перші аморфні матеріали методом загартування із розплаву були отримані на початку 60-х років минулого століття. Слід підкреслити, що цим методом були виготовлені аморфні сплави у вигляді стрічкових або дротяних зразків, відокремлених від кристалічної підкладки, в дуже широкому інтервалі за складом та фізико-технічними властивостями. З цього часу число утворених металевих систем в аморфному стані постійно зростає.

Однак швидке гартування розплавів і створення розупорядкованих кристалів не вичерпує можливостей створення аморфних тіл. Аморфні структури з'являються у всіляких процесах структуроутворення в умовах сильної нерівноважності. Осадження атомних, іонних і плазмових потоків на підкладку, обробка поверхні тліючим розрядом, лазерним або електронним променем, опромінення матеріалу нейтронними або іонними потоками високих енергій у спеціальних режимах приводять до утворення аморфних структур і широко застосовуються з технологічною метою. У більшості випадків перерахованими способами (це не стосується матеріалів, що створюються за допомогою нейтронного опромінення) формуються відносно тонкі плівки. Кінетика структуроутворення у перерахованих способах істотно відрізняється від способу швидкого гартування розплаву, але, очевидно, існує велика подібність структури і властивостей аморфних тіл одного і того ж складу, що одержують різноманітними способами. На жаль, це питання до цього часу вивчене настільки мало, що провести

якоюсь мірою повні порівняння тих та інших способів не представляється можливим.

Механічні властивості. Для аморфних металевих сплавів так само, як і для кристалічних твердих тіл, за умов малих деформацій справедливим є закон Гука. Пружні модулі аморфних сплавів нижче аналогічних величин кристалічних металів, що входять у відповідні сплави як їх основи. Це пов'язано з наявністю надлишкового вільного об'єму і відображає зменшення середньої сили міжатомної взаємодії в аморфному стані порівняно з кристалами. Структурна релаксація, яка веде до зменшення надлишкового вільного об'єму, сприяє збільшенню пружних модулів немагнітострикційних аморфних сплавів на кілька відсотків.

Крім надлишкового вільного об'єму істотний вплив на величину пружних модулів надають величина і характер хімічних зв'язків, що залежать від складу сплаву. Збільшення атомів металоїдів приводять до зростання модуля Юнга від 158 до 187 ГПа в сплавах Fe-Si-B, від 140 до 152 ГПа в сплавах Fe-P-C і від 173 до 175 ГПа в сплавах Co-Si-B. Все це свідчить про подібність механічної поведінки аморфних і кристалічних сплавів металів. У АМС так само, як і в кристалічних металах, в області пружних деформацій, де діє закон Гука, спостерігається низка відхилень від чисто пружної поведінки. Непружні явища, які спостерігаються при низьких напругах, є основною причиною внутрішнього тертя, яке характеризує незворотні втрати енергії всередині твердого тіла при механічних коливаннях. Експериментальні дані при вивченні внутрішнього тертя показали, що на кривій температурної залежності внутрішнього тертя багатьох АМС в області температур $T = 200 - 400$ К спостерігаються максимуми загасання, висота яких залежить від складу сплаву і структурного стану матеріалу. Існування піків внутрішнього тертя для багатьох АМС є доказом існування атомних конфігурацій з ближнім порядком, що відрізняється від середнього (дефекти аморфної структури), які створюють відгук на дії зовнішніх механічних напружень шляхом локальної перебудови атомів. Елементарними актами такої перебудови є атомні стрибки. Термічна обробка приводить до зменшення висоти піків внутрішнього тертя, що може бути пов'язане з протіканням структурної релаксації та зменшенням концентрації дефектів.

У електричних властивостей аморфних металів є дві відмінні риси: електроопір аморфних металевих сплавів при кімнатній температурі в 2 – 4 рази перевищує електроопір відповідних кристалічних сплавів; температурна залежність електричного опору аморфних металів незалежно від їх складу вказує на існування мінімуму зазвичай при температурах нижче кімнатної. Великий електричний опір аморфних металевих сплавів порівняно з кристалічними сплавами може бути поясненим як результат сильного впливу на довжину вільного пробігу електронів хімічного і конфігураційного хаосу. Хаос у розташуванні атомів приводить до того, що елек-

трони провідності в аморфних сплавах зазнають частішого розсіювання, ніж у кристалічних аналогах. Для більшості аморфних металів спостерігається близькість значення електроопору до величини електроопору аналогічної за своїм складом рідини. У разі аморфних феромагнітних матеріалів істотний вплив на електричні властивості надає магнітне упорядкування. Мінімум на кривій залежності опору від температури може бути також пояснений, якщо врахувати, що через структурний хаос в аморфних сплавах завжди існує сильне розсіювання електронів провідності.

Магнітні властивості аморфних металів. Встановлено, що ізотропна аморфна структура допускає лише чотири типи магнітного впорядкування: упорядкований феромагнетик; невпорядкований феромагнетик; невпорядкований антиферомагнетик і спінове скло. На рис. 2.2 наочно представлена ізотропна аморфна структура магнетиків.

З теорії випливає можливість існування аморфного антиферомагнетика, проте експериментально такого типу магнітного впорядкування для аморфних зразків виявлено не було.

В останні десятиліття особливий інтерес викликають феромагнітні аморфні сплави (металеві стекла) на основі заліза з добавками Nb, Cu, Si, В на основі Со або Fe-Со з добавками Si і В. Шляхом кристалізації таких аморфних сплавів отримують нанокристалічні матеріали з розміром зерна 8 – 25 нм, що характеризуються унікальними магнітними властивостями.

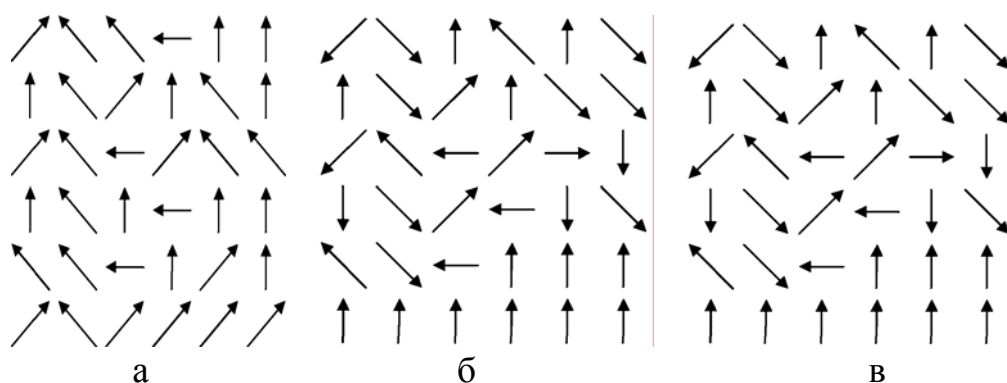


Рис. 2.2. Типи магнітного впорядкування в аморфних структурах: а – упорядкований феромагнетик; б – невпорядкований феромагнетик; в – спінове скло [6]

В англомовній літературі нанокристалічні сплави Fe-Cu-Nb-Si-B називають «finemet». Ці сплави є магнітними матеріалами з дуже низькою коерцитивною силою, порівнянною з H_c аморфних сплавів на основі кобальту і високим магнітним насиченням, близьким до магнітного насичення в аморфних сплавах на основі заліза. Кристалізація аморфних сплавів дозволяє отримувати не тільки магнітно-м'які, а й магнітно-жорсткі нанокристалічні матеріали з високою коерцитивною силою. Наприклад, швидка кристалізація протягом 10 секунд при 750 °С аморфного м'якого магнітного сплаву $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ з $H_c = 1 \text{ Ам}^{-1}$ дає можливість отримувати нано-

кристалічний сплав із середнім розміром зерна 15 – 50 нм, $H_c = 8800 \text{ Ам}^{-1}$ і підвищеною залишковою намагніченістю. Водночас повільно закристалізований сплав такого складу має $H_c = 3300 \text{ Ам}^{-1}$.

Аморфні напівпровідникові матеріали – це твердотільні системи з переважно ковалентним хімічним зв'язком, для яких характерна наявність ближнього порядку (скоординованого розташування найближчих сусідів) за відсутності далекого порядку, тобто трансляційної симетрії на макрорівні. Для аморфних напівпровідників, як і для кристалічних, характерна наявність забороненої зони (0,01 – 3,5 eV), тобто області енергетичного спектру електронів, де щільність станів обертається в нуль (за винятком наявності локалізованих станів). Активне вивчення аморфних напівпровідникових матеріалів почалося після Другої світової війни. Першою системою, що викликала значний інтерес дослідників і практиків, був аморфний селен, який посів чільне місце спочатку як матеріал для фотодатчиків, а потім у ксерографії. Останнім часом головним напрямом фундаментальних і прикладних досліджень стало вивчення аморфного кремнію, який знайшов застосування у виробництві елементів для сонячних батарей, вартість яких істотно нижче, ніж при використанні монокристалічного кремнію (хоча останній має більший коефіцієнт корисної дії).

Практичне застосування отримали також аморфні металосиліцидні резистивні сплави.

Невпорядковані матеріали (скла і аморфні тіла, розплави, полімери, біологічні середовища тощо) являють собою важливий клас об'єктів. Виявилось, що, незважаючи на хаос, з яким зазвичай асоціюється їх структура, для стекол і аморфних тіл різної природи (напівпровідникових, діелектричних, металевих) є універсальний просторовий масштаб $\sim 1 \text{ нм}$ – параметр порядку, який може зіграти для теорії настільки ж важливу роль, як елементарна комірка для кристалів. Хаос у неупорядкованих тілах не абсолютний – притаманна кристалам періодичність у розташуванні атомів зберігається в межах декількох координаційних сфер, а далі якимось чином порушується. Характер порушення порядку дозволяє відрізнити скло від аморфних тіл за видом функції кореляції структури. Неоднорідності, про які йдеться, не екзотичні поодинокі утворення, не аналоги дефектів у кристалах, а фрагменти, з яких побудовані аморфні тіла і скла. Просторова неоднорідність неупорядкованих тіл з характерним масштабом $\sim 1 \text{ нм}$ приводить до появи характерних особливостей у коливальних властивостях, змінює механізм релаксації електронного збудження, визначає специфіку перенесення зарядів. З точки зору фундаментальної науки, проблема структури аморфних тіл і стекол є однією з основних у фізиці твердого тіла. Як влаштований світ в умовах хаосу, з яким зазвичай асоціюють ці речовини? Відповісти на це питання нітрохи не простіше, ніж на багато фундаментальних питань астрофізики і фізики елементарних частинок. З усіх станів речовини своїм геометричним порядком у розташуванні атомів

на досить великих відстанях різко виділяється лише кристалічний стан. Це дозволило досягти значних успіхів у пізнанні кристалічного стану експериментальними методами і створити задовільні теоретичні моделі. Однак некристалічні матеріали (а це безліч таких, що застосовуються у практиці аморфних тіл, стекол і рідин) не мають такої впорядкованості, якщо підходити до них з «кристалічними» мірками. Створюється відчуття, що ніякої універсальності в їх будові немає, і єдине, що можна зробити – вивчати кожну речовину, намагаючись побудувати модель її структури і знайти індивідуальні ознаки для управління властивостями. Підхід цей не виглядає продуктивним, але досить поширений. Фізичні властивості і геометрія аморфних матеріалів тісно пов'язані між собою. Хаос в аморфних тілах є топологічним, а топологічні дефекти неможливо ліквідувати малими переміщеннями атомів – для цього потрібна глобальна перебудова структури.

2.2. Аморфні сплави

Аморфні сплави найчастіше отримують шляхом охолодження розплаву зі швидкістю, що перевищує швидкість кристалізації ($10^6 - 10^8$ °/с). У цьому випадку зародження і зростання кристалічної фази стає неможливим і метал після затвердіння отримує аморфну будову.

Як зазначалося, у розташуванні атомів у аморфних матеріалах відсутній дальній порядок, характерний для кристалічних тіл. Водночас це розташування не є хаотичним. Як і в рідині, в аморфних тілах воно підпорядковується закону ближнього порядку, при якому між сусідніми атомами найчастіше зустрічаються відстані, характерні для щільної упаковки кристалічного тіла того ж складу. Однак у рідині на кожен атом припадає трохи більший об'єм. З віддаленням від центру спостереження «ближній порядок» розмивається і безперервно переходить у хаос. Відсутність далекого порядку в аморфних тілах є причиною відсутності вираженої точки плавлення. При підвищеній температурі структура скла стає аналогічною структурі в'язкої рідини.

Металеві сплави, які одержують зазвичай (але далеко не завжди) загартуванням з рідкого стану і мають аморфну структуру, яка характеризується наявністю ближнього порядку в розташуванні атомів, називають також металевими стеклами (МС).

Можливість утворення аморфної структури при затвердінні розплаву визначається співвідношенням трьох параметрів: частоти зародження кристалів, швидкості їх зростання та швидкості охолодження розплаву, тобто чисто кінетичними факторами. Головною умовою утворення стекол є те, щоб під час охолодження не могли утворюватися жодні зародки кристалів. Частота зародження і швидкість зростання кристалів визначаються фі-

зико-хімічними властивостями розплаву. Швидкість охолодження залежить від умов процесу. При досягнутих на даний час швидкостях охолодження лише певні типи сплавів можуть бути отримані у формі МС.

Утворення кристалічної структури пов'язане з переміщенням атомів. Тому при однаковій швидкості охолодження аморфна структура виникатиме тим легше, чим менше дифузійна рухливість атомів, і всі фактори, що ускладнюють дифузію, сприятимуть аморфізації. Тому завданням металургів, технологів є створення в аморфних сплавах сильних зв'язків, які забезпечують утворення атомних угруповань, що не кристалізуються, і які, перебуваючи в твердому аморфному сплаві, підвищують його термічну стабільність. Процес переходу в результаті нагрівання з аморфного стану в кристалічний чітко зафіксований на знімках (рис. 2.3) структури сплаву Zr – 23 ат. % та Rh і на мікрофрактограмах.

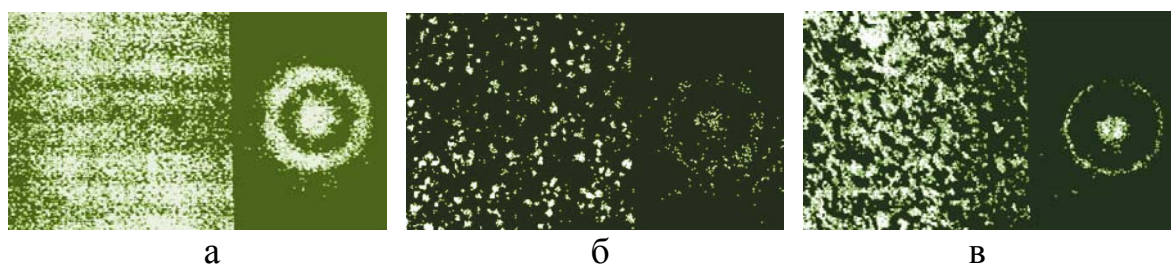


Рис. 2.3. Електронно-мікроскопічні знімки і мікродифрактограми сплаву Zr – 23 ат. % та Rh, отриманого швидким загартуванням розплаву: а – аморфний стан, б – частково кристалічний стан після нагрівання до 450 °С, в – повністю кристалічний стан [24]

Аморфні речовини поширені в природі так само часто, як і кристалічні. Серед них, у першу чергу, слід відзначити такі високомолекулярні сполуки, як смоли, парафіни, полімери. Одна і та ж речовина може зустрічатися як у кристалічному, так і в аморфному вигляді.

З плином часу аморфні речовини перероджуються у кристалічні. Тільки терміни для різних речовин різні. Дуже старе скло в музеях іноді мутніє, стародавні скляні вази втрачають прозорість, тому що за сотні років у них починають рости багато дрібних кристаликів.

Стійкість аморфного сплаву визначається схильністю до переходу у стабільний кристалічний стан. Вона визначається, в свою чергу, енергією активації і швидкістю дифузійних процесів. Через те, що кристалізація аморфних сплавів відбувається при вищій температурі, ніж при температурі склування, то стабільність аморфного стану, стійкість стосовно кристалізації можна оцінювати за різницею температур кристалізації і склування.

Таким чином, чим вища температура кристалізації, тим вища стійкість аморфного сплаву. Важливою термодинамічною характеристикою

стабільного аморфного стану є також тепловий ефект перетворення або різниця ентальпій вихідного аморфного і кристалічного стану.

Як уже зазначалося, аморфний стан металу метастабільний. При нагріванні, коли рухливість атомів зростає, протікає процес кристалізації, що поступово перетворює метал у попередній, кристалічний стан.

Аморфні метали і сплави – новий клас матеріалів. Невпорядковане розташування атомів в структурі МС приводить до таких змін магнітних, електричних, механічних та інших властивостей, які не можливо отримати у кристалічних матеріалах. Аморфні сплави цікаві не лише, як об'єкти для досліджень, але вони мають велике практичне значення. Механічні, магнітні, електричні та інші властивості істотно відрізняються від властивостей кристалічних сплавів. Характерною особливістю аморфних сплавів є висока межа пружності та границя текучості при майже повній відсутності деформаційного зміцнення.

Так, наприклад, аморфний сплав $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ має, $\sigma_T = 3000$ МПа, а $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{V}_{28}$ – $\sigma_T = 4500$ МПа. Високими механічними властивостями характеризуються аморфні сплави на основі кобальту.

Незважаючи на те, що аморфні матеріали мають обмежену термічну стабільність, проте завдяки особливим властивостям їх застосування в промисловості безперервно розширюється.

Значна частина аморфних сплавів, отриманих до цього часу, являє собою систему «метал – металоїд» з вмістом останнього близько 20 ат. %. Металоїдами, як правило, виступають вуглець, фосфор, бор, кремній, атомні радіуси яких сильно відрізняються від атомних радіусів металів. Як приклади, можна привести сплав $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$, або більш складні сплави, до складу яких входить кілька металів і металоїдів, наприклад $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$, $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ та інші.

Водночас елементний склад багатьох сплавів, які порівняно легко отримують аморфний стан, сильно відрізняються від наведених вище. Так, у системі Nb-Ni, в якій обидва компоненти є металами, утворення аморфної структури досягається у дуже широкому інтервалі елементного вмісту цих металів (23 – 66 ат. % Ni). Отримано аморфні сплави систем Zr-Co, Cu-Zr та інші.

Аморфні сплави, незалежно від концентрації компонентів, є однофазною системою, тобто пересиченим твердим розчином, атомна структура якого аналогічна структурі переохолодженого розплаву. У МС відсутні такі джерела фазової неоднорідності, як надлишкові фази, ліквіації, різного роду сегрегації, тобто об'єми, що сильно відрізняються за атомною будовою та хімічним складом. Саме ці особливості зумовлюють не лише «разючу» відмінність властивостей аморфних і кристалічних речовин, а й унікальне, не характерне для кристалічних тіл поєднання різних властивостей аморфних матеріалів, і, як правило, відсутність у них анізотропії. Водно-

час, хоча структура МС аналогічна структурі рідких металевих розплавів, розташування атомів в МС упорядкованіше, ніж у рідині. Тому щільність МС не досягає щільності кристалічних аналогів всього на 1 – 2 %.

Застосування аморфних сплавів обумовлене їх особливими властивостями, які можуть значно перевищувати властивості звичайних полікристалічних матеріалів. Найбільш значимі з них такі.

Це, насамперед, *корозійна стійкість*. Аморфні сплави на основі заліза, кобальту та нікелю, що містять хром і фосфор, мають надзвичайно високу корозійну стійкість у різних середовищах. Зокрема, вони несприйнятливі до пітінгової корозії, навіть при анодній поляризації в розчинах НСІ. Висока корозійна стійкість пояснюється швидким утворенням пасивуючої плівки з високим ступенем однорідності і високими захисними властивостями. Для аморфних сплавів характерна висока хімічна однорідність пасивуючої плівки. Але справа не лише у складі пасивуючої плівки, але, як уже зазначалося, – в її однорідності. Останнє пояснюється тим, що самі по собі однофазні аморфні сплави повністю однофазні, вони не містять кристалів і, отже, дефектів кристалічного походження, які могли б стати центрами корозії.

Fe-X (де X – металоїд), що не містять інших металевих елементів, характеризуються навпаки високою швидкістю корозії порівняно з чистим залізом або сталлю, що викликане хімічною нестійкістю їх аморфного стану. Однак заміна у таких сплавах частини заліза хромом приводить до підвищення корозійної стійкості. При вмісті в сплавах понад 8 ат. % Cr їх корозійна стійкість виявляється на кілька порядків вище стійкості класичних нержавіючих сталей. Особливо різке підвищення корозійної стійкості МС на основі заліза відбувається при легуванні їх хромом, коли як аморфізатор застосовують фосфор. Аналогічні результати отримані для сплавів на основі Со і Ni. Аморфні сплави, які мають у своєму складі порівняно невелику кількість легуючих елементів, перевершують за своєю корозійною стійкістю такі складно леговані сплави, як «Хастелой».

Електричні властивості. Питомий електричний опір аморфних сплавів у 2 – 4 рази вище, ніж кристалічних. Це пояснюється сильним розсіюванням електронів, викликаним відсутністю далекого порядку в аморфних сплавах. Температурний коефіцієнт електричного опору вкрай малий, його величина може бути навіть негативною. Ще однією характерною ознакою аморфних матеріалів є різка зміна електроопору при температурі кристалізації.

Аморфні надпровідники відрізняються від кристалічних поєднанням високої критичної температури надпровідності з високими міцністю і пластичними характеристиками. З них можна швидко і у великих кількостях виготовляти високопластичні стрічки, що витримують холодну прокатку. Крім того, МС характеризуються особливими властивостями, відсутніми у сплавів з кристалічною структурою: вони є надзвичайно стійкими до

опромінення. Ці переваги дають можливість сподіватися на практичну реалізацію аморфних надпровідників у найближчому майбутньому.

Магнітні властивості. Донедавна коло магнітних матеріалів обмежувалося кристалічними металевими сплавами, інтерметалідами і оксидами.

В аморфних металевих сплавах спостерігаються різні типи магнітного впорядкування: залежно від складу вони можуть бути феромагнітними, ферімагнітними, антиферомагнітними або парамагнітними. Найбільший інтерес являють феромагнітні МС, які за своїми властивостями знаходяться на рівні кращих кристалічних магніто-м'яких сплавів, а в ряді випадків перевершують їх. Магніто-м'які МС являють собою сплави заліза, кобальту, нікелю з іншими металами або металоїдами.

Намагніченість насичення для магніто-м'яких аморфних металевих стрічок досягається при досить високих значеннях зовнішнього магнітного нуля $(8 - 80) \cdot 10^3$ А/м. Величина спонтанної намагніченості зменшується зі зростанням температури і у точці Кюрі (яка у МС, як правило, трохи нижче, ніж у кристалічних металів) стає рівною нулю.

Оскільки аморфні сплави мають ізотропну і однорідну в магнітному відношенні структуру, вони повинні легко намагнічуватися. В аморфному стані відсутні дефекти (границі зерен, пори, включення), що перешкоджають переміщенню границь доменів, і тому аморфні феромагнетики мають надзвичайно високу магнітну проникність.

У принципі, в аморфному матеріалі може бути отримана коерцитивної сила $H_c < 10^{-4}$ А/м. У той же час для реальних МС типові значення $H_c = 10 - 15$ А/м, що обумовлене не ідеально однорідною структурою МС. Втрати на перемагнічування в аморфних матеріалів у 5 разів і більше нижчі, ніж у текстурованої електротехнічної сталі. Високий електроопір МС ставить їх в один ряд з кращими кристалічними магніто-м'якими матеріалами і феритами при перемагнічуванні з частотами $50 - 10^5$ Гц.

Магніто-м'які МС можуть успішно замінити звичайні кристалічні сплави в інверторах, трансформаторах, магнітних підсилювачах і перемикачах, причому вартість подібної продукції буде досить низькою. Завдяки хорошим механічним властивостям аморфні магніто-м'які матеріали можуть також застосовуватися для виготовлення магнітних головок. Перспективним є застосування аморфних сплавів у силових трансформаторах.

Механічні властивості. За своїми механічними властивостями аморфні метали відрізняються як від неорганічних стекел, так і від кристалічних металів. МС характеризуються дуже високою міцністю у поєднанні з достатньою пластичністю при вигині і стиску. При розтягуванні аморфні метали поведуться як крихкі матеріали, їх відносне подовження не перевищує 2 %, тоді як при стисненні пластична деформація може досягати 50 %. Межа міцності аморфних металів складає $\sim 0,02$ від модуля пружності E і наближається до теоретичної міцності $(0,05E)$, тоді як для кристалі-

чних сплавів він набагато нижчий. Якщо для високоміцних сталей межа текучості знаходиться в межах 1400 – 2800 МПа, то для аморфних сплавів $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{28}$ вона дорівнює 2400, 3600 і 4500 МПа відповідно. Відсутність внутрішніх поверхонь розділу, однорідність хімічного складу визначають особливості процесів деформації і руйнування МС. На думку деяких учених, МС можна розглядати як ідеальний пружно-пластичний матеріал, що має дуже мале деформаційне зміцнення. Це приводить до того, що для аморфних сплавів $\sigma_B \leq \sigma_T$. Поряд з високою міцністю МС характеризуються і високою твердістю (~ 1000 HV), величина якої лінійно зростає зі збільшенням вмісту в сплаві металоїду. Одним із найбільш міцних є сплав складу $\text{Mo}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, твердість якого досягає 1950 HV [24].

Характерною особливістю МС є ізотропія, обумовлена однорідною розупорядкованою структурою. Модуль Юнга, модуль зсуву і модуль об'ємної пружності аморфних сплавів на 30 – 50 % нижче, ніж кристалічних металів, що входять до відповідного сплаву як його основа. Водночас модуль об'ємного стиску в аморфному і кристалічному станах розрізняються всього на 5 – 10 %.

Коефіцієнт Пуассона (відношення змінювання розмірів у поперечному напрямі до змінювання їх у поздовжньому напрямі при одноосьовому розтягуванні циліндричних зразків) аморфних сплавів близький до 0,4 і займає проміжне положення між кристалічними перехідними металами (0,3) і рідиною (0,5). Як було зазначено вище, МС мають досить високу пластичність при стисненні та вигині і низьку при розтягуванні. Це пояснюється тим, що при відносно низьких температурах (нижче 150 – 200 °С) пластична деформація протікає гетерогенно у вузько-локалізованих смугах зсуву (10 – 40 нм), де спостерігається дуже висока мікроскопічна пластичність. У той же час за межами смуг зсуву помітної деформації не відбувається. При розтягуванні деформація концентрується в єдиній смузі інтенсивного зсуву і руйнування відбувається за механізмом зсуву, що істотно знижує макроскопічну пластичність (типові значення відносного подовження МС складають десяті частки відсотка).

На відміну від цього при вигинанні, стисненні, прокатці деформація МС теж гетерогенна, але вона відбувається з утворенням безлічі смуг і захоплює значно більший об'єм зразка, що забезпечує високу макроскопічну пластичність, у багатьох випадках перевершує пластичність кристалічних сплавів із порівняним рівнем міцності.

В аморфній стрічці, зігнутій під гострим кутом, легко виявляються смуги ковзання, що проявляються з боку розтягування. Відсутність деформаційного зміцнення приводить до того, що після вигинання тієї ж стрічки в зворотному напрямі стиснення відбувається за тими ж смугами ков-

зання без утворення нових смуг зсуву. Це дає можливість припустити, що напруги у смугах зсуву нижчі, ніж у недеформованій матриці.

За умови підвищення температури деформації понад $(0,7 - 0,8) T_{кр}$ у МС спостерігається гомогенна (в'язка) течія, у процесі якої кожен елемент об'єму вносить свій внесок у деформацію. Максимальна пластичність реалізується при оптимальній проміжній швидкості деформації, знижуючись як при її зменшенні, так і при зростанні.

Характерною рисою МС є те, що вони, будучи високоміцними матеріалами, мають надзвичайно високу в'язкість руйнування. Енергія руйнування і параметри ударної в'язкості аморфних сплавів також вище, ніж кристалічних сплавів і неорганічних стекл.

Внаслідок високих значень межі пружності і практично одночасного перебігу та руйнування МС демонструють високу циклічну міцність. Практично межі витривалості для надрізаних зразків МС на основі Fe-Ni є близькими за значеннями з відповідними величинами для сталей з порівнянними значеннями міцності, а довговічність МС приблизно у 3 рази вища. Ще однією важливою якістю стрічок з МС є біаксіальність, тобто рівна міцність як уздовж, так і впоперек поздовжньої осі стрічки.

Вперше повністю аморфна структура була отримана в швидкозагартованих сплавах на основі алюмінію з перехідними металами (Fe, Co, Ni) і добавками неметалічних елементів, що сприяють аморфізації, – бору, кремнію, германію. Надалі повністю аморфна структура була отримана в подвійних і потрійних сплавах систем Fl-PЗМ, Al-PЗМ-ПМ. У подвійних сплавах Fl-PЗМ (Al-Y, Al-La, Al-Ce) аморфна структура утворюється важко.

Крім в'язкості і теплофізичних властивостей на схильність до аморфізації істотно впливає також тип хімічного зв'язку, ступінь невідповідності структур ближнього порядку розплаву і кристалічної твердої фази і величина частини відштовхуючого потенціалу міжатомної взаємодії. Чим останні більше, тим вище схильність до аморфізації, особливо при вмісті 15 – 25 % неметалічних компонентів.

На рис. 2.4 наведена залежність критичних значень параметрів, що забезпечують аморфізацію сплаву системи Cu-Zn. На схемі $\Delta F_0 = F_0^M - F_{II}^M$, де F_0^M і F_{II}^M – молярні вільні енергії для чистої речовини і парціальної мольної енергії його ж у сплаві або іншого компоненту, домішки; $W_{о.кр}$ – критична швидкість охолодження; $R_{кр}$ – розміри критичного зародження; ΔT – величина ступеня переохолодження.

Мінімальні значення критичних параметрів, як правило, відповідають евтектичним концентраціям компонентів (рис. 2.4).

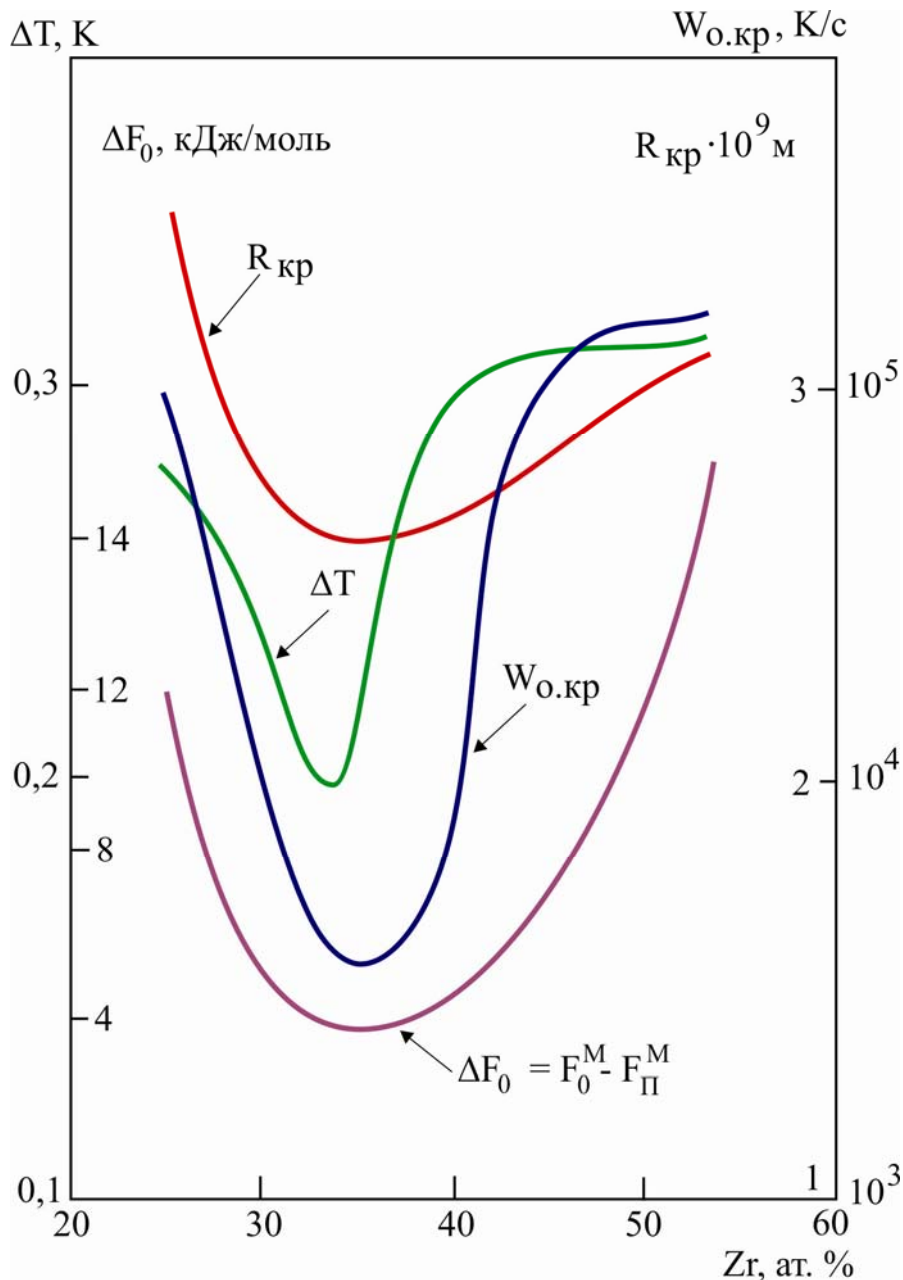


Рис. 2.4. Змінювання критичних значень параметрів, що забезпечують аморфізацію сплавів у системі Cu-Zr в умовах гартування з рідкого стану, залежно від концентрації цирконію [24]

Аморфні сплави також є засобом для отримання наноматеріалів. Цей напрям вважається одним із найперспективніших.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення аморфного стану твердого тіла.
2. Схарактеризуйте близький і дальній порядок у твердому тілі.
3. Назвіть основні умови склоутворення.
4. Назвіть основні способи отримання аморфних сплавів.

5. Назвіть основну відмінність понять «аморфний стан» і «склоподібний стан».

Література до розділу 2

1. Золотухин И. В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах / И. В. Золотухин, Ю. В. Бармин. – М : Metallurgiya, 1991. – 160 с.
2. Бакай А. С. Поликластерные аморфные тела / А. С. Бакай. – 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. On the free-volume model of the liquid-glass transition / D. Turnbull, M. H. Coben // Journ. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52, No. 6. – P. 3038-3045.
5. Physical properties of amorphous materials. Eds. D. Adler, B. Schwartz, and I. O. Steel. – Plenum Press, 1985. – 885 p.
6. Петров А. А. Структура и свойства неупорядоченных твердых систем / А. А. Петров, А. А. Гарилюк, С. М. Зубрицкий. – Иркутск : ИГУ, 2004. – 70 с.
7. Поздняков В. А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов / В. А. Поздняков. – М. : МГИУ. – 2007. – 424 с.
8. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И. В. Золотухин. – М. : Metallurgiya, 1986. – 176 с.
9. Глезер А. М. Структура и механические свойства аморфных сплавов / А. М. Глезер, Б. В. Молотилов. – М. : Metallurgiya, 1992. – 208 с.
10. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото; Пер. с яп. – М. : Metallurgiya, 1987. – 328 с.
11. Куницкий Ю. А. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике / Ю. А. Куницкий, В. П. Коржик, Ю. С. Борисов. – К. : Техника, 1988. – 198 с.
12. Фельц А. Аморфные и стеклообразные твердые тела / А. Фельц. – М. : Мир, 1986. – 558 с.
13. Ковернистый Ю. К. Наноструктурные материалы на основе объемно-аморфизирующихся металлических сплавов / Ю. К. Ковернистый // Металлы. – 2001. – № 5. – С. 19-23.
14. Yamauchi K. Recept development of nanocrystalline soft magnetic alloys / K. Yamauchi, Y. Yoshizawa // Nanostruct. Mater. – 1995. – Vol. 6, No. 1-4. – P. 247-262.
15. Глазер А. А. Влияние быстрой кристаллизации аморфного сплава Fe₅Co₇₀Si₁₅B₁₀ на магнитные свойства / А. А. Глазер // ФММ. – 1993. – Т. 76, № 2. – С. 171-178.

16. Шевченко С. В. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства / С. В. Шевченко, Н. Н. Стеценко // УФМ. – 2004. – Т. 5. – С. 219-255.
17. Ковнеристый Ю. К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы / Ю. К. Ковнеристый. – М. : Наука, 1999. – 80 с.
18. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М. : Металлургия, 1987. – 328 с.
19. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И. В. Золотухин. – М. : Металлургия. – 1986. – 176 с.
20. Фетисов Г. П. Нанокристаллические и консолидированные материалы: Учебно-методический комплекс / Г. П. Фетисов. – Калуга, Москва : «Эйдос» (ИП Кошелев А.Б.), 2011. – 271 с.

РОЗДІЛ 3 НАНОКОМПОЗИЦІЙНІ І НАНОПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ

3.1. Наноконпозиційні матеріали

Композиційні матеріали, які являють собою гетерогенні системи, що містять, принаймні, одну фазу з розміром структурного елементу менше 100 нм називаються *наноконпозитними матеріалами*. В основу створення наноконпозитів покладено поєднання в одному матеріалі кращих властивостей складових його компонентів, спрямованих на поліпшення його фізико-механічних, хімічних, магнітних, високотемпературних властивостей, на стабілізацію наноструктури при отриманні наноконпозиту, а також у процесі його експлуатації. На рис. 3.1 приведена блок-схема змінювання механічних властивостей сучасних матеріалів.

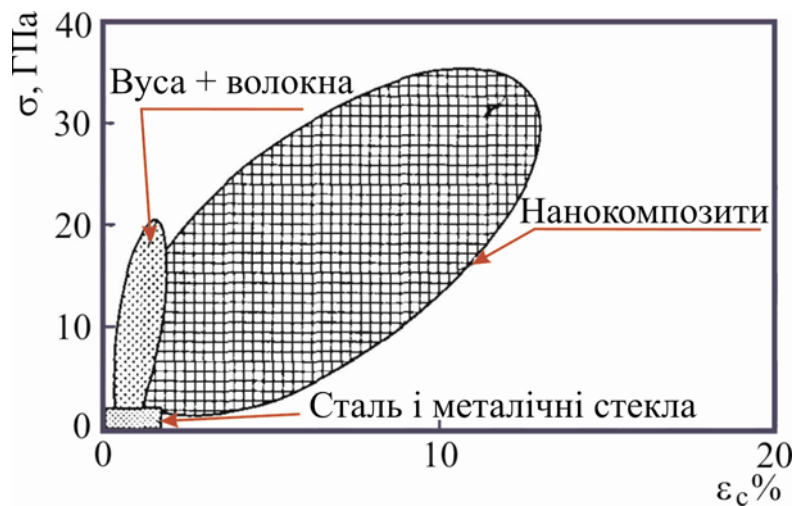


Рис. 3.1. Области перспективного розвитку сучасних матеріалів [1]

У даний час отримані десятки наноконпозитів з високими фізико-механічними властивостями. К. Нішіхара вперше класифікував наноконпозити, виходячи з геометричних розмірів зерен матриці та частинок іншої фази [2]. Описані і розроблені до цього часу наноконпозити являють собою мікро-наноконпозити, а не нано-наноконпозити, в яких матриця і різні включення мають нанорозміри. Для наноконпозитів потрібна нова класифікація, в якій матриця є нанокристалічною, а інша фаза може бути різної дисперсності і морфології (рис. 3.2) [2].

Наноконпозити заслуговують окремого розгляду, оскільки існує величезна кількість наукових публікацій, монографій з їх отримання і вивчення фізико-механічних і хімічних властивостей. Детальніше деякі фізико-механічні, теплофізичні властивості наноконпозитів, отриманих у вигляді нанокристалічних покриттів, розглянуті в розділі 5 «Плівки і покриття з нанокристалічною структурою». У цьому розділі коротко розгля-

нуті властивості наноккомпозитів, у яких матриця виконана із полімеру, а іншою фазою є різні наночастинки металів.

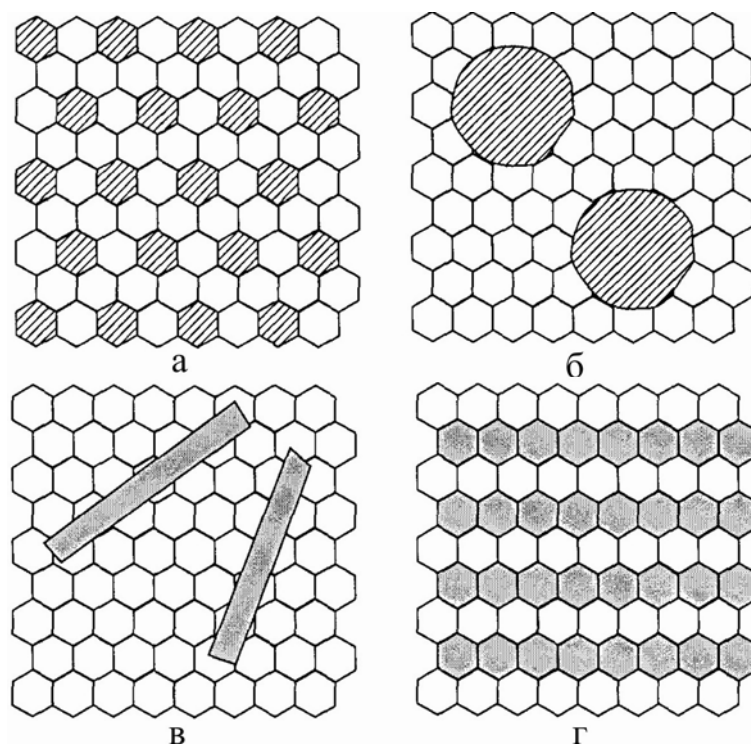


Рис. 3.2. Типи наноккомпозитів [2, 3]: а – нано-нано; б – нано-мікро; в – нано-нановуса; г – нано-наношар

Нанополімерні композити. Новим напрямом у створенні полімерних композиційних матеріалів є нанополімерне матеріалознавство. Властивості композиційних матеріалів не можуть перевершувати властивостей окремих його фаз або міжфазних шарів. Для отримання полімерних наноккомпозитів як другу фазу використовують наночастинки, при цьому необхідно враховувати розміри і топологію поверхні цих частинок (рис. 3.3).

Найбільші успіхи в отриманні наноккомпозитів були досягнуті при застосуванні золь-гель технології, в якій початковими компонентами є алкоголяти деяких хімічних елементів і органічні олігомери.

Як органічний компонент застосовують багато сполук (полістирол, поліімід, поліамід, полібутадієн і поліметилметакрилат) і, залежно від умов, реакції та вмісту компонентів одержують матеріали з різною надмолекулярної організацією. Наноккомпозити на основі кераміки та полімерів поєднують у собі якості складових компонентів: гнучкість, пружність, завоюваність полімерів і характерні для стекел твердість, стійкість до зношування, високий показник світлопереломлювання. Завдяки цьому поліпшуються багато властивостей матеріалів порівняно з вихідними компонентами [6 – 9].

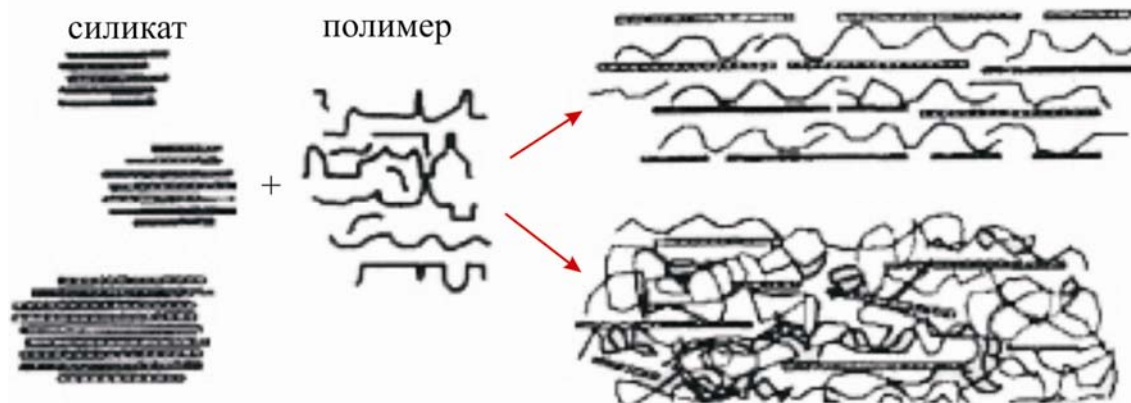


Рис. 3.3. Шаруваті нанокompозити на основі алюмосилікату і полімеру з низьким і високим його вмістом [4, 5]

Шаруваті нанокompозити створюють на основі кераміки та полімерів з використанням природних неорганічних структур, таких як монтморилоніт або вермикуліт, які зустрічаються, наприклад, у глинах. Шар монтморилоніту товщиною ~ 1 нм при реакції іонного обміну насичують мономерним попередником з активною кінцевою групою, а потім здійснюють полімеризацію.

Порівняно з чистим поліамідом вологопроникність поліамідного нанокompозиту, що містить всього 2 мас. % силікату, знижується на 60 %, а коефіцієнт термічного розширення – на 25 %. Основна проблема при створенні шаруватих нанокompозитів на основі керамік – забезпечення рівномірного розкриття шаруватих структур і розподіл мономера за матеріалом.

Відомо, що металеві та напівпровідникові нанокластери, які є другою фазою полімерних нанокompозитів, можна приготувати по-різному: випаровуванням або розпиленням металів, відновленням їх солей та іншими способами. Наприклад, кластери срібла, золота або паладію розміром 1 – 15 нм були дисперговані у плівку полістиролу (або поліметилметакрилату) при полімеризації рідкого мономера, в який попередньо осаджувався метал із парів. Металеві кластери при цьому об'єднуються в агломерати різної величини – аж до декількох десятків нанометрів. Схожу структуру мають композитні плівки, отримані одночасним осадженням парів металу та застосуванням плазмової полімеризації бензолу або гексаметилдисілазану. Нанокompозити можна отримувати також спільним осадженням парів металу і активного попередника (пара-циклофана) з подальшою його полімеризацією. Молекули п-циклофана, проходячи через піролізну зону ~ 600 °С, перетворюються в активний інтермедіат, який осідає на холодній підкладинці разом з атомами металу або молекулами напівпровідника. Потім у реакції термічної полімеризації або фотополімеризації утворюється полі-п-ксилілен (або його похідні), а в полімерній мат-

риці виникають неорганічні наночастинки або кластери розміром від 1 до 20 нм (залежно від хімічної структури попередника і умов полімеризації). Частинки в основному локалізовані в аморфних областях полімеру і організовані у надгратку.

Такий спосіб дозволяє отримувати тонкі плівки, що містять атоми різних металів та інших речовин (наприклад, фулерен C_{60}); легко варіювати концентрацію компонентів; створювати наноккомпозити високої чистоти. Отримані таким методом наноккомпозити на основі різних металів або напівпровідників і полі-*p*-ксилілена характеризуються незвичайними фотофізичними, магнітними, каталітичними і сенсорними властивостями [12]. Так, при низькому вмісті металу наночастинки не взаємодіють між собою, оскільки розділені матрицею. У цьому випадку електроопір досліджених плівок максимальний і становить $\sim 10^{12}$ Ом. Якщо концентрацію металу збільшити, опір зразків може знизитися до 100 Ом.

Наноккомпозиційні матеріали отримують також на основі блоксополімерів. З'єднуючись один з одним, вони утворюють блок, або домен, який багато разів повторюється у полімерному ланцюжку.

Магнітні властивості полімерних наноккомпозитів, що містять частинки заліза (~ 20 нм), які мають оксидні поверхневі плівки, впливали на відносно високе значення коерцитивної сили (20800 А/м).

На рис. 3.4 представлена залежність намагніченості від індукції магнітного поля для частинок Fe, покритих полімером.

Звертає на себе увагу гостре перемикання біля нульової області поля. Такі залежності спостерігаються лише для частинок з покриттям. Полімерна матриця впливає на магнітну взаємодію, анізотропію, при цьому герметизуючи окремі наночастинки. Технологія приготування таких матеріалів включала введення пентакарбонілу заліза у мономер стиролу з впливом мікрохвильової плазмової системи. Середній розмір частинок становив 15 – 20 нм.

Відомо, що взаємодія полімеру з наночастинками здійснюється двома принципово різними способами – фізичним або хімічним. Нековалентна взаємодія наночастинок з макромолекулою досить слаба (порядку 10^{-4} Дж/м²). У разі хемосорбції ефективність такої взаємодії визначається числом полярних груп адсорбованого полімеру на одиниці поверхні незалежно від форми макромолекул. При цьому важлива не лише присутність у полімері певних функціональних груп, але і їх інтенсивна взаємодія з поверхневими атомами наночастинок. У системах на основі нерозчинних полімерів процеси отримання наноккомпозитів істотно ускладнюються через дифузії відновлюваних іонів у полімерну матрицю [16 – 19].

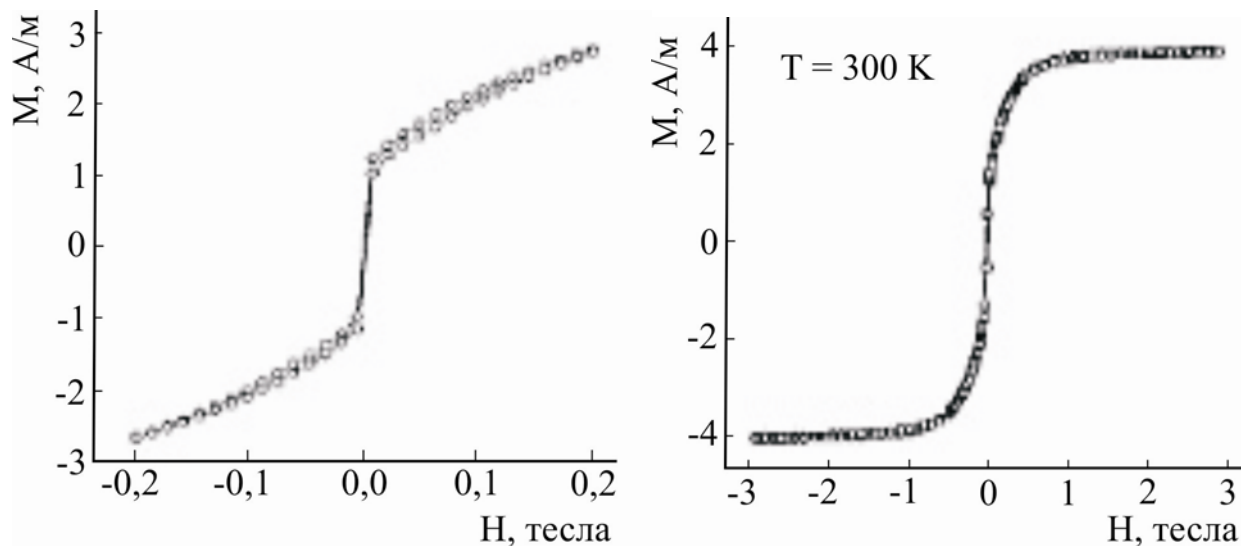


Рис. 3.4. Залежність намагніченості від величини поля [10]

У порах матриці за методом протитечійної дифузії локалізуються наночастинки відновленого металу, що утворюються через послідовні стадії: проникнення іонів металу і відновника у полімерну матрицю, дифузія реагентів у глибину матриці та хімічної реакції. Розмір генерованих наночастинок залежить від умов взаємодії і параметрів пористої структури полімеру і меншою мірою – від природи металу. Підвищення вмісту металу в полімері досягається переважно шляхом зростання розмірів частинок, а не їх кількості. При цьому структура таких нанокомпозитів, а також розподіл металевих шару вздовж поперечного перерізу полімерної матриці визначаються шириною реакційної зони, яка залежить від співвідношень між коефіцієнтом дифузії D і константою швидкості хімічної реакції k . При $D \ll k$ швидкість відкладення металевих частинок лімітується швидкістю дифузії, при цьому ширина реакційної зони мінімальна. При $D \gg k$ реакційна зона поширюється на увесь поперечний переріз полімерної плівки. Регулюючи співвідношення між цими параметрами (в'язкістю розчину, температурою, концентрацією реагентів тощо), можна отримувати нанокомпозитні матеріали з різними модельними схемами. Залежно від природи полімерної матриці при відновленні іонів металів можуть утворюватися нанокомпозити різного хімічного складу. Наприклад, при відновленні Cu^{2+} в набухаючих матрицях (полівініловий спирт, целюлоза та інше) утворюється оксид міді, у пористих (поліетилен, політетрафторетилен) – переважно мідь.

Одним із способів формування металополімерів є високошвидкісне термічне розкладання прекурсорів (найчастіше карбонілів металів) у розчині розплаву полімерів. У розплаві зберігається ближній порядок структури вихідного полімеру, а наявні в ньому порожнечі стають доступними для локалізації виникаючих частинок. У першу чергу, вони впроваджуються в міжсферолітні області полімерної матриці, у простір між ламеля-

ми і в центри сферолітів. При цьому спостерігається сильна взаємодія між наночастинками і полімерними ланцюгами.

Наногетерогенними композиційними матеріалами є і продукти, отримані відновленням іонів металів у нанопори полімерів як у нанореакторах, наприклад, в іонообмінних смолах. У них пори виконують функції транспортних артерій для проникнення нанорозмірних частинок або їх прекурсорів у приповерхневий шар полімеру.

За розмірами пори поділяються на три типи: мікропори ($r < 1,5$ нм), мезопори, або перехідні пори ($r = 1,5 - 30$ нм) і макропори ($r = 30 - 6400$ нм). Пори можуть бути замкнуті і наскрізні.

Полімери, як правило, містять пори найрізноманітніших типів, розмірів і форм. Схема формування наночастинок у щепленому шарі показана на рис. 3.5.

Метод Ленгмюра-Блоджетта, будучи аналогом молекулярно-променевої епітаксії, дозволяє створювати двовимірні і багат шарові системи та надгратки на базі органічних і біологічних молекул та їх поєднання. Із застосуванням цієї техніки можна створювати нанорозмірні органічні та біоорганічні системи на твердих підкладках. Наприклад, з використанням вищезгаданого методу Ленгмюра-Блоджетта були отримані надтонкі (~ 1 нм) плівки зі співполімеру вініліденфториду з трифторетиленом (ПВДФ, ТрФЕ), в яких вперше виявлено явище двовимірного сегнетоелектрики (рис. 3.6).

Синтез металомістких полімерів на основі низькотемпературної твердофазної полімеризації *n*-ксиліленових мономерів у присутності різних металів показує, що мономери, які утворюються при піролізі відповідних *n*-циклофанових сполук, відрізняються високою реакційною здатністю у твердому стані навіть при низьких температурах. Провідність отриманих полі-*n*-ксиліленових композитних плівок з наночастинками металів істотно змінюється під впливом різних хімічних сполук у навколишній атмосфері. Залежно від природи і вмісту металевих наночастинок провідність плівок «відгукується» на різні сполуки. Такі плівки можуть «працювати» як селективні та чутливі сенсори на стан навколишнього середовища. У полімерних композитних матеріалах наночастинок феромагнітного матеріалу є феромагнітними монодоменами, ізольованими у матриці немагнітного полімерного матеріалу. Такі плівки з високим вмістом наночастинок відкривають нові перспективи для створення магнітних систем із високою щільністю запису і зберігання інформації.

Так, наприклад, у роботі [15] описано вплив магнітного поля на провідність отриманих плівок з частково окисленими наночастинками заліза, що містять залізне ядро, оточене оболонкою оксидів заліза.

У дослідженому інтервалі U (від 0 до 50 В) змінювання провідності під дією магнітного поля дуже мале на границях інтервалу і досягає максимального значення 34 % при U близько 30 В. Після виключення магніт-

ного поля провідність плівки швидко повертається до початкового значення, так що ефект магнітного поля є оборотним. Після повного окислення наночастинок ефект негативного магнітного опору плівки зникає. Це, мабуть, обумовлене особливостями перенесення електронів у магнітному полі.

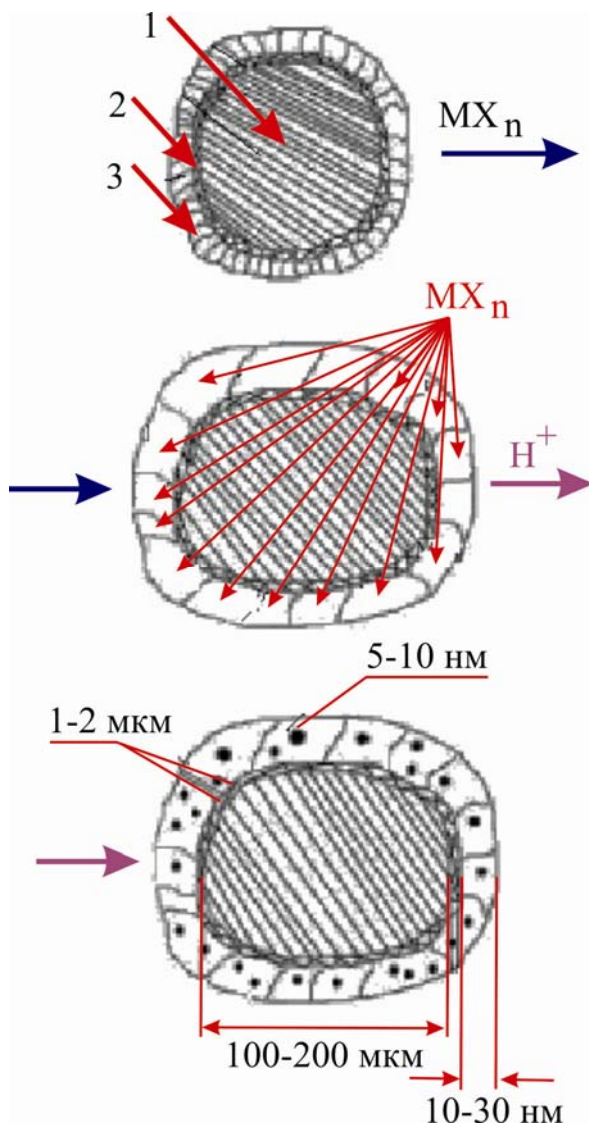


Рис. 3.5. Принципова схема формування наночастинок у щепленому шарі: 1 – поліетилен; 2 – проміжний шар; 3 – прищеплена полімеризацією акрилова кислота (ПАК) [13]

Якщо, наприклад, взяти двофазну систему, що складається з металевих нанорозмірних частинок у непровідній матриці, то властивості такої системи будуть залежати від об'ємної концентрації металевої фази M . При $M > M_c \approx 0,5$ у наноккомпозиті. При цьому ми маємо перколяційний металевий кластер – розгалужена «сітка», що поширюється на весь зразок і складається з контактуючих одна з одною металевих частинок. Провідність такої системи носить металевий характер. При малій частці металевої фази ($M < M_c$) провідність здійснюється шляхом тунелювання носіїв

заряду між окремими частинками (гранулами) нанокompозиту.

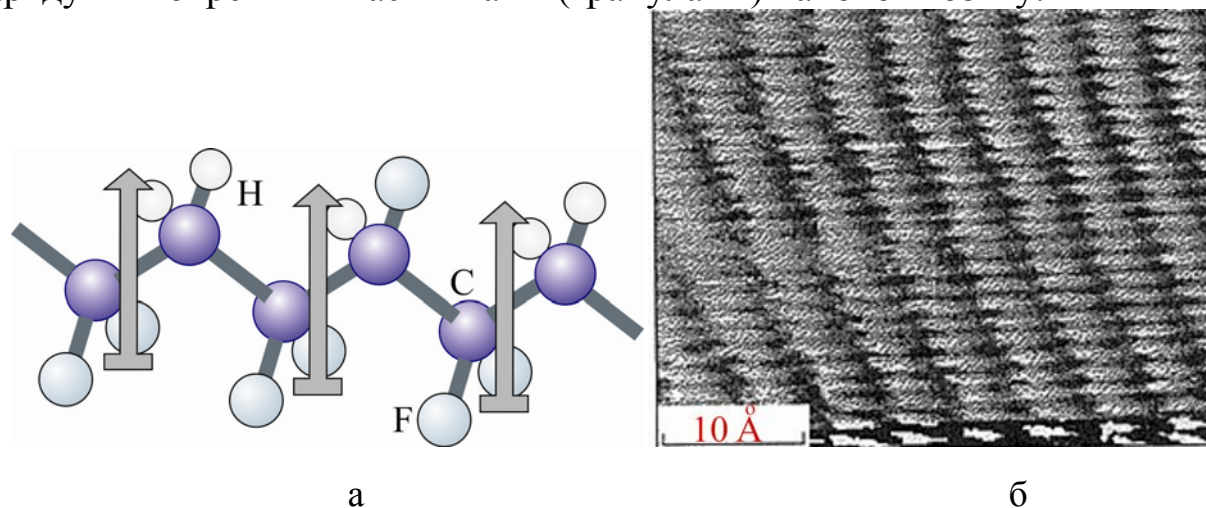


Рис. 3.6. Ілюстрація сегнетоелектричного ефекту в ультратонких шарах співполімеру вініліденфториду з трифторетеленом (ПВДФ): а – структура полімерної молекули, б – СТМ зображення моношару (ПВДФ, ТрФЕ) [15]

Цікаві властивості нанокompозитів із гранулами з феромагнітного металу. При $M > M_c$ зразок містить «нескінченний» феромагнітний кластер і його магнітні властивості близькі до властивостей об'ємного металу з чітко вираженою температурою Кюрі. При досить малому розмірі гранул (не більше $\sim 10 - 100$ нм залежно від їх матеріалу) гранули однодоменні, а напрям їхнього магнітного моменту визначається «грою» між орієнтацією зовнішнього магнітного поля і стабілізуючою дією магнітної анізотропії – кристалічної або геометричної.

Імовірність міжгранульних тунельних переходів залежить від взаємної орієнтації магнітних моментів гранул, якою можна керувати за допомогою зовнішнього магнітного поля. Це приводить до ефекту так званого «гігантського» магнітоопору, що полягає у дуже великому (порівняно зі звичайними металами) відносному змінюванні опору таких нанокompозитів у магнітному полі, яке досягає декількох десятків відсотків. За допомогою температури або магнітного поля можна ефективно (тобто істотно і зворотно) змінювати різні властивості нанокompозитів, що, в принципі, відкриває можливості їх практичного застосування. Так, наприклад, у [20] повідомлялося про розробку нового типу нанокompозитного матеріалу, який являє собою тонкодисперсний металевий порошок у сполучному матеріалі типу непровідного еластомеру. При цьому вказується, що провідність такого матеріалу змінюється на кілька порядків при різних деформаціях (стисканні, скручуванні або розтягуванні). Це явище пов'язане із фізичною природою тунельної провідності нанокompозитів і має дуже серйозні перспективи практичного застосування.

Особливий інтерес являє отримання матеріалів із розподіленими у неорганічній матриці наночастинками або кластерами металів, що

пов'язано не лише з використанням їх у каталізі та електротехніці, але і з розробкою «стелс-технологій».

3.2. Нанопористі матеріали

Формально нанопористі матеріали можна розглядати як нанокомпозитні, в яких пори відіграють роль другої фази, випадково чи закономірно розподіленої у матриці (рис. 3.7). Однак є кілька фізичних причин для того, щоб їх виділити в окремий клас матеріалів.

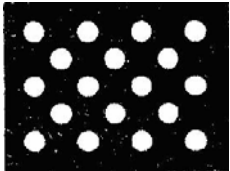
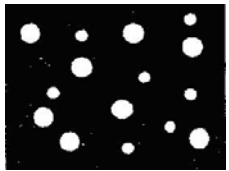


Нанопористі матеріали	Упорядковані	Неупорядковані
З не наскрізними порожнинами		
З наскрізними порожнинами		

Рис. 3.7. Основні типи нанопористих матеріалів [24]

Враховуючи різноманіття існуючих нанопористих систем при відсутності універсальних критеріїв їх опису, ґрунтовний розгляд генезису, поведінки та впливу пор на властивості твердих тіл, доцільніше розпочати з визначення понять вільного об'єму і власне пористості, оскільки кожне з цих понять не завжди однозначне.

Вільний об'єм. Визначимо вільний об'єм V_v у твердому тілі як не заповнений атомами простір з електронною щільністю, близькою до нульової. Характер розподілу вільного об'єму обумовлений ступенем просторової однорідності упаковки атомів і може бути встановлений шляхом аналізу функцій розподілу електронної щільності. При цьому важлива конкретизація поняття вільного об'єму з урахуванням способу його визначення. Так, геометричний вільний об'єм V_v визначається такою формулою:

$$V_v = V - \Sigma \omega, \quad (3.1)$$

де $\Sigma\omega$ – сумарний власний об’єм атомів, що характеризує об’єм, зайнятий у твердому тілі фазою «порожнечі». У цьому випадку пору можна розглядати як локальне виділення вільного об’єму, що характеризується певними формою, місцем локалізації і розмірами, які істотно перевищують між-атомні відстані речовини матриці. Тоді відношення сумарного об’єму $V - V_k$, що займається у тілі фазою «порожнечі», до повного об’єму тіла характеризує об’ємну частку (у процентному вираженні – об’ємну концентрацію) пор, або пористість C тіла. Величину, зворотну пористості, називають *ступенем заповнення*. Як V_k приймається об’єм ідентичного за хімічним складом компактного тіла, рівного за масою тілу, що містить пори. Якщо $K_{yn} = \Sigma\omega/V$ – коефіцієнт упаковки атомів, то відносний геометрично вільний об’єм являє собою величину $1 - K_{yn}$. Невід’ємними компонентами вільного об’єму в кристалах є також міжвузлові порожнечі різних типів, які, однак, згідно з обраними критеріями, не можуть бути віднесені до пор.

Що стосується пористості, то відомі два підходи до визначення поняття пористості. Один з них заснований на уявленні про пори як про характерний і невід’ємний компонент структури, що визначає походження, властивості і призначення матеріалу. Цей підхід є звичайним для об’єктів, що містять значне число порожнеч (грунти, піноматеріали, тканини, активоване вугілля, гелі, цеоліти, пориста кераміка, деякі види тонковолокнистих структур, пористі спечені композиційні матеріали). При цьому нерідко говорять про пористий стан речовини, через те, що стосовно деяких із зазначених систем не завжди можливо дати чітке визначення індивідуально взятої пори, і для їх опису залучають статистичну геометрію, стереологію, методи статистичної та стохастичної фізики, методи молекулярних аналогій, а також емпіричні методи з залученням методів теорії випадкових функцій та інше. Для того, щоб полегшити вивчення морфологічних характеристик, які багато у чому визначають протікання різних процесів у пористому середовищі, реальні пористі системи поділяють за механізмом утворення (системи зростання або субстанційно пористі системи, системи складання, а також комбіновані системи) і за структурною ознакою (системи з упорядкованим і неупорядкованим розташуванням елементів структури).

Системи зростання утворюються шляхом диспергування макроскопічно суцільного середовища у процесах сублімації і конденсації, затвердіння, в результаті хімічних реакцій, у біологічних процесах. До них можна віднести отверділі піни, губки, кокс, активоване вугілля, пемзи, цеоліти, тонкі конденсовані шари термічно стійких матеріалів, осаджені на хімічно нейтральні підкладинки в умовах значного переохолодження і відсутності хемосорбції, волокна целюлози, скелети деяких рослин і організмів.

При випадковому, довільному складанні достатнього числа елементів, власною пористістю яких можна знехтувати, утворюються системи складання, наприклад, колоїдні системи (гелі у сухому стані), сипучі матеріали, волокна фільтрів, пряжа, папір і т. п. Комбіновані (або складні) системи розглядаються як наслідок поєднання систем зростання з системами складання, зокрема продукти пресування і спікання у порошковій металургії, кераміка, тканини, будівельні матеріали, пористі стекла та інші системи, при побудові яких утворенню пор передуює, наприклад, процес випадкового або закономірного складання (віднімання) окремих елементів даної системи. Сюди ж можна віднести і різні конденсати, осаджені в умовах переохолодження, за умови, що конденсована система знаходиться в недостатньо замороженому стані, коли забезпечена можливість протікання структурних перетворень в постконденсаційний період.

Інший підхід до визначення поняття пористості полягає у розгляді пор як тривимірних недосконалостей (дефектів) структури твердого тіла поряд з нульвимірними, одновимірними і двовимірними дефектами. Подібне уявлення про пори виправдане стосовно матеріалів, походження і призначення яких не пов'язане безпосередньо з порами як характерним «компонентом» структури. До таких матеріалів відносять низькопористі литі метали і сплави, прокат, більшість мінералів, стекл та інше. Слід, однак, мати на увазі умовність термінів «низькопористий» і «високопористий», коректність яких очевидна лише при врахуванні дисперсності, форми, орієнтування і розподілу пор за розмірами у разі застосування статистичних методів. Необхідність такого поділу відпадає при аналізі впливу пор на властивості матеріалів у зв'язку з неоднаковою чутливістю різних властивостей до наявності пор, їх числа, дисперсності, форми і характеру розподілу їх за об'ємом. Обидва зазначених підходи можна замінити одним, якщо розглядати пори як чужорідні фазові включення або як фазово-структурні неоднорідності твердого тіла, що зручно при термодинамічному описі пористих систем та їх діаграмному поданні. Такий підхід дозволяє оцінювати ступінь лабільності кожної системи, встановлювати оптимальні термодинамічні параметри для станів, коли дану систему правомірно розглядати як умовно «застиглу».

Морфологічні характеристики пор. Морфологічні особливості пор як об'ємних неоднорідностей обумовлені їх побудовою (рис. 3.8). До внутрішніх пор (а) відносять ізольовані, замкнуті в об'ємі тіла поодинокі несуцільності і «закупорені» ансамблі пор, які можуть мати взаємне сполучення. При оцінках загальної поверхні тіла поверхня внутрішніх пор не враховується. До відкритих пор відносять наскрізні (б) і тупикові (в), що являють собою однобічно закриті капіляри довільної форми. Таким чином, загальна пористість тіла S являється сумою:

$$S = S_{вн} + S_{відкр} = S_{вн} + S_{наскр} + S_{т}, \quad (3.2)$$

де $C_{вн}$ і $C_{відкр}$ – внутрішня і відкрита пористість; $C_{наскр}$ і C_m – об’ємні частки наскрізних і тупикових пор. Характеризуючись у загальному випадку довільною формою і розмірами, пори можуть бути локалізовані як у середині елементів структури твердого тіла (наприклад, всередині кристалітів, фрагментів, блоків, осередків або гранул), так і за їх границями, залежно від передісторії речовини, її енергетичного балансу і структури. При цьому розрізняють хаотичне і впорядковане розташування пор, за аналогією із модульованими структурами, що пов’язане з утворенням надграток із пор (простих і складних) або підсистем, які періодично чергуються з порожнистими осередками з різним ступенем упорядкування. У багатьох матеріалах (наприклад, у конденсатах, анізотропних композиційних та інших, чутливих до орієнтовного впливу матеріалах) може спостерігатися виражена переважна орієнтація у розташуванні пор.

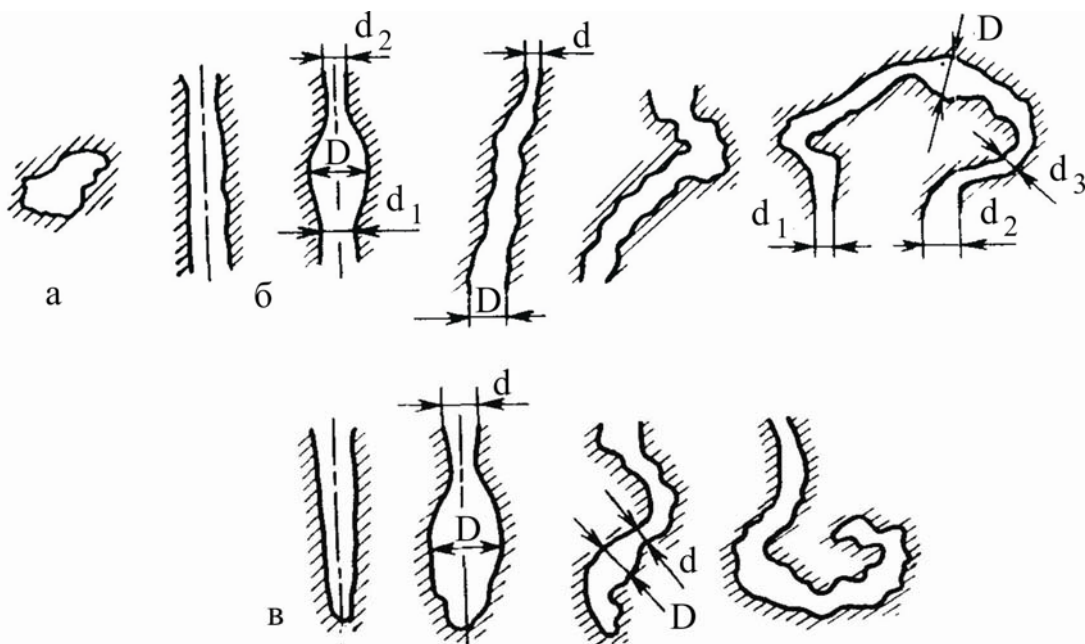


Рис. 3.8. Типи пор у твердих тілах: а – внутрішні (закриті), б – відкриті наскрізні; в – відкриті тупикові [22, 23]

Наявність великої кількості дрібних пор або каналів (їх поперечний розмір може коливатися від 0,3 – 0,4 нм до одиниць мікрометрів) надає нанопористим матеріалам низку особливих фізичних властивостей. У методичному аспекті, пористі матеріали діляться на 3 класи: мікропористі (характерний розмір пор $R < 2$ нм, мезопористі ($2 < R \ll 50$ нм) і макропористі ($R > 50$ нм)). Серед мікропор виділяють супермікропори з розміром у діапазоні 0,7 – 2 нм та ультрамікропори з розміром $< 0,6 - 0,7$ нм. Це дещо відрізняється від прийнятої в матеріалознавстві класифікації наноструктурних матеріалів у бік зміщення всіх границь між названими групами в область менших R . Однак саме поділ, його принципи і наслідки залишаються схожими. Поверхнєве (у всіх сенсах цього слова) пояснення

такої специфіки полягає у тому, що вільна і доступна для взаємодії з газами і рідинами поверхня може перевищувати таку в суцільних твердих тілах на порядки величин і перевищувати $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Це приводить до поліпшення умов для гетерофазних хімічних і каталітичних реакцій, до збільшення сорбційної ємності тощо. Однак просте збільшення питомої поверхні далеко не вичерпує причин підвищення подібної активності нанопористих матеріалів. Велике відносне число атомів, що знаходяться на поверхні і в приповерхневих шарах з високою кривизною, може радикально змінити властивості самого матеріалу, як і властивості атомів і молекул, адсорбованих порами з навколишнього середовища.

Важливою характеристикою пористих тіл також є проникність для газових і рідких середовищ. При наноскопічних поперечних розмірах пор вона може стати різною для молекул різних форм і розмірів, тобто нанопористі матеріали можуть використовуватися в селективних молекулярних ситах і фільтрах (К – наночастинки каталізатора; А і В – вихідні реагенти; А + В – синтезований продукт) (рис. 3.9).

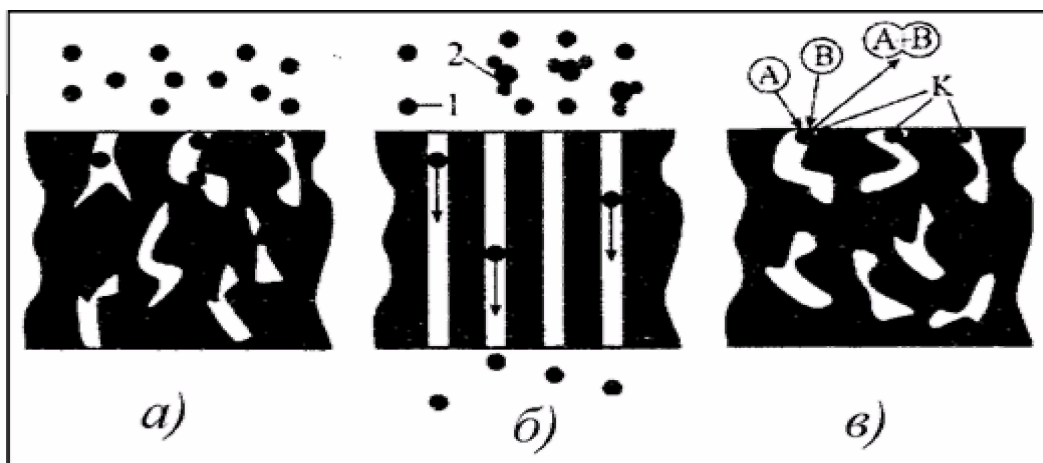


Рис. 3.9. Три основних види взаємодії нанопористих матеріалів з навколишнім середовищем: а – адсорбція; б – фільтрація, поділ сумішей; в – каталіз; 1 – маленькі молекули; 2 – великі молекули [3]

Пористі проникні матеріали широко застосовуються: як фільтри для механічного очищення рідин і газів, їх сушіння та підігрівання, для вибіркової фільтрації, розділення і збагачення газів, для аерації рідин, порошкподібних матеріалів і проведення реакцій у киплячому шарі, для дозування і рівномірного розподілу рідини чи газу, для випарного охолодження високотемпературних конструкцій, як регенераторів сумішей, пилоуловлювачів, зволожувачів, опріснювачів, ядерних мембранних фільтрів та інші.

Характер і кінетика процесів протікання газів і рідин через пористі середовища визначаються, головним чином, співвідношенням розмірів пор і молекул флюїду, дією адсорбційних і електростатичних сил, концен-

трацією, формою, орієнтуванням пор і розподілом їх за розмірами в матеріалі, міжфазним натягненням біля входу в нанопори.

Швидкість всмоктування рідини нанопорою радіуса R наближено можна оцінити за таким виразом:

$$\frac{l_p}{\tau} = \frac{R^2 \rho}{8\eta_p} \left(2\alpha \rho_p R \cos \frac{\theta}{R} - g \sin \beta_k \right), \quad (3.3)$$

де $l_{жс}$ – довжина стовпчика рідини в нанопорі, вбраної за час τ ; $\eta_{жс}$ і $\rho_{жс}$ – коефіцієнт в'язкості і питома вага всмоктуваної рідини; α і θ – поверхневий натяг рідини і крайовий кут змочування; β_k – кут нахилу осі нанопори до горизонту; g – прискорення сили тяжіння. Однак для складної системи розгалуження нанопор розрахунок швидкості всмоктування рідини за формулою (3.3) є лише орієнтовним.

Основними якостями пористих матеріалів фільтрувального призначення є проникність, ступінь тонкості очищення, затримуюча здатність, механічна міцність, а при роботі в умовах фільтрації агресивних флюїдів і підвищеної температури – також хімічна і термічна стійкість. Ступінь проникності матеріалу визначається швидкістю течії флюїду через одиницю площі й одиницю товщини матеріалу при заданому тиску. Розрізняють три основні типи перенесення флюїду (речовини) через пористе середовище: *дифузію* при постійному тиску під дією градієнтів концентрації і температури; *ефузію* – протікання у вільно-молекулярному режимі (кнудсенівське протікання), коли частотою зіткнень між молекулами флюїду порівняно з частотою їх зіткнень з поверхнями нанопор можна знехтувати, а також в'язке ламінарне протікання, або транспірація за конвективним механізмом, коли флюїд протікає як суцільне середовище.

З точки зору основного матеріалу або технології, які застосовуються у виробництві нанопористих матеріалів, їх можна розділити на такі: керамічні, металеві, напівпровідникові, полімерні та біологічні.

Пористі матеріали застосовуються в протигазах, системах автономного життєзабезпечення на підводних човнах і населених космічних станціях, можуть використовуватися у фільтрах для тонкого очищення повітря і води від забруднень (у тому числі від хімічних та бактеріологічних отруйних речовин). Для їх ефективної роботи важливим є перевернення перколяційної межі, за якою не пов'язані між собою пори і канали починають утворювати наскрізні проходи для пропускання текучого середовища. У подібних застосуваннях особливу цінність набувають матеріали з наскрізними каналами правильної геометричної форми і з однаковими розмірами, оскільки, чим менше розкид останніх, тим вище селективні властивості фільтра.

У хімічній, металургійній та біотехнологічній галузях промисловості одним із найпопулярніших типів нанопористих матеріалів, які широко застосовуються, є цеоліти – алюмосилікати, які отримують з особливих глин. Після спеціальної термообробки в них створюються пори з розмірами приблизно 0,1 – 10 нм, які утворюють тривимірну структуру з наскрізними каналами. Розмір пор залежить від числа атомів кисню в циклічних структурах, що утворюють цеоліти. Це дозволяє легко «налаштувати» матеріал на поглинання певних молекул або поділ їх сумішей у мембранних фільтрах. На початку 90-х років минулого століття фірма Mobile Oil ОН повідомила про завершення розробки нового класу алюмосилікатів (МСМ-41 та інших), що містять впорядковані циліндричні пори діаметром 2 – 10 нм з малою дисперсією розмірів, отже такі, що характеризуються високою селективністю.

Ключова проблема створення пористих наноматеріалів сьогодні – це управління розміром, формою пор і рівномірністю їх розподілу в просторі. В Інституті проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України запропонований простий метод для виготовлення пористих матеріалів із чітко вираженою структурою субмікронного масштабу [3]. Метод заснований на ефекті самозбирання структур типу ядро – оболонка за допомогою гетерофазного коагуляційного процесу. Монодисперсні субмікронні полімерні сфери застосовувалися як шаблони ядра, а нанорозмірні керамічні частинки – як *мішень матеріалу*. Модифікація поверхні наночастинок і суміші з полімером можлива внаслідок гетерокоагуляції, і структура ядро – оболонка самозбирається під дією кулонівських сил. При упаковці шаруватих частинок у процесі вакуумної фільтрації формується щільноупакована структура. Потім полімер видаляють у процесі прожарювання і формують необхідну пористу структуру. Розмір пор можна контролювати, змінюючи розмір і форму ядра полімеру, пористість також легко задається об'ємним співвідношенням частинок полімер/кераміка. Цей процес можна застосовувати для виробництва різноманітних пористих структур.

Пористі матеріали широко застосовуються у процесах перетворення вихлопних газів, очищення рідин, каталітичного риформінгу в хімічній промисловості і т. п. Для оптимізації властивостей пористих матеріалів необхідно контролювати структуру пор. Так, наприклад, при використанні пористого оксиду алюмінію Al_2O_3 як носія срібного каталізатора у виробництві етилену необхідно, щоб макропори характеризувалися мінімальним відхиленням за розміром. Мікрофільтрація на основі керамічних мембран є іншим вельми перспективним застосуванням нанопористого оксиду алюмінію. Однак типові керамічні мембрани, що формуються спіканням нанодисперсних порошків оксиду алюмінію, демонструють відносно невисоку проникність через низьку пористість. Для отримання мембранних фільтрів із високою проникністю альтернативним спіканню методом є

золь-гель конденсація або осадження із хімічної пари. Осадження ультрадисперсних порошків на пористу підкладку також представляє альтернативний метод для отримання мембранних фільтрів [25].

Значний інтерес викликало відкриття у 90-х роках люмінесценції пористого кремнію в області видимого діапазону світла, яка відсутня у звичайного монокристалічного кремнію (у ньому, як відомо, спостерігається лише слабка флюоресценція в інфрачервоній області спектра з енергіями квантів $\sim 1,0 - 1,2$ eV, близьких до ширини забороненої зони). Крім фотолюмінесценції пористий кремній демонструє також електролюмінесценцію і катодолюмінесценцію (тобто випускання видимого світла під дією прикладеної напруги і падаючих на його поверхню електронів).

Пористі матеріали становлять значний інтерес, оскільки відкривають можливість широкого комбінаторного поєднання з наночастинками, розміщеними у мезопорах.

Контрольні запитання

1. Що таке наноконпозиційний матеріал?
2. У чому полягає відмінність металевого наноконпозиту від полімерного?
3. Які існують типи наноконпозитів?
4. Як змінюються магнітні властивості полімерних конпозитів?
5. Наведіть приклади формування металополімерних наноконпозитів.
6. Перерахуйте типи нанопористих матеріалів.
7. Чим характеризується пористість?
8. Визначте сучасну ключову проблему у створенні нанопористих матеріалів.
9. Назвіть і схарактеризуйте види взаємодії нанопористих матеріалів з навколишнім середовищем.
10. Що таке цеоліти і де вони застосовуються?

Література до розділу 3

1. Veprek S. Towards the understanding of the mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites / S. Veprek, A. S. Argon // J. Vac. Sci. and Technol. – 2002. – Vol. 20, No. 2. – P. 650-664.
2. Niihara K. Nanophase and Nanocomposite Materials / K. Niihara, A. Nakahira, T. Sekino // 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. Консолидированные наноструктурные материалы / А. В. Рагуля, В. В. Скороход. – К. : Наукова думка, 2007. – 374 с.

4. Kelly P. Reduction of residual stress in montmorillonite epoxy compounds / P. Kelly, F. Akelah, A. Moet // *J. Mat. Sci.* – 1994. – Vol. 28. – P. 2274-2280.
5. Чвалун С. Н. Полимерные нанокompозиты / С. Н. Чвалун // *Природа*. – 2002. – № 7. – С. 2-12.
6. Kuntz J. D. Nanocrystalline – matrix ceramic composites for improved fracture toughness / J. D. Kuntz, G.-D. Zhan, A. K. Mukherjee // *MRS Bulletin*. – 2004. – No. 1. – P. 22-27.
7. Wilson J. L. Synthesis and Magnetic Properties of Polymer Nanocomposites with Embedded Iron Nanoparticles / J. L. Wilson, P. Poddar, N. A. Frey et al. // *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 високомолекулярних сполук НАН України. – 2002. – 18 с.
9. Tuominen M. Functional Nanostructures Based On Polymeric Templates / M. Tuominen, T. Russell, J. Penelle et al. // *NSF Partnership in Nanotechnology Conference*. – 2001. – Jan. – P. 29-30.
10. Srikanth H. Magnetic studies of polymer-coated Fe nanoparticles synthesized by microwave plasma polymerization / H. Srikanth, R. Hajndl, C. Chirinos et al. // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol. 79, No. 21. – P. 45-51.
11. Biswas A. Controlled Generation of Ni Nanoparticles in the Capping Layers of Teflon AF by Vapor-Phase Tandem Evaporation / A. Biswas, Z. Marton, J. Kanzow et al. // *Nano Letters*. – 2003. – Vol. 3, No. 1. – P. 69-73.
12. Gerasimov G. N. Cryochemical synthesis and structure of metalcontaining polypicylencs: system poly (chloropxylylene) Ag / G. N. Gerasimov, V. A. Sochilin, S. N. Chvalun et al. // *Macromol Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 197. – P. 1387-1393.
13. Помогайло А. Д. Металлополимерные нанокompозиты с контролируемой молекулярной архитектурой / А. Д. Помогайло // *Российский химический журнал*. – 2002. – Т. XLMI. – № 5. – С. 64-73.
14. Сергеев Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии / Г. Б. Сергеев // *Российский химический журнал*. – 2002. – Т. XLVI. – № 5. – С. 22-29.
15. Ковальчук М. В. Органические наноматериалы, наноструктуры и нанодиагностика / М. В. Ковальчук // *Вестник Российской академии наук*. – 2003. – Т. 73. – № 5. – С. 405-409.
16. Трахтенберг Л. И. Нанокompозитные металлополимерные пленки, сенсорные, каталитические и электрофизические свойства / Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, В. К. Потапов и др. // *Вестник Московского университета. Серия химия*. – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 325-331.
17. Garsia M. Magnetoresistance in excess of 200 % in Ballistic Ni Nanocontacts at Room Temperature and 1000e / M. Garsia, Y.-W. Zhao // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 82 (14). – P. 2923-2926.

18. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р. А. Андриевский // Рос. хим. журнал. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 50-56.
19. Дементьева О. В. Новый подход к исследованию поверхностных слоев стеклообразных полимеров / О. В. Дементьева, В. М. Рудой, И. В. Яминский и др. // Бутлеровские сообщения. – 2001. – № 4. – С. 1-5.
20. Лагутин А. С. Сильные импульсные магнитные поля в физическом эксперименте / А. С. Лагутин, В. И. Ожегин. – М. : Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.
21. Tarasov K. A. Formation of nanosized metal particles of cobalt, nickel and copper in the matrix of layered double hydroxide / K. A. Tarasov, V. P. Isupov, V. V. Bokhonov et al. // Journal of Material Synthesis and Processing. – 2000. – Vol. 8, No. 1 – P. 21-27.
22. Черемской П. Г. Поры в твердом теле / П. Г. Черемской, В. В. Слезов, В. И. Бетехин. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.
23. Кластерные и наноструктурные материалы. – Т 3 / А. П. Шпак, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий и др. – К. : ИД «Академпериодика», 2005. – 516 с.
24. Трибологическое материаловедение и трибология / Н. Е. Денисова, В. А. Шорин, И. Н. Гонтарь и др. – Пенза : ПГУ, 2006. – 238 с.
25. Sokolov S., Bell D., Stein A. Preparation and characterization of macroporous alpha-alumina / S. Sokolov, D. Bell, A. Stein // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86, No. 9. – P. 1481-1486.

РОЗДІЛ 4 ВУГЛЕЦЬ І ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ

4.1. Вуглець як хімічний елемент

4.1.1. Поширеність вуглецю в природі. Коротка історія відкриття та вивчення атомарного вуглецю

Вуглець відомий людству з давніх часів. Наші пращури після освоєння вогню регулярно мали справу з деревним вугіллям, кіптявою і сажею. Пізніше люди познайомилися з викопним кам'яним вугіллям, який використовували при плавці металів і з іншою метою. Дуже рано люди познайомилися також і з двома алотропними модифікаціями кристалічного вуглецю – алмазом і графітом. У природі немає іншого хімічного елемента, який міг би зрівнятися з вуглецем за різноманітністю властивостей, кількістю утворюваних сполук і важливості тієї ролі, яку він відіграє в існуванні всього живого на Землі. Атоми вуглецю завдяки особливостям своєї електронної будови, як ніякі інші атоми, здатні утворювати дуже велику кількість різних зв'язків з іншими вуглецевими або не вуглецевими атомами. Д. І. Менделєєв в «Основах хімії» писав: «Здатність атомів вугілля з'єднуватися між собою і давати складні молекули проявляється у всіх вуглецевих з'єднаннях ... Ні в одному з елементів такої здатності до ускладнення не розвинене такою мірою, як у вуглецю». Цим пояснюється велика різноманітність алотропних модифікацій чистого вуглецю і сполук на його основі, зокрема, органічних. На теперішній час кількість відомих органічних сполук перевищило вже 50 млн, а кількість відомих неорганічних сполук, утворених усіма іншими атомами таблиці Менделєєва, як мінімум, в 100 разів менша. Сполуки вуглецю складають основу земного життя. Приблизні оцінки показують, що загальний вміст вуглецю в організмі людини досягає в середньому близько 21 %. Він становить 2/3 маси м'язів і 1/3 маси кісткової тканини. Тому властивості вуглецевих сполук багато в чому визначають допустимі умови, в яких людина, і взагалі будь-яке життя на Землі, можуть існувати. У сучасній науці і техніці значення вуглецю також важко переоцінити. Людина вже багато знає про вуглець, але він і далі, особливо в останні роки, інтригує своїми таємницями, завісу над якими періодично відкриває.

Доказ того, що вуглець є хімічним елементом, а дуже різні за властивостями речовини, такі, наприклад, як вугілля, графіт, алмаз є лише різними формами, утвореними однаковими атомами вуглецю, було не простим і потребувало великих зусиль. У XVIII столітті в хімії досить тривалий час панувала теорія флогістону. Під терміном «флогістон» (від грец. φλογιστός – горючий, займистий), розумілася гіпотетична «надтонка матерія, вогняна субстанція», яка нібито наповнювала всі горючі речовини і

вивільнялася з них при горінні. Вугілля в межах цієї теорії розглядалося як майже чистий флогістон, який розсіювався в процесі горіння. Доказом цього вважалося те, що після згоряння великої кількості вугілля залишалося лише трохи золи. Теорія флогістону була спростована в 1770-х роках, головним чином, завдяки дослідженням Антуана Лавуазьє. Він проводив експерименти зі спалюванням у повітрі і кисні вугілля та інших вуглецевих речовин і на основі вивчення продуктів згоряння довів, що вугілля є речовина, що складається з одного простого елемента. Членами Паризької академії наук Гітоном де Морво, А. Л. Лавуазьє, К. Л. Бертолле і А. Ф. Фуркруа була розроблена нова система хімічної номенклатури, яка передбачала побудову назви речовини за назвами тих елементів, з яких вона складається. У їхній книзі «Метод хімічної номенклатури» (1787 р.) і з'явилася вперше назва «вуглець» (carbone) замість французького «чисте вугілля» (carbone pur), яке використовувалося до цього. Карбон як елемент також фігурує вже в підручнику Лавуазьє під назвою «Елементарний підручник хімії» (1789 р.).

4.1.2. Будова атома вуглецю, гібридизація його атомних орбіталей і характер утворюваних ним зв'язків

Вуглець (латинська назва – carboneum, англійська – carbon), символ – С, є хімічним елементом IV групи періодичної системи Д. І. Менделєєва, атомний номер 6. Природний вуглець складається з двох стабільних ізотопів: ^{12}C (~ 98,93 %) і ^{13}C (~ 1,07 %), ядра яких містять по 6 протонів і, відповідно, 6 і 7 нейтронів. Атомна маса найбільш поширеного ізотопу ^{12}C складає 12,011. Відомі також 13 радіоактивних ізотопів вуглецю (від ^8C до ^{22}C), з яких найбільш важливий ^{14}C з періодом напіврозпаду, що становить близько 5730 років. Невеликі кількості даного ізотопу постійно утворюються у верхніх шарах атмосфери при дії нейтронів космічного випромінювання на атоми азоту ^{14}N за такою схемою: $^{14}\text{N} (7p + 7n) + n = ^{14}\text{C} (6p + 8n) + p$. Ізотоп ^{14}C може утворюватися також у результаті роботи АЕС і при ядерних вибухах. Практичне значення радіоактивного ізотопу ^{14}C обумовлено тим, що на ньому заснований широко використовуваній зараз метод визначення віку старовинних предметів рослинного і тваринного походження, названий методом радіовуглецевого датування. Цей метод можна описати так. У живому організмі внаслідок загального кругообігу вуглецю в природі ізотоп ^{14}C знаходиться в рівновазі з навколишнім середовищем, тобто співвідношення в ньому $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ залишається таким, як і в навколишньому середовищі. Після загибелі організму припиняється його обмін вуглецем з середовищем і вміст ^{14}C в результаті його природного розпаду починає повільно зменшуватися. Тому, вимірюючи питому активність ізотопу ^{14}C у зразку, можна оцінити час, що минув з

моменту загибелі організму. За розробку методу радіовуглецевого датування Віллард Франк Ліббі (США) в 1960 році був нагороджений Нобелівською премією з хімії.

Ядро атому найбільш поширеного стабільного ізотопу ^{12}C , як вже зазначалося вище, містить 6 нейтронів і 6 протонів, а його електронна оболонка – 6 електронів. Два електрони знаходяться в першому – К-шарі ($n = 1$), а 4 електрони – у зовнішньому L-шарі ($n = 2$). Відповідно до правил квантової механіки, другий (L-шар) будь-якого атому може містити всього $2n^2 = 8$ електронів, тобто в атомі вуглецю він заповнений тільки наполовину. В основному стані вуглець має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^2$ і тому є двовалентним. У такому стані атом вуглецю може створювати ковалентний зв'язок з двома атомами водню, утворюючи, наприклад, молекулу CH_2 . Однак така молекула є нестабільною. Значно більш стабільними є, наприклад, молекули C_2H_2 (етилен) і CH_4 (метан), в яких вуглець знаходиться вже у збудженому чотирьохвалентному стані. У такому стані він знаходиться в більшості створюваних ним сполук. Легкість переходу атому вуглецю з двох – у чотирьохвалентний стан пояснюється, виходячи з енергетичних міркувань. Збуджений стан вуглецю виникає при переході електрона з $2s$ в $2p$ стан, тобто відбувається перехід $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 1s^2 2s 2p^3$. Енергія, яка витрачається на утворення збудженого чотирьохвалентного стану (676,7 кДж / моль), з надлишком компенсується енергією, яка виділяється при утворенні двох нових зв'язків чотирьохвалентного вуглецю (779,3 кДж / моль) [1]. Можливість досить простого переходу електронів зовнішнього шару з s -стану в p -стан дозволяє утворювати sp -, sp^2 -, sp^3 - та змішані гібридизовані атомні орбіталі (АО). Це і забезпечує таку багатолікість вуглецю, який за чисельністю та різноманітністю своїх сполук займає особливе положення серед всіх інших елементів.

Гібридизація АО – це взаємодія (змішування) різних за типом, але близьких за енергією атомних орбіталей даного атому з утворенням гібридних орбіталей, що мають однакову форму та енергію. В цілому процес гібридизації включає такі етапи: збудження атома, гібридизація орбіталей збудженого атома, утворення зв'язків з іншими атомами. Витрати енергії на перші два етапи, як зазначалося вище, компенсуються виграшем енергії на 3-му етапі, тобто при утворенні нових зв'язків за участю гібридних орбіталей. Спільним для процесу гібридизації є правило – кількість новоутворених гібридизованих орбіталей відповідає сумі спочатку негібридизованих орбіталей, що беруть участь у процесі гібридизації. Тип гібридизації визначається типом і кількістю орбіталей, що беруть у ній участь. Як відомо, s -орбіталь має форму кулі, а p -орбіталь – форму гантелі (рис 4.1) [2].

Взаємна орієнтація гібридизованих орбіталей у просторі визначається, виходячи з принципу мінімізації їх потенційної енергії, тобто максимально можливого при даному типі гібридизації віддаленні гібридизованих

орбіталей однієї від іншої. Гібридизація однієї s- та однієї p-орбіталей (sp -гібридизація) приводить до утворення двох однакових sp -гібридних орбіталей, розташованих на одній прямій, але орієнтованих під кутом 180° одна до одної (рис. 4.2а), тобто зв'язки, утворені цими орбіталями, мають протилежний напрям.

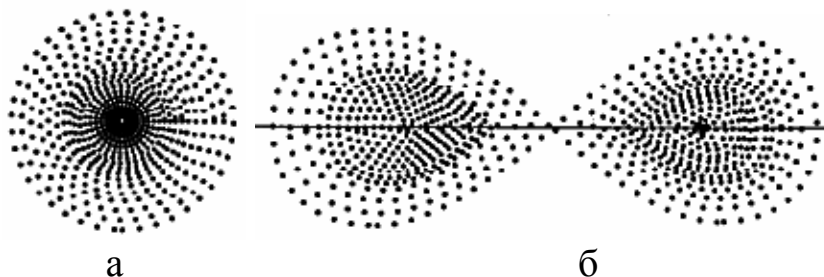


Рис. 4.1. Форма s- (а) та p-орбіталей (б)

При гібридизації однієї s- та двох p-орбіталей (sp^2 -гібридизація) утворюються три однакові sp^2 -гібридні орбіталі, розташовані в одній площині під кутом 120° одна до одної (рис. 4.2б). При гібридизації однієї s- і трьох p-орбіталей (sp^3 -гібридизація) утворюються чотири однакові sp^3 -гібридні орбіталі, розташовані в просторі під кутом $109,5^\circ$ одна до одної і спрямовані до вершин тетраедра, в центрі якого знаходиться атом вуглецю (рис. 4.2в).

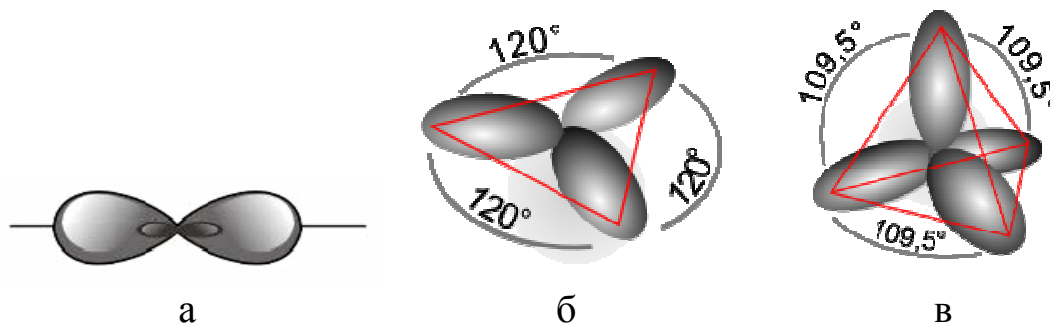


Рис. 4.2. Взаємна орієнтація sp - (а), sp^2 - (б) і sp^3 - (в) гібридних орбіталей

Характер вуглецевих зв'язків. У алотропних модифікаціях вуглецю найближчі сусідні атоми вуглецю зв'язані між собою міцним ковалентним зв'язком. Такий зв'язок існує і в багатьох вуглецевих сполуках, в яких атом вуглецю утворює хімічні зв'язки з іншими (не вуглецевими) атомами. Відповідно до сучасних уявлень ковалентний зв'язок утворюється за рахунок перекриття (об'єднання) пари валентних електронних хмар. Ті електронні хмари (електрони), що забезпечують зв'язок, називаються *загальною електронною парою*. Електрон утворює зв'язок у тому напрямі, в якому розташована найбільша частина його хмари. Таким чином досягається максимальне перекривання хмар двох зв'язуючих електронів. В ато-

мах вуглецю, як уже зазначалося, електрони можуть перебувати на s- та p-орбіталях, що відрізняються за своєю формою (рис. 4.1). Перекриватися електронні хмари цих орбіталей можуть по-різному. При перекриванні s-, p- та гібридних АО уздовж осі, що з'єднує атоми (тобто при осьовому перекриванні АО, рис. 4.3), утворюється ковалентний зв'язок, який називається σ -зв'язком.

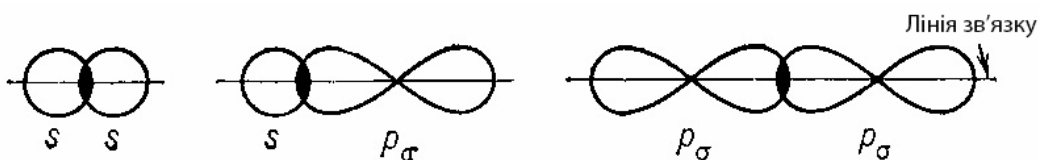


Рис. 4.3. Варіанти перекриття АО при утворенні атомами вуглецю σ -зв'язку

При утворенні σ -зв'язку лінія зв'язку завжди збігається з лінією, що з'єднує атоми, які утворили даний зв'язок. При бічному перекриванні АО, тобто коли область перекриття знаходиться поза прямою, що з'єднує ядра атомів, утворюється ковалентний зв'язок, який називається π -зв'язком (рис. 4.4).

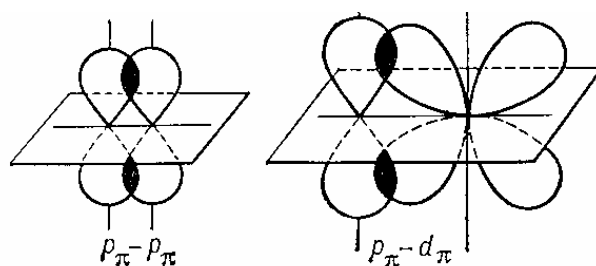


Рис. 4.4. Варіанти перекриття АО при утворенні атомами вуглецю π -зв'язку

У цьому випадку лінія зв'язку, як видно з рис. 4.4, не збігається з лінією, що з'єднує два атоми, а перпендикулярна площині, в якій вони знаходяться. Електрони, які беруть участь в утворенні σ - і π -зв'язків, називаються, відповідно, σ - і π -електронами. Конкретно характер зв'язків, які утворюються між атомами вуглецю в різних його алотропних модифікаціях, буде розглянуто далі при розгляді цих модифікацій.

4.2. Алотропні форми вуглецю та матеріали на їх основі

Що ж таке алотропія? Під алотропією розуміють існування принаймні двох форм одного і того ж елементу в твердому кристалічному стані, які відрізняються просторовим розташуванням атомів [3]. В енциклопедичному словнику Ф. А. Брокгауза і І. А. Ефрона алотропія визначається як «властивість деяких хімічно простих тіл (елементів) існувати у двох або декількох настільки різних видозмінах, що їх можна прийняти за абсолю-

тно різні тіла, якби тотожність їх хімічної природи не була твердо встановлена хімічними перетвореннями». Саме це можна бачити в вуглецевих матеріалах.

Історія знайомства людини з двома з алотропних форм чистого вуглецю – графітом і алмазом йде у стародавні часи. Вчені дискутують про те, яка з цих форм стала відома раніше, але єдиної думки немає. Та це й не так важливо. Цікавим і важливим є те, що утворені однаковими атомами вуглецю його різні алотропні модифікації істотно відрізняються за своїми властивостями. Можна навіть сказати, що вони можуть бути повною протилежністю одна одній.

4.2.1. Графіт

Графіт являє собою жирну на дотик речовину чорного або сіро-чорного кольору з металевим блиском. Він складається з безлічі паралельних атомних шарів, утворених правильними шестикутниками з атомів С (рис. 4.5).

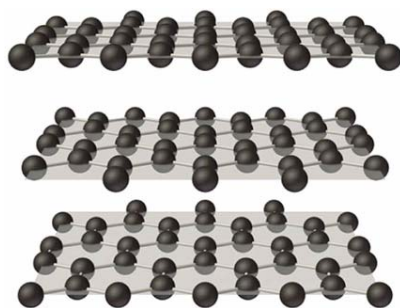


Рис. 4.5. Шарувата структура графіту

Теоретична щільність графіту – $2,265 \text{ г/см}^3$. Він характеризується багатьма цінними властивостями, що забезпечують йому широке практичне застосування. Властивості графіту залежать від походження чи способу отримання і вони дуже анізотропні. Уздовж базових площин у нього хороші електро- та теплопровідність, але при криогенних температурах його теплопровідність низька. У повітрі графіт починає окислюватися вище $400 \text{ }^\circ\text{C}$, але в інертних середовищах має високу термічну стійкість. Властивості різних графітів докладно висвітлені в численних підручниках, монографіях і оглядах, наприклад [2, 4 – 6]. Для природного графіту відстань одного шару від іншого становить $0,3354 \text{ нм}$. Між сусідніми атомами в шарі існує міцний ковалентний зв'язок. У кожному атомі він забезпечується трьома σ -зв'язками, утвореними sp^2 -гібридними електронними орбітальми (на це витрачається 3 валентних електрони) та одним π -зв'язком, який утворюється негібридизованою p -орбітальною четвертого валентного електрону. Це схематично ілюструється на рис. 4.6.

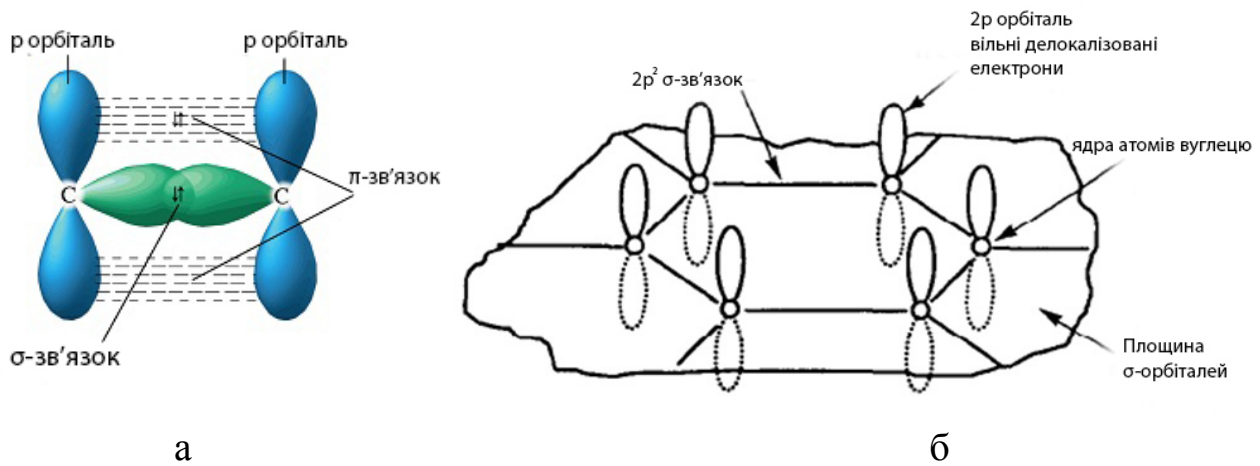


Рис. 5.6. Утворення ковалентного зв'язку між двома найближчими (а) і шістьма атомами вуглецю (б), що утворюють шестикутник в шарі графіту

Якщо в шарі графіту найближчі атоми вуглецю з'єднані один з одним міцним ковалентним зв'язком, то між його сусідніми шарами існує значно слабший міжмолекулярний зв'язок, обумовлений силами Ван-дер-Ваальса. Тому графіт з давніх часів використовували для писання та малювання, оскільки при цьому його тонкі темні шари легко відокремлюються і залишаються на тому матеріалі, по якому проводять графітом. Та й свою назву по усталеній думці графіт отримав від грецького слова *grapho* – пишу.

У природі зустрічаються дві структурні форми графіту, що відповідають гексагональній та ромбоїдричній модифікаціям. Вони відрізняються між собою послідовністю чергування і взаємним розташуванням сусідніх шарів. У гексагональній решітці графіту ($a = 0,24612$ нм, $c = 0,67079$ нм, $z = 4$) положення шарів повторюється через один і утворюється чергування шарів типу АВАВ ... (рис. 4.7). Кожен шар зміщений відносно іншого (верхнього або нижнього) в горизонтальному напрямі на $0,1418$ нм і тому 3 з 6 атомів кожного гексагону розташовані точно на осі, що з'єднує центри нижнього і верхнього шестикутників.

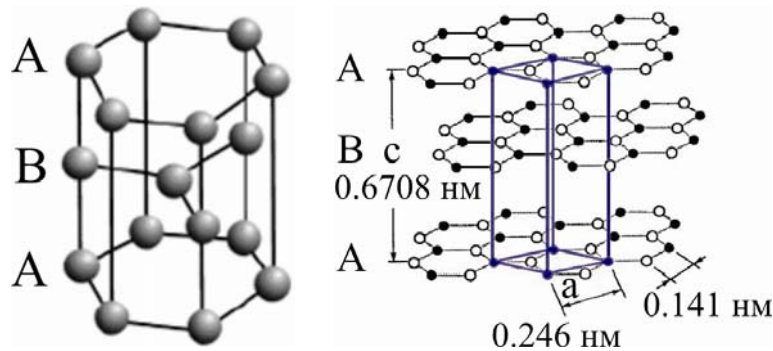


Рис. 4.7. Послідовність шарів, взаємна орієнтація гексагонів в них і елементарна решітка кристалічної решітки гексагонального графіту

У решітці тетраедричного графіту ($a = 0,3635$ нм, $\alpha = 39,49^\circ$, $z = 4$) положення атомарних шарів повторюється не через один шар, як у гексагональній модифікації, а через два і утворюється чергування шарів типу ABCABC ... (рис. 4.8). При цьому 3 з 6 атомів гексагонів у шарах В і С також лежать на осі, що з'єднує центри гексагонів в А шарах, але самі гексагони в шарах В і С повернені один відносно одного на шосту частину кола, тобто на 60 градусів.

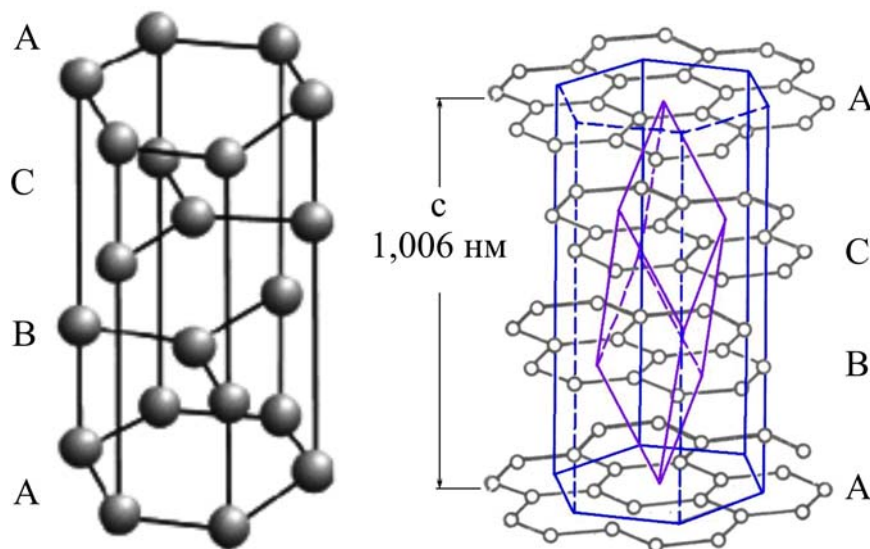


Рис. 4.8. Послідовність шарів, взаємна орієнтація гексагонів у них і елементарна комірка кристалічної решітки ромбоєдричного графіту

У природному графіті гексагональна і ромбоєдрична модифікації виявляються в пропорції $85 - 90\%$ на $10 - 15\%$, причому при високотемпературній обробці ромбоєдрична модифікація переходить в гексагональну [4, 5].

Окрім викопного природного графіту існують і штучно синтезовані графіти. Зараз розроблено вже багато різних технологій отримання штучних графітів [5 – 7]. Одна з них полягає в формуванні методом пресування заготовок з вуглецевого матеріалу, наприклад, коксу з високим вмістом вуглецю і відповідної в'язучої добавки. Отримані заготовки піддають ступінчастій термообробці без доступу повітря для карбонізації (до $1300 - 1500$ °С), а потім – графітування (до $2400-2700$ °С). У штучні графіти можуть бути введені різні домішки, що модифікують їх властивості. Графіт знайшов дуже широке застосування в різних галузях науки і техніки. Перерахуємо деякі з галузей його застосування:

- в металургії для виготовлення плавильних тиглів, труб, випарників, кристалізаторів, футерувальних плит, чохлаів для термопар, як протипригарна «присипка» і для змащення ливарних форм;

- для виготовлення електродів і нагрівальних елементів електричних печей, ковзаючих контактів для електричних машин (у тому числі і в струмомознімачах для тролейбусів), анодів і сіток в ртутних випрямлячах;
- для виготовлення самозмащувальних підшипників і кілець електромашин, вставок для підшипників ковзання, різних ущільнюючих втулок і кілець для насосів і компресорів, як мастило для нагрітих частин машин і установок;
- в атомній техніці у вигляді блоків, втулок, кілець у реакторах, як уповільнювачі теплових нейтронів і конструкційний матеріал;
- у ракетній техніці – для виготовлення сопел ракетних двигунів, деталей зовнішнього і внутрішнього теплозахисту і т. п.;
- у хімічному машинобудуванні – для виготовлення теплообмінників, трубопроводів, запірної арматури, деталей відцентрових насосів та ін. для роботи з активними середовищами;
- як наповнювач пластмас і основного компоненту сумішей для виготовлення стрижнів для олівців, при отриманні штучних алмазів.

Цей список далеко не повний і він постійно розширюється, тому що людина знаходить графіту все нові застосування. Останнім часом, у зв'язку з розвитком нанотехнологій і наноматеріалів, і особливо після відкриття експериментальних методів отримання та використання графену – шарів графіту атомарної товщини, великий інтерес дослідників викликає також нанографіт. Якщо графен являє собою лише один атомарний шар графіту, то під нанографітом розуміють наночастинки графіту, які складаються з кількох десятків графенових шарів. Багато властивостей нанографіту, як і властивості наночастинок інших матеріалів, істотно відрізняються від властивостей звичайного графіту, тобто зразків графіту макроскопічних розмірів.

4.2.2. Алмаз

4.2.2.1. Загальна характеристика алмазу

Алмаз (від грец. *Adamas* – незламний), на відміну від графіту, є найбільш твердим і прозорим з відомих мінералів, густина – $3,515 \text{ г/см}^3$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Має найвищу твердість за відносною шкалою Мооса – 10, крихкий. Алмаз характеризується також найбільш високою теплопровідністю серед всіх твердих тіл, що значно перевищує теплопровідність міді. Електропровідність при кімнатних температурах у нього низька, напівпровідникового типу. Для кристалів алмазу характерні сильний блиск, високий показник заломлення (2,417). Кристалічна решітка давно відомого алмазу – гранецентрована кубічна ($a = 0,357 \text{ нм}$, $z = 4$) з додатковими чотирма атомами вуглецю (рис. 4.9а), розташованих у центрах чотирьох несуміжних октаєдрів куба. Відомий також алмаз з гексагональною решіткою ($c =$

0,418 нм, $a = 0,2516$ нм, рис. 4.9б), густина $3,51$ г/см³ при 20 °С, названий лонсдейлітом.

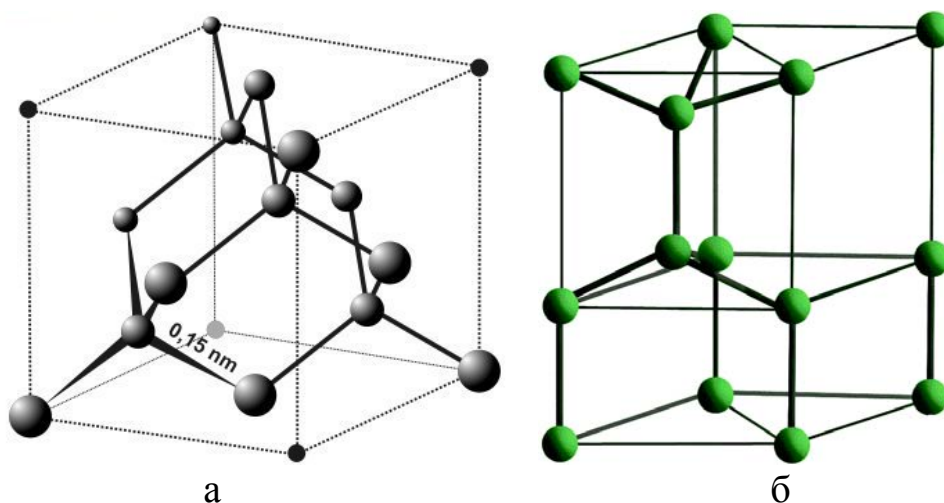


Рис. 4.9. Елементарні комірки кристалічних решіток кубічного (а) та гексагонального (б) алмазу

Він уперше був виявлений у 60-х роках минулого століття в метеоритних залишках, а зараз синтезований штучно в лабораторних умовах. І в кубічному, і в гексагональному алмазі кожен атом вуглецю має 4 тетраедрично розташованих сусіди, зв'язаних один з одним міцним ковалентним зв'язком. Вони відрізняються лише розташуванням цих тетраедрів у решітці. Міцністю зв'язку атомів вуглецю в цих координаційних тетраедрах пояснюється надзвичайна твердість алмазу й інші його дивовижні властивості.

Зараз відома і досліджується велика група вуглецевих наноструктур під загальною назвою наноалмази. Вони можуть мати різну розмірність: 0D (квантові крапки, нанокристали), 1D (квантові нитки, голки, волокна, вуси і т. п.) і 2D (квантові плівки). Характерною особливістю всіх таких наноструктур є те, що атоми вуглецю в них мають властиве кристалічному алмазу координаційне число (КЧ), тобто число найближчих сусідів у решітці, рівне 4, і атоми вуглецю в них мають електронні конфігурації, близькі до sp^3 [4].

Алмази і наноалмази широко застосовуються в різних галузях промисловості і сучасної техніки як інструментальний і конструкційний матеріал. Завдяки своїй твердості вони використовуються для виготовлення міцних різців, фрез, свердел, порошоків для шліфування і поліровки, бурових доліт і коронок та ін. Алмаз у вигляді окремих кристалів, а також тонких плівок зараз знаходить все ширше застосування в електроніці при виготовленні різних приладів – діодів і транзисторів, детекторів частинок і квантів, УФ-випромінювачів, ІЧ-детекторів, термісторів тощо. З природних ювелірних алмазів виготовляють найцінніші прикраси – діаманти.

4.2.2.2. Історія отримання штучних алмазів

Рідкість і цінність природних алмазів, ціна яких значно перевищує ціну золота, платини, а також будь-якого з дорогоцінних каменів, і широкі можливості його практичного застосування спонукали вчених до пошуку методів синтезу штучних алмазів. Такі пошуки отримали додатковий стимул після виявлення можливості прямого переходу алмазу в графіт (графітації) при його нагріванні в безкисневому середовищі. Після цього стало зрозуміло, що зворотній прямий перехід графіту в алмаз цілком можливий – потрібно лише знайти і реалізувати потрібні для цього умови. При пошуку методів синтезу штучних алмазів особлива увага приділялася з'ясуванню того, яким чином алмази могли утворюватися в природі. У цьому плані становило інтерес вивчення великих родовищ первинних природних алмазів, наприклад, у Південній Африці. Алмази на таких родовищах добувають при розробці так званих кімберлітових трубок – великих воронкоподібних поглиблень у земній корі, заповнених магнезіально-силікатною породою – кімберлітом (Кімберлі – місто в Південній Африці, ім'ям якого назвали породу). Вчені прийшли до висновку про те, що алмази, що містяться у породі, яка заповнює такі трубки, викристалізувалися при певних умовах з розплавленої кімберлітової магми. У земних глибинах ця магма перебувала при високих температурах і тиску, що дозволяло їй іноді виходити на поверхню навіть крізь міцні породи земної кори, буквально проламуючи її.

Досліди з отримання штучних алмазів цілеспрямовано проводилися багатьма вченими. Одним із перших це намагався зробити В. Н. Каразін, засновник Харківського національного університету. У 1841 р. він опублікував статтю «Про спалення вугілля з розрахунком», в якій детально виклав результати проведених ним ще в 1823 р. експериментів з речовинами, багатими на вуглець. У висновку він написав: «Таким чином трапилося мені добути не тільки рід антрациту, а й іншу надзвичайно тверду речовину в кристалах, яку професор хімії Сухомлинов вважав підходящою ще ближче до алмазу» [8]. Отриману речовину Каразін назвав «пірогоном», що грецькою означає «народжено вогнем». По залишеному В. Н. Каразіним опису зараз важко сказати щось певне про зв'язок його пірогону з алмазом. Можна лише припустити, що ці кристали були схожими на алмаз. Найбільш вірогідною є думка про те, що отримані В. Н. Каразіним кристали могли складатися з вуглеводнів з великим вмістом вуглецю і малим – водню [9, 10]. Такі матеріали мають високу твердість і тугоплавкість. За думкою Д. І. Менделєєва: «... в них до деякої міри видно приближення до властивостей алмазу» [10]. Французькі дослідники Каньяр де ла Тур і Ганналь повторили експеримент Каразіна в 1829 р., тобто шістьма роками потому [9].

На початок ХХ століття мета отримання штучних алмазів не була досягнута, але вчені продовжували наполегливі пошуки в цьому напрямі. Після винаходу рентгенодифракційних методів дослідження, які дозволяли вивчати особливості кристалічної будови графіту і алмазу, пошуки велися вже більш усвідомлено. Узагальнення та аналіз попередніх невдалих спроб привело до розуміння того, що, оскільки решітка алмазу є значно більш щільною, ніж решітка графіту, то для його отримання потрібна не тільки висока температура, а й високий тиск. Досить тривалий час роботи велися інтуїтивно і без точного наукового розрахунку – при синтезі намагалися забезпечити нагрів зразка до високої температури і максимально можливе його стиснення. Потрібен був теоретичний розрахунок, який і був виконаний у кінці 30-х років минулого століття радянським ученим О. І. Лейпунським. На основі виконаних розрахунків та апроксимації наявних залежностей він зробив висновок про те, що для успішного синтезу алмазу з графіту його потрібно нагріти не нижче, ніж до 2000 К, щоб атоми вуглецю могли переходити з місця на місце. При цьому його потрібно стиснути не менше, ніж до 60 тисяч атмосфер [~ 6 ГПа]. Лейпунським О. І. була запропонована також ще одна умова, що дозволяє полегшити синтез алмазів, а саме – додавати в графіт залізо або ще деякі метали. У залізі вуглець розчиняється і стає більш рухливим, що сприяє формуванню решітки алмазу [11].

Перші синтетичні алмази були отримані в Швеції 17 лютого 1953 р. групою Е. Лундблада. Шведи добре вивчили роботи радянського вченого і виконали всі три висунуті ним умови по тиску, температурі і середовищі (залізо). І тільки майже через два роки (16 грудня 1954 г) штучні алмази були отримані в США [12]. Американці на відміну від шведів широко розрекламували цей успіх, а також запатентували своє досягнення. Тому в деяких джерелах зазначається, що перші штучні алмази були отримані в США. У СРСР штучні алмази вперше було синтезовано в 1960 році групою Л. Верещагіна, який розпочав свою наукову кар'єру з навчання в аспірантурі УФТІ (Український фізико-технічний інститут, зараз Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»). Трохи пізніше, коли СРСР почав продавати штучні алмази за кордон, з американцями виникла суперечка про пріоритет та права на виробництво штучних алмазів. Тоді цей спір було залагоджено після вивчення статті О. Лейпунського [11] і встановлення того факту, що практично всі синтези штучних алмазів виконувалися згідно з теоретичними розрахунками, опублікованими в даній статті радянського вченого.

4.2.3. Карбін – наноалотропна форма вуглецю

Вуглець за своїми властивостями дуже сильно відрізняється від наступних за ним у таблиці Д. І. Менделєєва елементів – азоту, кисню і фто-

ру. Насамперед дивує те, що вуглець у будь-якому вигляді при звичайних умовах є твердим тілом, а його найближчі сусіди по таблиці – газоподібні. Ще Д. І. Менделєєв звернув на це увагу і припустив, що ця різниця пояснюється полімерною будовою молекул вуглецю, тобто що твердий вуглець є полімерною речовиною. Зараз вже ні в кого не виникає заперечень факт того, що кристал алмазу (будь-якої модифікації – кубічної або гексагональної) являє собою одну гігантську просторово зшиту макромолекулу з sp^3 -гібридизацією валентних електронів (рис. 5.2в). У той же час моноатомні шари в ідеальному графіті також являють собою полімерні, але вже зшиті в одній площині макромолекули з sp^2 -гібридизацією валентних електронів (рис. 5.2б).

Логічно було припустити можливість існування також і одновимірної (ланцюгової, лінійної) форми вуглецю з sp -гібридизацією (рис. 5.2 а), яку атом вуглецю проявляє в багатьох з'єднаннях з іншими атомами. Але така форма довго не була знайдена в природі, або синтезована штучно і залишалася відсутньою ланкою в алотропії вуглецю. Ще в 1885 році відомий німецький хімік А. Байєр намагався здійснити синтез ланцюгового вуглецю з похідних ацетилену. Проте спроби Байєра отримати поліїн (з'єднання, що містять у молекулі не менше трьох зв'язків $C \equiv C$) не досягли поставленої мети. Він отримав дуже нестійкий вуглеводень, що складався з чотирьох молекул ацетилену, з'єднаних у ланцюжок. Нестійкість таких сполук послужила Байєру підставою для створення теорії напруги, в якій він зробив висновок про неможливість отримання ланцюгових сполук вуглецю. Авторитет вченого (у 1905 р. йому було присуджено Нобелівську премію з хімії за роботи з дослідження органічних барвників і гідрароматичних з'єднань) охолодив інтерес дослідників до синтезу лінійного вуглецю, і роботи в цьому напрямі надовго припинилися [13].

У 1960 р. радянськими вченими Касаточкіним В. І., Сладковим А. М., Кудрявцевим Ю. П. та Коршак В. В. був експериментально отриманий карбін-поліїнова $(-C \equiv C-)_n$ та кумуленова $(=C=C=)_n$ форми вуглецю з лінійною гібридизацією [14]. Поліїнову і кумуленову форму ще позначають, відповідно, α -формою (α -карбін) і β -формою (β -карбін). Було також встановлено, що карбін може кристалізуватися в гексагональній системі і під тиском 9 МПа при 1800 °С відбувається перетворення менш щільної α -форми в більш щільну β -форму. Через 11 років у СРСР було зареєстровано відкриття з формулою: «експериментально встановлено невідоме раніше явище існування нової кристалічної форми вуглецю – карбіну, який характеризується, на відміну від алмазу і графіту, ланцюговою (лінійною) будовою вуглецевих макромолекул». Реєстрація даного відкриття з пріоритетом від 1960 р. стала можливою і відбулася тільки після виявлення карбіноподібних матеріалів у природі. У 1967 р. з'явилося повідомлення про знайдення карбіну в метеориті Новий Урей [15], а в

1968 р. у метеоритному кратері Рис (Баварія, ФРН) була виявлена карбіноподібна кристалічна форма вуглецю, яку назвали чаоїтом [16].

Перша модель структури карбіну, запропонована авторами його відкриття, припускала, що вуглецеві ланцюжки мають строго лінійну форму і розташовані паралельно один одному, утворюючи решітку гексагонального типу. Пізніше ця модель була вдосконалена, і для кращої відповідності даним рентгенівської дифракції запропоновано декілька інше розташування лінійних вуглецевих ланцюгів в елементарній комірці. Однак кращої відповідності між теоретичними й експериментальними даними ця модель (з рівними вуглецевими ланцюжками) також не давала, і Р. Хайман для кращого узгодження з експериментальними даними запропонував «петльову» модель [17]. Відповідно до цієї моделі, карбінові ланцюжки передбачаються не лінійними, а містять злами (петлі), як це показано на рис. 4.10.

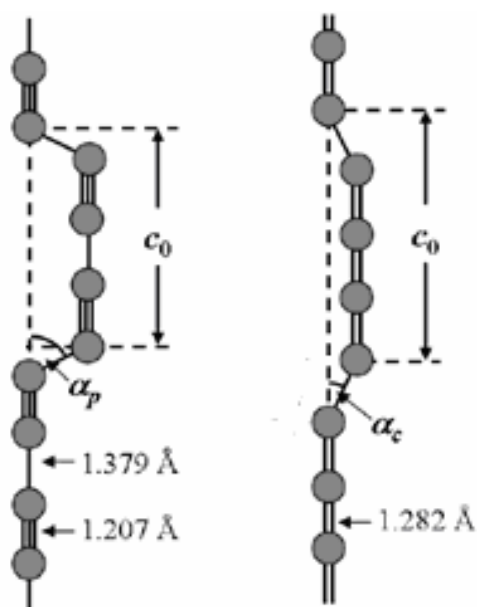


Рис. 4.10. Петльова модель карбіну Хаймана та ін. [17] для полііну (ліворуч) і кумулену (праворуч)

Передбачається, що такі ланцюги з петлями-зламами розташовуються у просторі таким чином, що також утворюють ґратки гексагонального типу.

Перший штучно синтезований карбін являв собою дрібнокристалічний порошок чорного кольору щільністю $1,9 \div 2$ г/см³. Він мав напівпровідниковий характер провідності і значну фотопровідність. Це дало можливість його застосування при створенні фоторезисторів та інших пристроїв фотоелектроніки. Покриття на основі карбіну мають дуже цінні властивості для їх медико-біологічного застосування: відсутність токсичності, висока біологічна сумісність, хімічна стійкість до біологічних рідин,

висока тромборезистентність, а також антибактеріальна і протигрибкова дія. Такі цінні властивості дозволяють використовувати покриття на основі карбіну, наприклад, для створення штучних протезів кровоносних судин або різного роду імплантатів, які застосовуються в ортопедії, урології, стоматології та ін. Нові перспективи відкриває застосування карбінових ланцюжків, наприклад, що знаходяться всередині вуглецевих нанотрубок, для створення різних пристроїв наноелектроніки [18].

Після штучного синтезу карбіну були експериментально синтезовані і виявлені в природі близько двох десятків інших карбіноподібних матеріалів: р-карбін, чаоїт і кілька форм, що не мають назви, а просто позначаються порядковими номерами [13]. Зараз вже відомо багато різних методів синтезу карбіну і матеріалів на його основі. Однак у всіх штучно синтезованих матеріалах крім sp-вуглецевих атомів присутні також атоми в станах sp^2 та sp^3 -гібридизації, а також і атоми інших елементів, тобто такі матеріали не можна вважати карбіном в чистому вигляді.

Весь – вже понад, ніж 50-річний період вивчення карбіну, аж до теперішнього часу навколо нього ведуться наукові дискусії. Висловлюються суперечливі думки дослідників, серед яких є навіть повне заперечення карбіну як самостійної алотропної модифікації вуглецю, що має лише sp-гібридизацію його атомів. Основний доказ володарів такої точки зору полягає в тому, що кристали карбіну макроскопічних розмірів синтезувати поки що нікому не вдалось і в даний час рішення цього завдання є маловірогідним або взагалі неможливим. Завжди при синтезі отримували тільки суміші карбіну з різною кількістю домішок і зшивок між ланцюгами. Проблема полягає в тому, що твердофазні структури, які складаються лише з вуглецевих лінійних ланцюгів, є дуже нестабільними і навіть вибухонебезпечними внаслідок високої реактивності таких ланцюгів і прагнення до утворення зшивок між ними з виділенням теплової енергії.

Тому висунуто пропозицію [18], яка дозволяє вирішити цю колізію. Суть її можна описати так. Оскільки карбін як самостійна алотропна форма вуглецю, заснована на sp-гібридизації його атомів, може стабільно або квазістабільно існувати лише у вигляді нанорозмірних структур (кластерів), то його слід вважати не звичайною в сталому розумінні алотропною формою вуглецю, як графіт і алмаз, а наноалотропною формою вуглецю. А матеріали на основі карбіну цілком логічно і обґрунтовано можна розглядати як кластерні наноматеріали, що являють собою матрицю з різного роду вуглецевих або інших матеріалів, яка включає в себе нанорозмірні кластери sp-гібридизованого вуглецю. При такому підході зникають згадані вище сумніви і протиріччя в поглядах на можливість існування карбіну як самостійної алотропної форми вуглецю і є, на нашу думку, всі підстави стверджувати, що карбін як третя алотропна форма вуглецю існує, але має свої індивідуальні особливості. Це ще раз підтверджує визнану всіма багатолікність вуглецю в природі.

4.2.4. Фулерени

4.2.4.1. Історія відкриття фулеренів

Історія відкриття нової алотропної форми вуглецю – фулеренів є цікавою і повчальною. У ній тісно переплелися вірні теоретичні передбачення, що дозволили правильно інтерпретувати отримані потім експериментальні результати, наявність сучасного наукового обладнання та висока експериментальна майстерність. Не останню роль зіграли також випадок і удача, які досить часто допомагають робити великі наукові відкриття. Цю історію можна умовно розділити на два етапи: 1 – теоретичні роботи, що передбачили можливість існування замкнутих каркасних структур, утворених атомами вуглецю; 2 – експериментальне отримання таких структур і розробка методу їх виділення в макрокількостях із загальної маси вуглецевого матеріалу.

Першим з теоретиків в історії відкриття фулеренів часто згадують ім'я Девіда Джонса (Jones D.E.H.). Він у 1966 р. висунув припущення про те, що впровадження у плоский графітовий шар, який складається з шестикутників, дефектів у вигляді п'ятикутників може привести до викривлення шару й утворення ним замкнутої оболонки. Єжи Осава (E. Osawa) в 1970 р. висунув припущення про те, що атоми вуглецю можуть розташовуватися у вузлах усіченого ікосаедру (двадцятигранника), утворюючи таким чином замкнуту молекулу з шістдесяти атомів [19, 20]. Радянські хіміки-теоретики Д. Бочвар і О. Гальперн уперше виконали квантово-хімічні розрахунки гіпотетичної замкнутої вуглецевої молекули, які підтвердили її високу енергетичну стабільність і можливість реального існування [21]. Але теоретичні висновки до моменту їх експериментального підтвердження залишаються тільки передбаченнями, про які знає лише вузьке коло фахівців. У 1985 рік наука вступила зі знанням 3-х згаданих вище ало-тропних форм вуглецю – графіту, алмазу та карбіну. Але у вересні 1985 року в університеті Райса, м. Х'юстон (США) вуглець відкрив одну зі своїх цікавих таємниць – можливість утворювати замкнуті каркасні структури, що складаються з одних атомів вуглецю. Передбачення теоретиків підтвердились. Зупинимось коротко на експериментальній частині цього відкриття, яка, без сумніву, буде цікава експериментаторам.

У середині 80-х років минулого століття в університеті Райса (Техас, США) професором Р. Смоллі зі співробітниками була створена експериментальна установка для отримання кластерів тугоплавких металів шляхом випаровування імпульсним лазером мішені з необхідного металу, яка обдувалася потоком He (див. фото рис. 4.11) [22].

У серпні 1985 року з Великобританії в цей університет приїхав відомий астрофізик Г. Крото, який намагався знайти пояснення смугам поглинання на отриманих астрофізиками спектрах міжзоряного простору.



Рис. 4.11. Фотографія Р.Смоллі та створеної ним установки

За однією з гіпотез деякі з цих смуг могли бути пов'язані з кластерами вуглецю, який в значній кількості присутній у міжзоряному просторі. Тому в тих історичних експериментах, що дозволили вперше синтезувати фулерени, металева мішень була замінена на графітову, оскільки експеримент проводили з метою з'ясування можливості отримання вуглецевих кластерів та дослідження їх спектрів. Принципова схема випарювальної частини даної установки показана на рис. 4.12 [19].

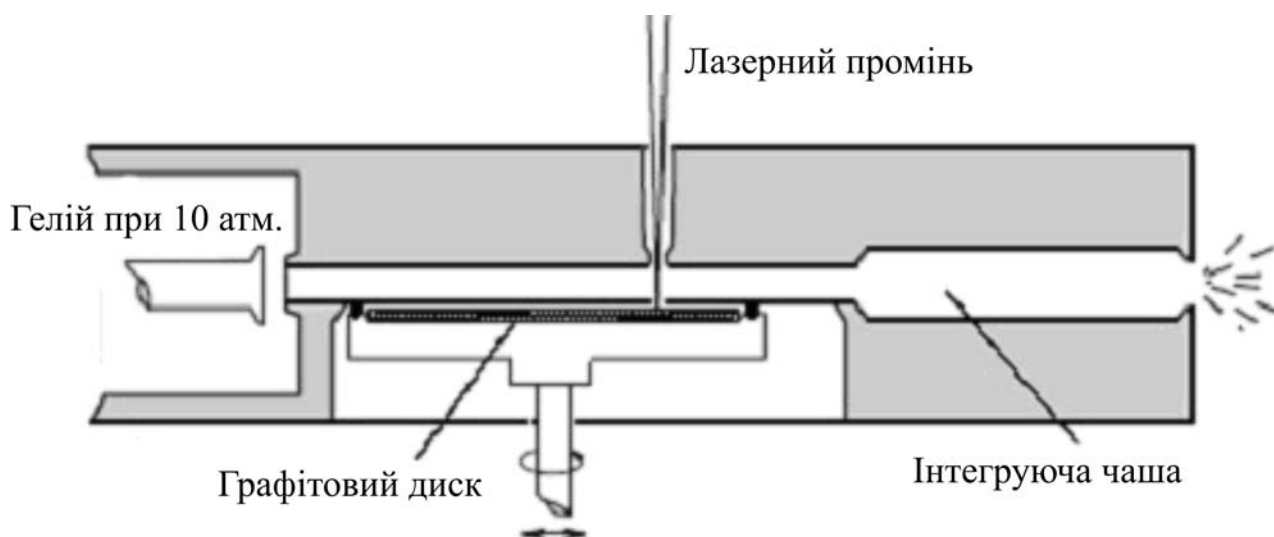


Рис. 4.12. Принципова схема випарювальної частини установки, на якій уперше були синтезовані фулерени

Потік He подавався імпульсами, тривалістю менше 1 мс, за рахунок відкриття на певний проміжок часу спеціального клапану на вході камери з мішенню. У певний момент часу, який синхронізувався з моментом проходження середини імпульсного потоку He над мішенню, вона опромінювалася імпульсним лазерним променем. Випарені при цьому атоми або дрібні кластери вуглецю захоплювалися потоком He. У процесі змі-

шування з He і подальшого розширення потоку в розташованій далі камері ці атоми і кластери охолоджувалися й утворювали кластери більшого розміру, масу яких потім можна було визначати за допомогою мас-спектрометра. В отриманих таким чином мас-спектрах (один з них наведено на рис. 4.13) були виявлені сигнали від різних кластерів вуглецю, найбільш сильні з яких належали кластерам, що мали 60 і 70 атомів [23].

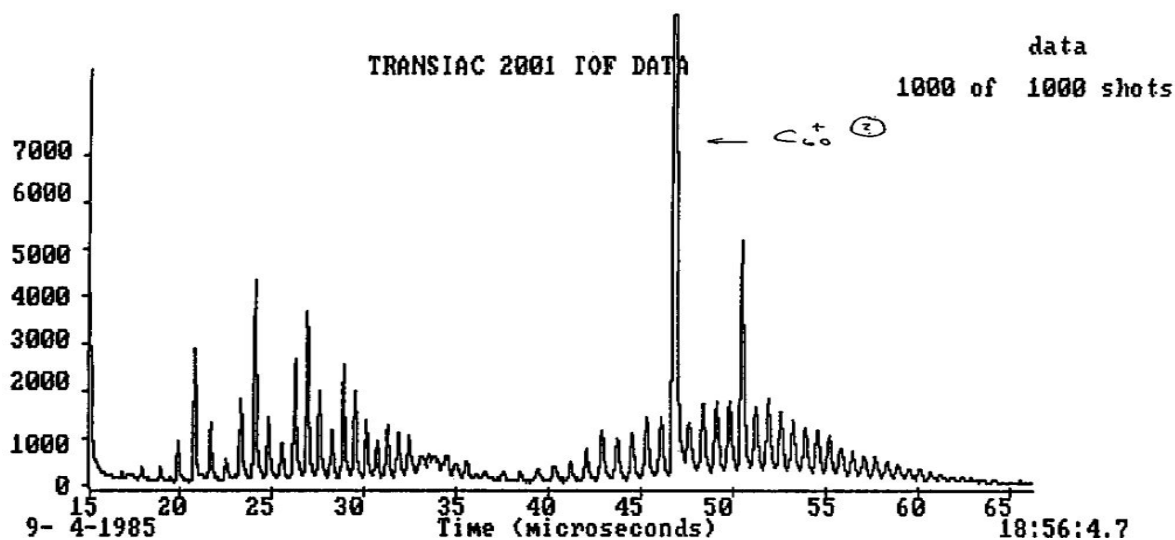


Рис. 4.13. Один з перших мас-спектрів фулеренів

Отримавши такі результати, автори почали активно їх обговорювати і пропонувати гіпотези про можливу будову одержаних кластерів. При цьому згадали виконані раніше теоретичні роботи і прийшли до думки про каркасну будову таких кластерів, що нагадують за формою футбольний м'яч, а також відомі геодезичні куполи, винайдені архітектором Бакмінстером Фулером. Модель кластеру з 60 атомів вуглецю і фото футбольного м'яча наведені на рис. 4.14.

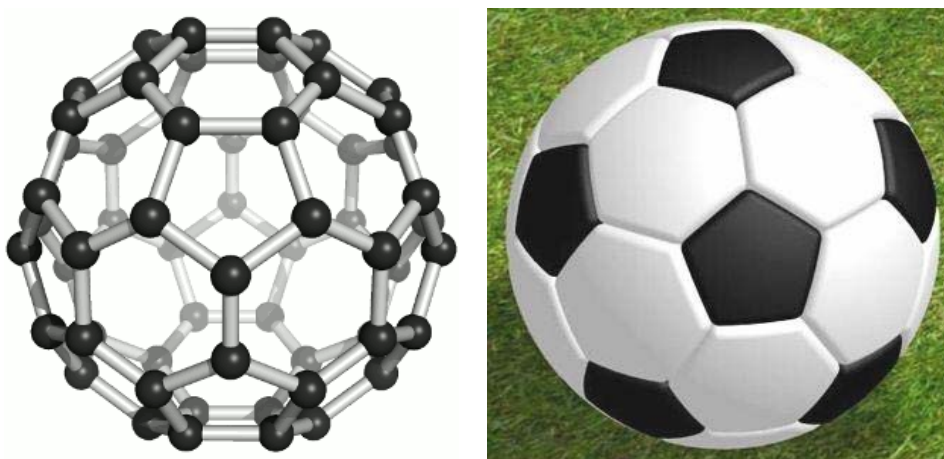


Рис. 4.14. Модель фулерену C₆₀ та фотографія футбольного м'яча

Нову алотропну форму вуглецю спочатку називали «бакмінстерфулерен» або «футболен», а пізніше закріпилося і зараз загальноприйнятим є назва «фулерен». Цю назву вони отримали на честь відомого архітектора Бакмінстера Фулера – винахідника каркасних геодезичних куполів, на які дуже схожі нововідкриті каркасні вуглецеві молекули.

Вже 13 вересня 1985 р. у журнал Nature надійшла стаття [24] авторів проведених експериментів і весь науковий світ дізнався про отримані ними результати. За експериментальне відкриття фулеренів Р. Смоллі, Г. Крото і Р. Керлу в 1996 році була присуджена Нобелівська премія з хімії. Студентам буде цікаво дізнатися, що в тих історичних експериментах, коли були отримані перші фулерени, безпосередню участь брали також двоє студентів-дипломників – Джим Хіт і Сін О'Брайен. Тоді вони працювали в лабораторії професора Р. Смоллі і брали активну участь у створенні установки з лазерного розпилення мішеней і проведених на ній експериментах. Ці, на той час студенти, також є співавторами першої публікації [24] про експериментальний синтез фулеренів. Але згідно з правилом, встановленим ще самим Нобелем, премія його імені за однією номінацією може бути присуджена не більше, ніж трьом ученим. Тому ці двоє молодих людей не стали Нобелівськими лауреатами, але участь у цих експериментах також принесла їм широку наукову популярність.

Після відкриття фулеренів у багатьох лабораторіях почалися експерименти по випаровуванню графіту різними способами з подальшою конденсацією вуглецевого пара. Їх метою було отримання фулеренів в макроскопічних кількостях, достатніх для фізичних та хімічних експериментів. У таких експериментах отримували сажу, яка містить фулерени, але як їх з неї виділити не знали. Першими це зробили в 1990 р. професор Кретчмер з колегами [25]. Їх метод полягає в розпиленні графітових електродів резистивним методом або в плазмі дугового розряду і виділенні фулеренів з отриманої сажі шляхом їх екстракції неполярними органічними розчинниками, наприклад, толуолом, бензолом, ксилолом та ін. Те, що фулерени досить добре розчиняються в багатьох органічних розчинниках дає можливість використати для їх виділення метод екстракції, виявилось сюрпризом. Адже до цього всі знали, що матеріали з чистого вуглецю при звичайних умовах не розчиняються ні в одному з розчинників. Саме цим можна пояснити те, що метод виділення фулеренів з сажі, в якій вони знаходяться, шукали майже 5 років. Після цього почався справжній «фулереновий бум» досліджень і публікацій про властивості фулеренів та матеріалів на їх основі. Бажаючи більш докладно ознайомитися з передумовами і захоплюючою історією відкриття фулеренів, яке значною мірою сприяло розвитку нанотехнологій і наноматеріалів та визнано одним з найважливіших наукових відкриттів ХХ століття [26], можуть звернутися до цікавих нобелівських лекцій їх першовідкривачів [19, 20, 22].

4.2.4.2. Види фулеренів, їх позначення та термінологія

Відкриття фулеренів і велика їх різноманітність привело до появи низки нових науково-технічних термінів, які вже увійшли в практику наукового спілкування. Проблема розробки і становлення єдиної, стандартизованої, міжнародно-визнаної термінології завжди є однією з найважливіших на початковому етапі розвитку будь-якого нового наукового напрямку. Це повною мірою стосується розвитку нанотехнологій і наноматеріалів, зокрема – нових вуглецевих матеріалів. Зараз проводиться активна робота зі створення міжнародних термінологічних стандартів у галузі нанотехнологій і наноматеріалів [27]. Наведені нижче терміни та визначення, що стосуються фулеренів, відповідають рекомендаціям ІЮПАК (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry) – Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії, що займається розробкою номенклатури, символіки та термінології в хімії [28].

- **Фулерени (англ. fullerenes) – сполуки, що складаються лише з парної кількості трьохкоординованих атомів вуглецю, які утворюють каркасні структури у вигляді випуклих замкнутих багатогранників з дванадцятьма п'ятикутними та іншими шестикутними гранями.**

У літературі також іноді використовується ширший термін квазіфулерени, яким називаються будь-які інші замкнуті випуклі багатогранники, цілком побудовані з тричі координованих (тобто пов'язаних з трьома найближчими сусідами) атомів вуглецю. Слід відмітити, що в професійних хімічних публікаціях іноді використовується більш складна назва фулеренових молекул, що містить не тільки символ вуглецю (C) і кількість атомів у молекулі, але і кратність багатокутників у молекулі, а також групу симетрії цих молекул [28]. Проте в переважній більшості публікацій зараз вже укорінились і часто рівнозначно використовуються на практиці кілька більш простих назв, що складаються лише з терміна «фулерен(и)» та кількості атомів вуглецю в них. Наприклад, пишеться слово «фулерен (и)», а далі вказується хімічний символ вуглецю (C) і число, що позначає кількість атомів вуглецю в цьому фулерені, наприклад, «фулерен(и) C₆₀». Кількість атомів вуглецю в молекулі може бути написана як поруч із символом «C» в рядку (C₆₀), так і у вигляді підрядкового індексу (C₆₀). Використовується також назва, в якій кількість атомів вуглецю вказується у квадратних дужках спочатку назви, наприклад: [60] фулерен, [70] фулерен і т. д. Часто в публікаціях, що стосуються фулеренів, в яких зрозуміло, що йдеться саме про них, при багаторазовому повторенні термін «фулерен» опускається і пишуть просто символ вуглецю і кількість атомів вуглецю, наприклад, C₆₀, C₇₀ і т. п.

Фулерени є ідеальними об'єктами хімічної модифікації. Заміна в молекулярному каркасі одного або декількох атомів вуглецю на атоми інших елементів приводить до утворення **гетерофулеренів**.

- **Гетерофулерени (англ.-heterofullerenes) – фулерени, в молекулярному каркасі яких один або кілька атомів вуглецю заміщені атомами інших елементів.**

Гетерофулерени є загальною назвою, а в назві конкретних модифікованих молекул вказується елемент, атоми якого містяться в молекулі, наприклад, борфулерен $C_{59}B$ (у молекулі міститься 59 атомів вуглецю і 1 атом бору), азафулерен $C_{58}N_2$ (у молекулі міститься 58 атомів вуглецю і 2 атоми азоту) і т. п. Оскільки молекули фулеренів всередині мають порожнину, то в неї можуть бути поміщені інші атоми або навіть кілька атомів. У такому випадку говорять про утворення **ендопохідних фулеренів** (префікс «ендо» означає всередині), **ендоєдральних фулеренів**, або просто **ендофулеренів**.

- **Ендофулерени, ендоєдральні фулерени (англ.-endofullerenes, endohedral fullerenes) – фулерени, усередині яких є атоми (іони), група атомів або найпростіших молекул.**

Ендофулерени, всередині яких знаходяться атоми металів, називають *металофулеренами*. Позначають ендофулерени з використанням знаку @, який пишуть після хімічного позначення атомів або молекул, що знаходяться всередині молекули певного фулерену, наприклад, $N@C_{60}$, $N@C_{70}$, $La@C_{82}$, $Sc_3N@C_{80}$ і т. п. Хімічна модифікація молекул фулеренів може бути здійснена і приєднанням до них іззовні певних функціональних груп. У такому випадку говорять про утворення **екзопохідних (екзоєдральних) фулеренів** (префікс «екзо» означає іззовні), або просто **екзофулеренів**.

- **Екзофулерени, екзоєдральні фулерени (англ.-exofullerenes, exohedral fullerenes) – фулерени, до молекул яких іззовні приєднані певні атоми або різні хімічні сполуки.**

Позначення екзофулеренів складається з позначення виду молекули фулерену, за яким вказується хімічне позначення (брутто – формула) приєднаної іззовні хімічної сполуки, наприклад, $C_{60}Br_2$ – дибромід фулерену C_{60} , $C_{60}Cl_6$ – гексахлорид фулерену C_{60} і т. п. Вище наведено приклади порівняно простих за будовою екзофулеренів, коли до молекули приєднано окремі атоми, але зараз уже створено дуже багато екзофулеренів, до яких приєднано складні органічні сполуки. У такому випадку часто використовуються структурні формули, що показують місце (місця) приєднання і будова приєднаних органічних сполук. Багато хіміків вважають молекули фулеренів, що містять одинарні та подвійні вуглецеві зв'язки, трьохвимірними аналогами ароматичних структур і пов'язують з ними можливий переверот в органічній хімії, тому що вони відкривають великі можливості

створення величезної кількості нових органічних сполук. Наведені вище терміни та визначення стосувалися різного роду окремих молекул фулеренів. Ці молекули можуть утворювати молекулярні кристали, які отримали назву **фулерит**.

- **Фулерит** (англ. – *fullerite*) – *конденсований стан фулеренів, тобто молекулярний кристал, утворений з молекул фулеренів.*

Зв'язок між окремими молекулами, що утворюють такий кристал, забезпечується за рахунок відносно слабкої ван-дер-ваальсової взаємодії. Кристали різних фулеритів можуть бути леговані різними домішками, наприклад, атомами лужних металів. У такому разі їх називають **фулеридами**.

- **Фулерид** (англ. – *fulleride*) – *легований різними домішками фулерит.*

Одними з перших фулеридів, які привернули значну увагу дослідників, стали фулеридаи, отримані легуванням фулериту C₆₀ атомами лужних металів K, Rb, Cs, у зв'язку з тим, що в них виявлено явище надпровідності.

4.2.4.3. Будова і властивості молекул фулеренів C₆₀ та C₇₀

Типовим і найбільш цікавим представником фулеренів є фулерен C₆₀ – з'єднання з 60 атомів вуглецю, які знаходяться у вершинах усіченого ікосаедра. **Ікосаедр – це правильний багатогранник з двадцятьма (ікоса-двадцять) ідентичними за розміром гранями трикутної форми.** Послідовність утворення з ікосаедра усіченого ікосаедра, а потім молекули фулерену C₆₀ з нього, показана на рис. 4.15.

Фулерени можуть містити різну парну кількість атомів вуглецю і цей ряд (**гомологічний ряд фулеренів C_n**) дуже великий – від C₂₀ до **гігантських фулеренів** (англ. – *giant fullerenes*), молекули яких можуть містити сотні і навіть більше тисячі атомів вуглецю. Фулерени з $n < 60$ ще називають **нижчими фулеренами**, а фулерени з $n > 60$ – **вищими фулеренами**.

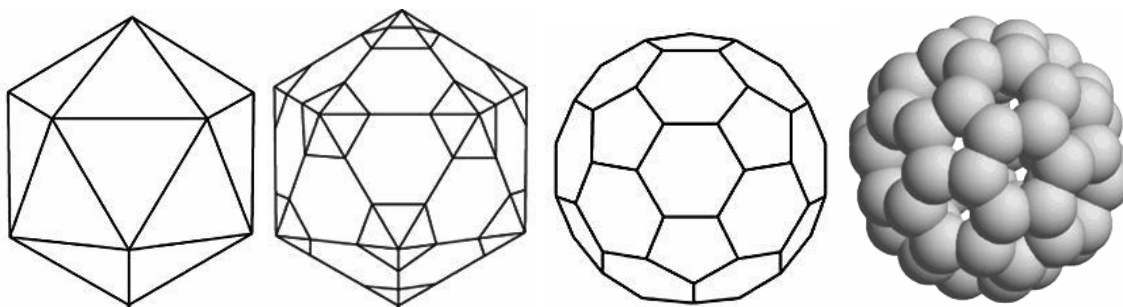


Рис. 4.15. Послідовність утворення (зліва-направо) з ікосаедру усіченого ікосаедру та молекули фулерену C₆₀ з нього

Згідно з **теоремою Леонарда Ейлера**, для багатогранників при утворенні замкнутого багатогранника кількість присутніх у ньому вершин V , ребер P і граней Γ має задовольняти тотожності:

$$|V| - |P| + |\Gamma| = 2.$$

Це співвідношення часто називають **формулою Ейлера**. Одним із наслідків, що випливають з теореми Ейлера, є те, що не може бути утворено випуклий багатогранник з одних тільки шестикутників – у ньому обов'язково повинні бути присутні п'ятикутні грані. При утворенні молекул фулеренів вони необхідні для викривлення плоского графітового шару і перетворення його в замкнуту оболонку. При цьому обов'язковою умовою утворення замкнутих багатогранників є наявність в них рівно 12 п'ятикутних граней, а кількість шестикутних граней дорівнюватиме $V/2 - 10$, тобто залежить від кількості вершин у багатогранника. Найменшим з можливих фулеренів є фулерен C_{20} . Молекула фулерену C_{20} утворює багатогранник з 20 вершинами і, згідно з вищенаведеним співвідношенням $(V/2 - 10)$, кількість шестикутних граней у ньому дорівнює 0, тобто їх у даній молекулі немає. Такий багатогранник складається тільки з п'ятикутних граней і утворює додекаедр (рис. 4.16) – багатогранник з дванадцятьма (від грец. dodeka – дванадцять) гранями. Однак кластери з 20 атомів вуглецю є нестабільними, оскільки вони не задовольняють **правилу ізольованих п'ятикутників** (англ. isolated pentagon rule – IPR).

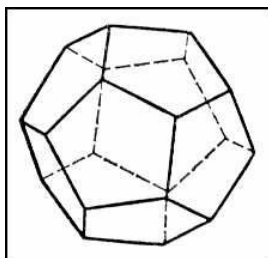


Рис. 4.16. Додекаедр

Згідно з даним правилом, найбільш стабільними є ті фулерени, в яких жодна пара п'ятикутників не стикається одна з одною, тобто кожен п'ятикутник оточений тільки шестикутниками [29]. Якщо розташувати фулерени в порядку збільшення числа атомів вуглецю n , то першим з фулеренів, який задовольняє правилу ізольованих п'ятикутників, є фулерен C_{60} , а другим – фулерен C_{70} . Саме ці молекули при синтезі утворюються в найбільших кількостях. Кульові моделі фулеренів C_{60} і C_{70} показані на рис. 4.17. Ці фулерени є одними з найбільш цікавих та широко досліджуваних зі всього гомологічного ряду фулеренів. Тому зупинимося на особливостях їх будови та властивостях більш докладно.

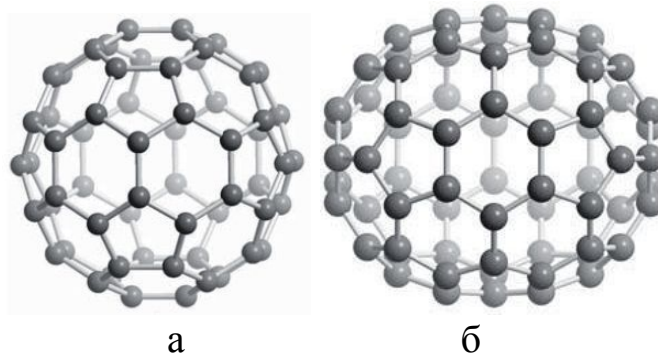


Рис. 4.17. Кульові моделі молекул фулерену C60 (а) та фулерену C70 (б)

Молекула фулерену C60 є найсиметричнішою з відомих зараз молекул тривимірного світу. У ній 60 атомів вуглецю розташовані на сферичній поверхні у вершинах 20 правильних шестикутників і 12 правильних п'ятикутників. Оскільки вона має форму усіченого ікосаедру, то в ній є всі відомі елементи симетрії, притаманні ікосаедру – центр симетрії, вісі симетрії різного порядку, площини дзеркального відображення. Коротко схарактеризуємо **основні елементи симетрії молекули C60**. **Центр симетрії** даної молекули знаходиться в її центрі ваги. Це означає, що якщо розташувати в даній точці початок тривимірних координат, то будь-яка інша точка на поверхні молекули C60 з координатами (x, y, z) матиме геометрично еквівалентну їй точку з координатами (-x, -y, -z). **Осі симетрії в молекулі C60** є такі: дванадцять п'ятикутних граней утворюють шість пар протилежно розташованих п'ятикутників. Через центри цих п'ятикутників проходять **6 осей симетрії V порядку** (рис. 4.18а). Це означає, що якщо повернути молекулу C60 навколо даної осі на п'яту частину кола (72°), то вона займе положення, яке буде еквівалентним початковому положенню.

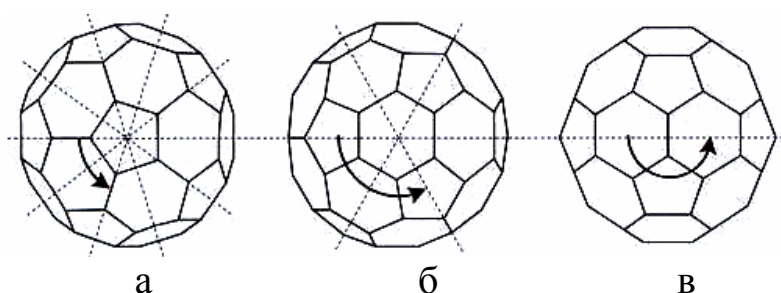


Рис. 4.18. Точки проходження осей симетрії V порядку (а), III порядку (б) та II порядку (в) в молекулі фулерену C60 (стрілками позначено кут повороту)

Міркуючи аналогічним чином, можна порахувати, що молекула C60 має **10 осей симетрії III порядку** (обертання на 120°). Вони проходять через центри 10 пар протилежно розташованих шестикутників (рис. 4.18 б). У молекулі C60 є 30 ребер, що проходять між гранями. Через центри таких ребер, що розташовані протилежно, проходять **15 осей симетрії II**

порядку (рис. 4.18в). Через протилежно розташовані ребра між двома сусідніми шестикутниками проходять також **15 площин дзеркального відображення**. Молекула C₆₀ має симетрію I_h , яка передбачає рівнозначне положення в молекулі кожного атому. І дійсно, кожен атом вуглецю в молекулі фулерену C₆₀ одночасно належить двом шестикутникам і одному п'ятикутнику. Тому всі атоми в даній молекулі мають еквівалентне енергетичне становище, що запобігає утворенню хімічно вразливих точок і забезпечує її високу стабільність. У молекулі фулерену C₇₀ вже не всі атоми вуглецю займають енергетично еквівалентні положення і тому ця молекула є менш стабільною порівняно з молекулою C₆₀. У спрощеному вигляді часто вважають, що вуглецеві атоми в молекулах фулеренів мають гібридизацію sp^2 . Однак це не зовсім так, оскільки така гібридизація можлива тільки в планарних структурах, наприклад, графіті, в якому вісь симетрії π -орбіталі ортогональна площині трьох σ -зв'язків, тобто кут $\Theta_{\sigma\pi} = 90^\circ$. Кривизна молекул фулеренів, тобто відхилення від площинності, приводить до часткової регібридизації. Тому різні за розміром молекули фулеренів, які також мають і різну кривизну своєї по-поверхні, мають дещо різну гібридизацію атомів вуглецю. У молекулі фулерену C₆₀, наприклад, кут $\Theta_{\sigma\pi}$ становить не 90° , а $101,64^\circ$ і в них має місце гібридизація $sp^{2.278}$. Діаметр молекули C₆₀ за даними ЯМР-вимірювань становить $7,10 \pm 0,07 \text{ \AA}$ [30]. При цьому в розрахунках і експериментах слід враховувати ще товщину хмарини π -електронів ($\sim 3,35 \text{ \AA}$), що розташована над сферою і всередині сфери навколо кожного атома вуглецю, які утворюють молекулу фулерену C₆₀. У такому випадку повний зовнішній розмір молекули фулерену C₆₀ становитиме близько 1 нм, а діаметр порожнини всередині молекули – близько 0,4 нм. Хмара π -електронів присутня також навколо інших фулеренових молекул і відіграє істотну роль в утворенні можливих зв'язків з іншими атомами, що знаходяться з зовні або всередині цих молекул.

Молекули інших фулеренів можуть бути отримані шляхом додавання (або виключення) в молекулу C₆₀ парного числа атомів вуглецю. Молекула C₇₀, наприклад, може бути отримана з двох половинок молекули C₆₀ шляхом вставлення між ними ланцюжка з 10 атомів вуглецю. Вона має форму еліпсоїда обертання (рис. 5.17 б) з діаметром перпендикулярно розташованих осей $7,8 \text{ \AA}$ і $6,94 \text{ \AA}$. У літературі часто форму молекули C₇₀ порівнюють з формою дині або м'яча для регбі. У молекулі фулерену C₆₀ є тільки два типи хімічних зв'язків – одинарний зв'язок C-C (його довжина становить $1,45 \text{ \AA}$), що з'єднує атоми вуглецю, які належать сусіднім шестикутнику та п'ятикутнику, і подвійний зв'язок C=C ($1,38 \text{ \AA}$), що з'єднує атоми вуглецю, які належать сусіднім шестикутникам. У молекулі фулерену C₇₀ є вже 8 типів хімічних зв'язків різної довжини в діапазоні $1,37$ - $1,46 \text{ \AA}$. Молекула фулерену C₇₀, як і молекула фулерену C₆₀, також

задовольняє правилу ізольованих п'ятикутників, тому вона має досить високу стабільність. Але все ж вона менш стабільна, ніж молекула C₆₀, що є наслідком її нижчої симетрії і деякої відмінності в енергетичному стані атомів вуглецю, що її утворюють. Основні структурні властивості і деякі фізичні константи молекул фулерену C₆₀ і C₇₀, взяті з різних джерел [30, 32], наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Структурні властивості і деякі фізичні константи молекул фулеренів C₆₀ та C₇₀

Властивість	C ₆₀	C ₇₀
Симетрія	I _h	D _{5h}
Кількість п'ятикутників	12	12
Кількість шестикутників	20	25
Загальна кількість граней	32	37
Довжина одинарних вуглецевих зв'язків C-C (між шестикутниками та п'ятикутниками), Å	1,45	існує 8 типів зв'язків в діапазоні довжин 1,37-1,46 Å
Довжина подвійних вуглецевих зв'язків C=C (поміж шестикутників), Å	1,38	
Форма і геометричні розміри, Å	куля діаметром 7.10 ± 0.07	еліпсоїд обертання: A=6,94; B=7,8
Загальна енергія вуглецевих зв'язків кДж/моль	40,390	45,807
Енергія зв'язків на атом C, еВ	7,40	7,42
Теплота утворення ккал/г C атомів	10,16	9,65
Спорідненість до електрону, еВ	2,65±0,05	2,72
Перший іонізаційний потенціал, еВ	7,58	7,61
Другий іонізаційний потенціал, еВ	11,5	
Край зони оптичного поглинання, еВ	1,65	1,7

4.2.4.4. Кристалічна будова й основні фізичні властивості фулеритів C₆₀ та C₇₀

За звичайних умов молекули фулеренів конденсуються з утворенням молекулярних кристалів. Фулерит C₆₀ при кімнатній температурі має гра-нецентровану кубічну (ГЦК) решітку з постійною елементарної комірки a = 14,17 Å (рис. 4.19).

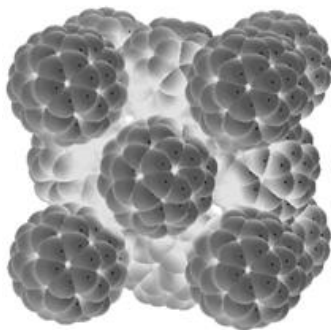


Рис. 4.19. Кульова модель елементарної ГЦК-гратки фулериту С60

Перші кристали фулеритів були отримані методом кристалізації з розчину В. Кретчмером з колегами [25], що розробили екстракційний метод виділення фулеренів з сажі. Отримані з розчину кристаліти фулеритів залежно від умов кристалізації (тип розчинника, концентрація розчину, температура, швидкість випарювання і т. п.) можуть мати різний вигляд і розміри. У наших дослідженнях з толуольних розчинів С60 ми отримували красиві структури (фото деяких з них наведено на рис. 4.20) у вигляді променів, що розходяться (довжина окремих кристалітів досягала 7 мм), віскерів (їх довжина досягала 12 мм) і т. п. [33]. Відомо, що фулерити С60 за певних умов їх конденсації можуть мати також і гексагональну щільноупаковану (ГЩУ) решітку з параметрами $a = 10.020 \text{ \AA}$, $c = 16.38 \text{ \AA}$ [34]. Однак ГЩУ-фаза є значно менш стабільною, ніж ГЦК-фаза. Вона може існувати лише за певних умов, за межами яких відбувається її перетворення на ГЦК-фазу. Дане явище політипії слід враховувати при розшифровці рентгенограм від фулеритів, тому що на них іноді можуть бути присутні рефлекси, що належать ГЩУ-фазі, які явно випадають з набору дифракційних рефлексів для ГЦК-кристалів.

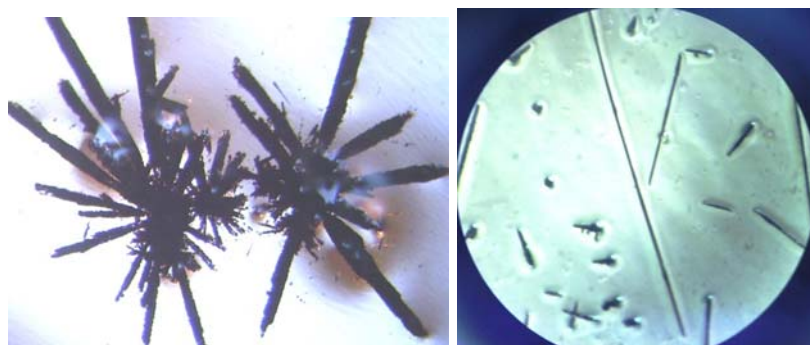


Рис. 5.20. Отримані на оптичному мікроскопі знімки фулеритових структур. Синтезовані в Науковому фізико-технологічному центрі МОН та НАН України (Удовицький В. Г., Кропотов О. Ю.)

Наявність відносно великих порожнин у ГЦК решітці фулериту С60 відкриває широкі можливості зміни його властивостей за рахунок введен-

ня (інтеркаляції) у ці порожнини різних домішок. Шляхом введення в решітку фулериту C₆₀ атомів К був отриманий фулерид складу K₃C₆₀, в якому вперше ще в 1991 р. було виявлено явище надпровідності з температурою переходу в надпровідний стан T_c = 18 К [35]. Однак ці порожнини створюють і значні складнощі при одержанні чистих фулеритів простим і найбільш доступним методом кристалізації з розчину. Такі кристали практично завжди містять у собі домішки молекул розчинника, тобто є кристалосольватами. Видалення з кристалосольватів молекул розчинника є досить непростим завданням і вимагає застосування різних методів очищення. Навіть термообробка у вакуумі не приводить до повного видалення молекул розчинника, наприклад, з кристалосольватних плівок фулериту C₆₀ [36]. Найбільш дієвим методом очищення в даному випадку є сублимація кристалосольватів з наступною їх конденсацією у вакуумі.

Молекули фулерену C₆₀ в звичайних умовах здійснюють швидкі обертальні рухи у вузлах кристалічної решітки. При зниженні температури ці обертання сповільнюються і при температурі близько 261К відбувається часткове орієнтаційне впорядкування молекул C₆₀, з'являється їх переважна орієнтація в кристалічній решітці. Це приводить до зниження симетрії кристалу і перебудови його решітки в просту кубічну (ПК), тобто відбувається **орієнтаційний фазовий перехід першого роду ГЦК → ПК**. Він супроводжується стрибкоподібною зміною різних фізичних характеристик – об'єму, теплоємності, швидкості звуку, модулю Юнга і т. п. Енергія розкладання кристала фулериту C₆₀ на окремі молекули дорівнює 1,86 еВ (180 кДж/моль), а енергія розкладання (атомізації) молекули C₆₀ на атоми вуглецю майже в чотири рази більше – 7,4 еВ (714 кДж/моль). Тому при нагріванні фулериту відбувається його сублимація і цей процес протікає без руйнування фулеренових молекул. Така властивість фулеритів забезпечує широкі можливості для отримання їх плівок методом сублимації у вакуумі з подальшою конденсацією на підкладці. Основні фізичні властивості фулеритів C₆₀ і C₇₀ приведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Основні фізичні властивості фулеритів C₆₀ та C₇₀ [30]

Властивість	Фулерит C ₆₀	Фулерит C ₇₀
параметри кристалічної решітки ГЦК	a=14,17 Å	15,01 Å
температура фазових переходів	261К	282 К, 361 К
параметри кристалічної решітки ГПУ	a=b=10,02 Å, c=16,38 Å	a=b=10,56 Å, c=17,18 Å
відстань C ₆₀ -C ₆₀ або C ₇₀ -C ₇₀	10,02 Å	10,61 Å
енергія зв'язків C ₆₀ -C ₆₀ або C ₇₀ -C ₇₀	1,6 еВ	
масова густина	1,72 г·см ⁻³	

молекулярна густина	$1,44 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$	
радіус внутрішніх тетраедричних порожнин	1.12 Å	
радіус внутрішніх октаедричних порожнин	2,07 Å	
ступінь стискання (-dlnV/dP)	$6,9 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$	
модуль Юнга	15,9 ГПа	
коефіцієнт об'ємного термічного розширення	$6,1 \times 10^{-5}/\text{К}$	
край оптичної зони поглинання	1,7 eV	1,6 eV
робота виходу	$4,7 \pm 0,1 \text{ eV}$	
температура Дебая	185 К	
теплопровідність при T = 300 К	0,4 Вт/мК	
електропровідність при T = 300 К	$1,7 \times 10^{-7} \text{ сим/см}$	
діелектрична постійна	4,0-4,5	3,75
температура сублімації	707 К	739 К
теплота сублімації	40,1 ккал/моль	43,0 ккал/моль
температура плавлення	1453 К	

Фулерит C60 має напівпровідниковий характер електропровідності і характерну для напівпровідникових матеріалів зонну будову. Але в літературі зустрічаються досить різні значення теоретичного та експериментально визначеного значення ширини забороненої зони – від 1,43 до 2,35 eV [37]. Такий розкид значною мірою можна пояснити добре відомими для напівпровідникового матеріалознавства причинами – сильною залежністю властивостей зразків від методу їх отримання і попередніх обробок, високою чутливістю до умов навколишнього середовища (вологості, освітленості, складу навколишнього середовища та інше).

Провідність нелегованих фулеритів є електронною (n-типу). Вона забезпечується за рахунок електронів, які виявилися незадіяними в утворенні σ -зв'язків і спільно утворили делокалізовану спряжену π -електронну систему молекул. Рухливість основних носіїв струму в окремих зразках фулериту C60 може досягати $6 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, що є одним з кращих показників для органічних напівпровідників [38], і забезпечує широкі можливості його використання в молекулярній електроніці. Якщо врахувати практично необмежені можливості різноманітної модифікації фулеренових молекул, то можна стверджувати, що вони відкривають величезні можливості для створення нових матеріалів електронної техніки.

Коротко схарактеризуємо оптичні властивості фулеренів і матеріалів на їх основі. Фулерити володіють фотопровідністю і важливим для практичних застосувань є те, що спектр їх оптичного поглинання лежить в ос-

новному у видимому діапазоні довжин хвиль. Це дає можливість використання фулеренових матеріалів у органічних сонячних елементах. У них молекули фулеренів можуть виконувати дві функції – акцептора електронів, а також служити для транспорту носієм струму. При цьому особливості електронної будови молекул різних фулеренів, що дозволяють утворювати низьколежачі енергетичні рівні, сприяють швидкому та ефективному розділенню та переносу фотогенерованих носіїв струму. Це позитивно позначається на підвищенні коефіцієнту корисної дії (ККД) таких елементів. Розробка органічних сонячних елементів ведеться активними темпами і їх показники постійно поліпшуються. Дуже цікавою оптичною властивістю фулеренів є наявність у них порогу пропускання. Якщо інтенсивність падаючого випромінювання перевищує деяке порогове значення, то пропускання плівок або розчинів різко зменшується. Ця особливість оптичних властивостей фулеренів дозволяє використовувати їх для створення швидкодіючих оптичних затворів, обмежувачів, оптичних цифрових процесорів, пристроїв захисту оптичних сенсорів та інших перетворювачів від інтенсивного випромінювання, в тому числі і лазерного. Під дією видимого і більш короткохвильового випромінювання фулерени можуть полімеризуватися і в такому вигляді вони стають нерозчинними в органічних розчинниках. Це дає можливість використовувати їх у фоторезистах. Продемонстровано можливість використання розчинів фулеренів у фоторезистах для високороздільної (~20 нм) електронно-променевої літографії і т. п.

Молекули фулеренів мають високу механічну міцність. Теоретичні оцінки модулю об'ємного стиснення B для окремої молекули фулерену C_{60} дають величини ~ 720 - 900 ГПа. У кристалі алмазу $B \sim 450$ ГПа, тобто він у два рази більш легко стискається, ніж окремі молекули фулерену C_{60} . Однак, внаслідок слабкості ван-дер-ваальсівських міжмолекулярних зв'язків у кристалі фулериту C_{60} , що має при звичайних умовах ГЦК-решітку, величина цього модулю в ньому становить лише ~ 18 ГПа, тобто в 50 разів менше, ніж у окремої молекули [39]. При високих тисках і температурах у фулеритах можуть відбуватися різні фазові перетворення і утворюватися нано- та мікрокристалічний графіт і навіть алмаз, а також інші фази. При більш низьких тисках і температурах можливі структурні перетворення, пов'язані з орієнтаційним упорядкуванням та полімеризацією, тобто утворенням між молекулами фулерену в решітці міцних ковалентних зв'язків. Полімеризовані фулерити порівняно зі звичайними фулеритами мають значно більш високі характеристики міцності.

Нейтральні молекули фулеренів (окрім гігантських) мають дуже слабкі магнітні властивості. Пояснюється це тим, що парамагнітний внесок кільцевих струмів у p -ятичленних вуглецевих кілець практично повністю компенсується діамагнітним внеском шестичленних вуглецевих кілець. У гігантських фулеренів кількість шестикутних граней та їх магнітний внесок помітно переважають над кількістю і магнітним внеском

п'ятикутних граней. Тому магнітні властивості гігантських фулеренів наближаються до діаманетизму графіту [40]. Молекули фулеренів стали основою для створення нового класу магнітних матеріалів - органічних ферромагнетиків. Отримують матеріали з такими властивостями шляхом легування фулеритів різними органічними з'єднаннями з утворенням при цьому сполук донорно-акцепторного типу. Величезні можливості отримання матеріалів з різними магнітними властивостями дають ендофулерени. Залежно від магнітних властивостей атомів або кластерів, які вводяться всередину фулеренового каркасу, зазвичай, будуть залежати і магнітні властивості одержуваного матеріалу.

4.2.4.5. Основні хімічні властивості фулеренів

Після відкриття в 1990 р. Кретчмером з колегами методу отримання фулеренів у макроскопічних кількостях почалося активне вивчення їх фізичних і хімічних властивостей. Розглянемо коротко основні хімічні властивості фулеренів.

Фулерени в розчинах. Вже сам метод виділення фулеренів з сажі, який використовували Кретчмер з колегами, базувався на новому і непридатній іншим алотропним формам вуглецю властивості фулеренів – їх розчинності в неполярних або слабополярних органічних розчинниках. Розчинність при кімнатній температурі, наприклад, фулеренів C₆₀ в ряді широко використовуваних розчинників така [26]: толуол (2,8 мг/мл), бензол (1,7), бромбензол (3,3), хлорбензол (7,0), 1,2-дихлорбензол (27), ксилоли (5,2), сірковуглець (7,9), тетралін (16,0), 6-хлорнафталін (51,0) і т. д. Розчинність фулеренів, хоча вона, як бачимо, досить слабка, все ж дає можливість використовувати для їх виділення з сажі добре відомий у хімії метод екстракції. Він також відкриває широкі можливості хімічного модифікування фулеренів, тому що хімічні реакції, які для цього використовуються, найкраще протікають у розчинах. При цьому розчини фулеренів, хоча в них речовина і знаходиться у вигляді окремих молекул, рівномірно розподілених між молекулами розчинника, фахівці обґрунтовано розглядають як колоїдні системи [41]. Пояснюється це відносно великим розміром окремих молекул фулеренів, які навіть при досягненні в розчинах номолекулярного ступеню дисперсності, можуть розглядатися як частка дисперсної фази. Наприклад, розмір молекули C₆₀ якраз відповідає нижній межі ступеню дисперсності (1 нм), прийнятої для колоїдних систем.

Цікавим явищем, яке має місце в розчинах фулеренів, є утворення і ріст кластерів з молекул (агрегування). Такі кластери найчастіше спостерігали у розчинах фулерену C₆₀, але вони можуть утворюватися також і в розчинах інших фулеренів. Дане явище також вказує на близькість багатьох розчинів фулеренів до класу колоїдних систем. Кластери C₆₀ мо-

жуть утворюватися у багатьох розчинниках і мати різну форму і розміри - від одиниць до сотень нанометрів. Ми в наших дослідженнях [33], наприклад, спостерігали в толуольних розчинах C₆₀ утворення кластерів, які мали практично ідеальну кулясту форму, а їх розміри досягали 150 нм (рис. 5.21, діаметр найбільшого кластера, розташованого в нижній частині знімка, складає ~ 150 нм).

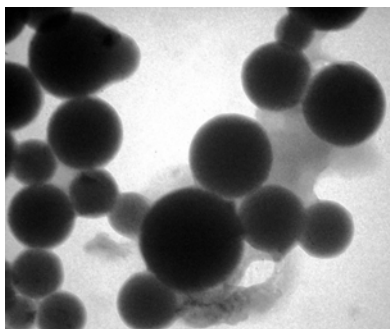


Рис. 5.21. Електронномікроскопічний знімок кластерів фулерену C₆₀, що утворилися в толуольному розчині. Синтезовані в Науковому фізико-технологічному центрі МОН та НАН України (Удовицький В. Г., Кропотов О. Ю.)

У розчинах фулеренів виявлено ще ряд цікавих властивостей, таких як сольватохромізм (залежність оптичного спектру від властивостей розчинника), немонотонна залежність розчинності від температури, нелінійна концентраційна залежність оптичної сприйнятливості та інше.

Аналіз розчинності фулеренів в різних розчинниках показує, що вони добре розчиняються у тих розчинниках, що мають у своїй структурній формулі шестичленні кільця (бензол, толуол, ксилоли, нафталін та ін.). Це є ще одним підтвердженням відомого в хімії емпіричного правила – «подібне розчиняється в подібному».

Оскільки молекули фулеренів є гідрофобними, їх розчинність у воді практично дорівнює нулю. Однак, у зв'язку з виявленою біохімічною активністю фулеренів і величезними перспективами їх практичного застосування в біології та медицині, особливий інтерес являють водні розчини фулеренів. Тому дослідження методів отримання і властивостей таких розчинів зараз займають значне місце в хімії фулеренів. Можна виділити основні напрями таких досліджень: отримання дисперсій немодифікованих фулеренів у воді, хімічна модифікація молекул фулеренів з метою надання їм гідрофільності, солюбілізація, тобто використання різного роду поверхнево-активних речовин, що сприяють утворенню стабільних розчинів або дисперсій фулеренів. Детальний розгляд методів отримання і властивостей водних розчинів фулеренів виходить за межі даного навчального посібника. Бажаючи отримати більше інформації з даної теми можуть звернутися, наприклад, до оглядів [42, 43] і до вказаних у них посилань.

Термічна та окислювальна стабільність. Аналіз публікацій, що стосується термічної стабільності фулеренів, показує, що в різних роботах наводяться суттєво різні значення температур, до яких молекули фулеренів зберігають свою стабільність у вакуумі та інертному середовищі. Для молекул фулерену C₆₀, наприклад, поріг термічної стабільності отримували в діапазоні 1200-3000K [44]. Навіть якщо брати температуру нижнього порогу зазначеного діапазону (1200K), то видно, що молекули фулеренів порівняно з іншими органічними сполуками мають досить високу термічну стабільність. Причина зазначених вище значних розбіжностей у температурі термічної стабільності, отриманої різними авторами, полягає, в особливих властивостях фулеренів, на які значною мірою впливають умови підготовки зразків і проведення експерименту [45]. Таке пояснення узгоджується з результатами роботи [44], в якій на основі виконаних термодинамічних розрахунків зроблено висновок про те, що температура стійкості фулеренів у газовій фазі не є сталою, а залежить від складу суміші фулеренів з буферним газом. Показано, зокрема, що зі зростанням вмісту фулеренів у суміші, їх стійкість зростає, а при рівних умовах в середовищі аргону вона вища, ніж у середовищі гелію. Однак у присутності кисню вже при температурі 500 K спостерігається значне окислення фулеренів з утворенням CO і CO₂. Процес окислення фулеренів може значно активуватися при оптичному опроміненні, тобто має місце фотохімічна активація. Встановлено, що фотоокислення фулеренів протікає навіть при кімнатній температурі у разі їх опромінення фотонами з енергією 0,55 eV, що значно нижче енергії фотонів видимого світла [46]. Тому чистий фулерит та розчини фулеренів слід зберігати в темряві. Нанесені у вакуумі тонкі плівки фулеритів взаємодіють з киснем навіть при їх незначному нагріванні або оптичному опроміненні. Це може істотно позначитися на їхніх властивостях і тому має враховуватися при створенні й експлуатації різних приладів на основі таких плівок

Реакційна здатність фулеренів і типи хімічних реакцій за їх участю. Виходячи з унікальної будови фулеренів, що являють собою каркасні порожнисті молекули, в хімії фулеренів існує два напрями. Один з них розглядає хімічну функціоналізацію молекул іззовні (екзодральна хімія фулеренів), а друга – хімічну функціоналізацію всередині молекул (ендодральна хімія фулеренів) [31]. Варто відзначити, що в каркасах фулеренових молекул внаслідок кривизни їх поверхні існують досить сильні стеричні напруження, тоді як, наприклад, у графіті вони відсутні [47]. Це є енергетичною причиною меншої стабільності фулеренів порівняно з графітом. Виходячи з напруженості молекул фулеренів, рушійною силою в реакціях їх зовнішнього хімічного модифікування є зменшення напруженості в фулереновому каркасі. Будь-яка реакція зовнішнього приєднання, що приводить до утворення ковалентного зв'язку з атомом вуглецю, що знаходиться в каркасі молекули, переводить даний атом у стан sp³-

гібридизації і це зменшує напруженість у каркасі. Тому в більшості випадків реакції приєднання є екзотермічними, тобто вони протікають з виділенням теплової енергії. При утворенні екзоєдральних сполук можлива також і нековалентна взаємодія вуглецевих атомів із зовнішніми сполуками. І навпаки – ковалентний зв'язок каркасного атома вуглецю, якби він утворився з іншим атомом, що знаходиться всередині молекули, привів би до значного збільшення напруженості в каркасі. Тому цього не відбувається і зв'язок ендоедральних атомів або молекул з каркасними атомами вуглецю є нековалентним.

Реакційна здатність фулеренів характеризується наявністю у них досить великої кількості реакційних центрів. Якщо в бензолі, який є класичною ароматичною структурою, всі зв'язки між атомами вуглецю мають однакову довжину і тому π -електрони рівномірно розподілені і повністю делокалізовані вздовж бензольного кільця, то інша картина спостерігається в молекулах фулеренів. У їхніх молекулах атоми вуглецю зв'язані між собою та різняться одинарними і подвійними зв'язками, які відрізняються за довжиною. Якраз слабоспряжені подвійні зв'язки (у молекулі C₆₀ їх тридцять) є реакційними центрами, які можуть використовуватися для хімічної модифікації фулеренів [47]. Всі ці реакційні центри в молекулі C₆₀ є еквівалентними, що нерідко приводить до складного ізомерного складу продуктів реакцій. Тому більшість хімічних реакцій з фулеренами не є селективними, і синтез індивідуальних фулеренових сполук дуже ускладнений [26]. Особливості електронної будови фулеренів обумовлюють їх електронодефіцитність (молекула фулерену C₆₀ може прийняти до 6 електронів), тобто в реакціях з перенесенням електронів вони є електрофільними (приймаючими електрони) агентами. Для отримання похідних фулеренів класичними хімічними методами в основному використовуються два типи хімічних реакцій – реакції приєднання і реакції відновлення. У хімії фулеренів зараз можна виділити [48] такі основні напрями: а – отримання солей, б – екзоєдральні фулерени, в – реакції з фулеренами з розкритою порожниною (такі реакції за аналогією з медициною іноді викликають «хірургію фулеренів»), г – квазіфулерени, д – гетерофулерени, е – ендоедральні фулерени.

Невдовзі після початку широкого дослідження фулеренів була знайдена можливість синтезу полімерних фулеренів, в яких окремі молекули пов'язані між собою вже не слабкими ван-дер-ваальсовими, а сильнішими ковалентними зв'язками. Полімеризація фулеренів може відбуватися, наприклад, при їх термічній обробці при високому тиску, опроміненні світлом, у реакціях з перенесенням зарядів і іншими методами. Хімія полімеризованих фулеренів і різних матеріалів на їх основі зараз активно розвивається внаслідок наявності у таких матеріалів цікавих фізико-хімічних властивостей, корисних для їх практичного застосування, наприклад, при створенні міцних нанокompозитів, гнучких органічних фотоперетворюва-

чів та ін. Більш докладно з різними питаннями хімії та фізики полімерних фулеренів можна ознайомитися у монографії [49].

У цілому можна сказати, що хімія фулеренів є новим напрямом різних областей хімії (органічної, неорганічної, фізичної і т. д), який активно розвивається і містить у собі величезні перспективи. Більш докладно з різними питаннями хімії фулеренів можна ознайомитися в підручниках і монографіях [26, 30, 31, 48, 49]. На завершення цього підрозділу доречно навести висловлювання одного з першовідкривачів фулеренів Гарольда Крото про ці дивовижні молекули: «найбільш чудовою властивістю цих молекул є притаманна їм харизма, яка пов'язана з їх елегантно простою і надзвичайно симетричною структурою, несхожою ні на що інше. Саме ця харизма дарує захват і здивування всім хімікам, незалежно від їх віку» [50].

4.2.4.6. Природні фулерени

Після штучного синтезу фулеренів у лабораторних умовах та встановлення їх досить високої стабільності було висловлено припущення про те, що в природі повинні існувати фулерени, що утворилися природним шляхом на Землі або такі, що потрапили на нашу планету з космосу. Перше повідомлення про виявлення природних земних фулеренів було зроблено в 1992 р. [63]. Вони були виявлені в т. зв. шунгітових породах (шунгітах), що залягають біля селища Шуньга в Карелії. Шунгіт є природним мінералом з багатокомпонентним складом і залежно від місць його залягання може містити від 1 до 98 % вуглецю в некристалічній формі, який утворює мікро- та нанорозмірні глобули [64].

Природа походження шунгітових порід до цих пір не ясна. Є припущення про їх природне походження в процесі еволюції земної кори. Існує також версія про падіння на Землю в цьому місці великого вуглецевого метеорита. Шунгіти відомі своєю біологічною активністю. Є багато публікацій про те, що вода з джерел, що знаходяться в районі залягання шунгітів, має цілющі властивості. Згадки про це з'явилися ще на початку XVII століття і шунгіти використовували в народній медицині. На їх основі зараз випускають креми, бальзами та інші препарати, що мають лікувальні властивості, які не заперечує також і офіційна медицина. Ці дивовижні властивості шунгітів пов'язують саме з наявністю в їх складі фулеренів.

Кількісний вміст фулеренів у шунгітах, згідно з першими оцінками, був дуже невисоким ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}\%$ за масою), що не дозволяло розглядати їх як сировину для промислового добування фулеренів. Проте є дослідження, в яких отримані і більш високі оціночні значення вмісту фулеренів у шунгітах, наприклад, 1,08 % для C₆₀ і 0,24 % для C₇₀ [65].

Невдовзі після виявлення фулеренів у шунгітах вони були виявлені в різних місцях і об'єктах нашої планети: в фульгуритах, які являють собою гірські породи, що утворилися при спіканні після потужних ударів блискавки [66], в гірських породах, які утворилися близько 65 млн. років тому на межі крейдяного і третинного періодів [67], у шарах застиглої лави докембрійського періоду [68], в нафті [69] і навіть у такому екзотичному матеріалі, як скам'яніла шкаралупа яйця динозавра [70] та ін. Все це ще раз підтверджує велику поширеність, широкий кругообіг і змінюваність вуглецю в природі. Фулерени виявлені також і в об'єктах космічного походження, зокрема, в речовині одного з найбільших метеоритів, що впали на Землю, – метеориту Альєнде (вага близько 5 тонн), який впав у Мексиці 8 лютого 1969 року [71].

4.2.4.6.1. Синтез похідних фулеренів

Ендоедральні фулерени. Однією з унікальних властивостей молекул фулеренів є їх здатність містити всередині свого каркасу атоми (іони), групу атомів або найпростіших молекул. Такі фулерени, як вже зазначалося вище, називаються ендоедральні. Відкриті вони були також у 1985 році, незабаром після відкриття порожніх фулеренів. Історично першими були синтезовані ендофулерени лантану – $\text{La}@C_{60}$. Отримані вони були при лазерній абляції графітової мішені, просоченої розчином хлориду лантану [72]. Масспектри отриманих при цьому продуктів ясно показали наявність у них молекул C_{60} , C_{70} , а також іншого з'єднання, що за масою відповідало сумі мас C_{60} і атома La. Це з'єднання не руйнувалося ні в процесі охолодження вуглецевих кластерів, ні в процесі іонізації при мас-спектроскопічних дослідженнях. Однак мас-спектрометричного сигналу від даної сполуки, що знаходиться в газовій фазі, явно недостатньо для однозначного твердження, що атом La знаходиться всередині фулеренових молекул, тобто що це сигнал від ендофулеренів. Що це саме так було доведено багатьма іншими методами експериментальних досліджень (спектроскопічними, електронномікроскопічними і т. д.) дещо пізніше – після того, як ендофулерени навчилися отримувати і виділяти в твердій фазі в достатній для досліджень кількості.

Уперше ендофулерени в макроскопічній кількості були отримані в 1991 р. при лазерному, а також дуговому випаровуванні в інертному середовищі композитних графітових електродів, що містять оксид лантану – La_2O_3 [73]. Цікаво, що автори даного дослідження в мас-спектрах спостерігали сигнали різних ендофулеренів лантану – $\text{La}@C_{60}$, $\text{La}@C_{76}$, $\text{La}@C_{82}$, але методом екстракції з сажі змогли виділити тільки $\text{La}@C_{82}$. На підставі цього вони зробили висновок про значно більш високу стабі-

льність саме цього ендодулерену лантану. Цей висновок пізніше також було підтверджено і в інших дослідженнях.

Зараз всі методи отримання ендодулеренів можна класифікувати на дві великі групи: 1 – методи, в яких внутрішня порожнина фулеренових молекул заповнюється ще на етапі їх утворення; 2 – методи, в яких раніше синтезовані порожні фулерени піддаються спеціальній обробці, що приводить до заповнення їх внутрішніх порожнин. Утворення ендодулеренів на етапі їх синтезу досягається шляхом додавання в вуглецевий пар або вуглецеву плазму необхідних металів чи сполук, що містять метали. Це досягається найчастіше шляхом використання прекурсорів, легованих потрібними домішками, як це було зроблено при синтезі ендодулеренів лантану у вищезазначених роботах [72, 73]. У такому випадку в процесі конденсації утворюються як звичайні (порожні) фулерени, так і ендодулерени, що містять всередині вуглецевого каркасу атоми домішки. Припускається, що при такому синтезі ендодулеренів атоми або кластери потрапляють всередину вуглецевого каркасу невипадково, а вони самі виступають каталізаторами процесу і саме на них відбувається збірка фулеренових молекул.

Для утворення ендодулеренів з вже наявних звичайних фулеренів використовується їх термообробка при високій температурі в середовищі відповідного газу при високому тиску (кілька тисяч атмосфер). При цьому атоми інертних газів можуть проникати всередину каркасу. Наприклад, у роботі [74] фулерени C₆₀ нагрівали кілька годин при температурі 600 °C в середовищі інертних газів під тиском близько 2500 атм. Аналіз показав, що після такої обробки 0,03 – 0,1 % молекул C₆₀ містили всередині себе атоми інертних газів. Для отримання ендодулеренів по другому методу може використовуватися також іонна імплантація, тобто бомбардування звичайних фулеренів прискореними іонами відповідного елемента. Механізм проникнення різних атомів всередину фулеренового каркасу як з газового середовища при високому тиску, так і при іонній імплантації, зараз обговорюється. Однією з найбільш поширених є гіпотеза про розірвання декількох зв'язків між сусідніми атомами вуглецю та утворенні у вуглецевому каркасі віконця, яке після заповнення внутрішньої порожнини знову може «заліковуватися».

Виходи ендодулеренів при їх отриманні зі звичайних фулеренів дуже незначні. Тому якщо ставиться завдання отримати їх у якомога більшій кількості, використовують першу групу методів, яка передбачає їх утворення безпосередньо в процесі синтезу. Найбільш часто для цього застосовується синтез дуговим методом з використання відповідним чином легованих графітових електродів.

Гетеродулерени та екзодулерени. Гетеродулерени формуються в результаті заміщення одного або декількох вуглецевих атомів у фулереновому каркасі на атоми інших речовин (гетероатоми), наприклад, бору, сірки, азоту та ін. Вперше про такі фулерени, що містять атоми бору

в вуглецевому каркасі (борфулеренах), було повідомлено в 1991 р. [75]. У даній роботі іони борфулеренів були спектроскопічно ідентифіковані в газовій фазі, отриманій при лазерному випаровуванні графітової мішені, що містила домішку нітриду бору. У 1995 р. декількома дослідницькими групами було встановлено, що гетерофулерени з атомами азоту (азафулерени), можуть також утворюватися в газовій фазі при мас-спектроскопічному аналізі фулеренів, які містять приєднані зовні будь-які азотовмісні сполуки [76]. На підставі такого підходу був розроблений метод отримання гетерофулеренів у препаративних кількостях, що зараз досить часто використовується. Він передбачає вбудовування при певному термічному або фотохімічному впливі в фулереновий каркас гетероатомів, які спочатку перебували зовні даного каркасу [77]. Досить ефективним такий метод, зокрема, є при синтезі азафулеренів – $C_{59}N$ та їх димерів $(C_{59}N)_2$.

За аналогією з синтезом ендофулеренів всі методи синтезу гетерофулеренів можна також умовно розділити на дві великі групи: 1 – методи, в яких гетероатоми вбудовуються в каркас фулеренових молекул вже на етапі їх утворення; 2 – методи, в яких така будова відбувається при спеціальному впливі на вже наявні фулерени, що містять спочатку у своєму каркасі тільки атоми вуглецю.

Екзодральні фулерени, тобто фулерени, до молекул яких іззовні приєднані (щеплені) певні атоми, або різні хімічні сполуки, отримують хімічними методами шляхом проведення різного роду хімічних реакцій. Зараз вже розроблено й продовжується розробка великої кількості таких реакцій різних типів (приєднання, комплексоутворення, полімеризації і т. п.), що протікають за різними механізмами.

4.2.4.6.2. Виділення та розділення фулеренів

При будь-якому способі виробництва фулеренів отримують спочатку не чисті фулерени, а конгломерат, що включає в себе окрім фулеренів також різні вуглецеві структури й з'єднання – частинки сажі, графіту, вуглецеві нанотрубки, оніони, конуси, вуглеводневі сполуки та ін. Фактично фулерени є домішкою в такій суміші різнорідних продуктів, склад якої залежить від методу та умов синтезу. Тому для отримання чистих фулеренів необхідної фракції (розміру) потрібно здійснити ще процеси виділення фулеренів з цієї суміші і розділення їх на фракції.

Для виділення фулеренів із вказаної вище суміші в основному використовуються два методи – екстракція органічними розчинниками і сублімація у вакуумі або в інертному середовищі. Метод екстракції заснований на розчиненні фулеренів, що містяться в сажі, яким-небудь з розчинників, в якому вони добре розчиняються. При цьому після фільтрування отримують розчин суміші різних фулеренів ($C_{60} + C_{70} + \dots C_n$). Сублімацією

називається процес переходу речовини з твердого стану безпосередньо в стан пари, минаючи рідку фазу. Суть сублімаційного методу виділення фулеренів полягає в тому, що суміш, яка містить фулерени, нагрівають у спеціальній камері до температури, при якій відбувається їх перехід в пару, яка потім конденсується в холодній частині камери. Отриманий конденсат після цього знімають з поверхні камери механічним зчищенням або знову ж шляхом розчинення.

Основним методом розділення суміші фулеренів на складові фракції зараз є метод рідинної хроматографії. Суть його полягає в тому, що розчин суміші фулеренів пропускається через хроматографічну колонку, заповнену спеціально підібраним сорбентом (нерухома фаза). За рахунок відмінності в силах взаємодії між сорбентом і молекулами різних фулеренів швидкість їх проходження через колонку буде різною. У результаті на виході колонки через певний час (цей час називається часом затримки і у фулеренів різної молекулярної маси він дещо відрізняється) можна окремо отримати фракції розчинів вже розділених фулеренів. Для успішного хроматографічного розділення фулеренів дуже важливим є правильний вибір сорбенту (нерухома фаза), розчинника (рухома фаза), а також і ряду інших чинників – температури, швидкості проходження розчинника крізь колонку і т. ін. Для розділення фулеренів C₆₀ і C₇₀, які є основними складовими суміші фулеренів, можна використовувати як сорбенти, наприклад, активоване вугілля, цеоліт, силікагель, а як розчинник – толуол, хлорбензол, 1,2 - дихлорбензол [78]. Потрібно зазначити, що хроматографічний метод розділення фулеренів поки ще є досить складним, трудомістким і екологічно небезпечним, тому що потребує використання шкідливих розчинників. Зараз ведуться активні пошуки з удосконалення даного методу з метою підвищення його ефективності та зменшення вищевказаних недоліків.

Відомий метод розділення фулеренів C₆₀ і C₇₀, заснований на їх різній температурній залежності розчинності, який в літературі отримав назву «метод різної політермічної розчинності». Це також хімічний метод розділення, пов'язаний з використанням розчинників. Даний метод не набув великого поширення внаслідок неможливості отримання з його допомогою індивідуальних фулеренів достатньої чистоти (> 99 мас.%). Він може використовуватися для попереднього розділення фулеренів перед хроматографією [79].

Певні можливості поділу суміші фулеренів на фракції дає сублімаційний метод, який використовується також для їх виділення з суміші продуктів синтезу, про що йшлося вище. Поділ, наприклад, фулеренів C₆₀ і C₇₀, можливий тому, що їх теплота і температура сублімації дещо відрізняються. Ці відмінності за даними різних авторів складають ~ 3-5 кДж/моль і ~ 10 °С. Однак і цей процес поки не знайшов широкого поширення і може використовуватися лише для грубого попереднього розділення C₆₀ і C₇₀ [79].

Дуже бажаним у всіх відношеннях є розробка хімічного, фізичного або комбінованого методу синтезу фулеренів, за допомогою якого можна було б цілеспрямовано селективно отримувати необхідні фулерени. Такий метод дозволив би відмовитися від складних і трудомістких процесів виділення та поділу фулеренів. Його реалізація в промислових масштабах дозволила б істотно знизити все ще дуже високу на даний момент вартість чистих фулеренів, що обмежує широкі можливості їх практичного застосування [54]. Дослідження в даному напрямі зараз проводяться. Хіміки шукають можливості використання для селективного синтезу різних хімічних реакцій. Фізики намагаються використовувати різні методи, наприклад, виконання синтезу в електричних, магнітних або комбінованих полях з метою виділення та розділення фулеренів безпосередньо в процесі самого синтезу. Особливих успіхів у вирішенні даної задачі поки не досягнуто, хоча встановлено, що за певних умов у тому чи іншому методі синтезу можуть утворюватися переважно фулерени певної молекулярної маси. Такі фулерени з причини поки ще неясності механізму їх утворення назвали «магічними фулеренами».

Контрольні запитання

1. У чому суть теорії флогістону, що існувала в хімії у XVIII столітті? Як з позицій цієї теорії тоді пояснювали природу вугілля?
2. Хто з відомих вчених вніс значний внесок у спростування теорії флогістону і доказ того, що різні вуглецеві речовини (вугілля, графіт, алмаз) складаються з однакових атомів вуглецю?
3. З яких двох стабільних ізотопів складається природний вуглець і яке їх кількісне співвідношення в природі?
4. Для чого використовується метод радіовуглецевого датування і в чому полягає його суть?
5. Яку електронну конфігурацію має атом вуглецю в основному і збудженому станах? Яка у нього валентність у цих станах?
6. Що таке гібридизація атомних орбіталей? Які типи гібридизації атомних орбіталей мають атоми вуглецю в карбоні, графіті, алмазі? Зобразіть схематично взаємну орієнтацію в просторі гібридизованих орбіталей у цих вуглецевих матеріалах.
7. За рахунок чого утворюється σ - і π - зв'язок між атомами вуглецю? Як перекриваються атомні орбіталі при утворенні цих зв'язків?
8. Що таке алотропія? Які алотропні модифікації відомі для вуглецю?
9. Схарактеризуйте структуру графіту. Кристалічні решітки яких типів може мати графіт?
10. Що таке нанографіт?
11. Назвіть галузі застосування графіту і нанографіту.

12. Кристалічні решітки яких типів може мати алмаз? Чим обумовлена особлива міцність алмазу?
13. Що таке наноалмази і яку розмірність вони можуть мати?
14. Назвіть галузі застосування алмазів і наноалмазів.
15. Викладіть стисло історію отримання штучних алмазів. Чим у цьому контексті відомі імена В. Н. Каразіна, О. І. Лейпунського, Е. Лундблада, Л. Ф. Верещагіна?
16. Що таке карбін і ким його вперше було штучно синтезовано? У чому суть дискусій учених щодо карбіну як самостійної алотропної форми вуглецю? Чому висунуто пропозицію вважати карбін наноалотропною формою вуглецю?
17. Викладіть стисло історію відкриття фулеренів і в якому фізичному експерименті це було зроблено?
18. Дайте визначення таких термінів: фулерени, фулерити, фулериди, ендофулерени, екзофулерени, гетерофулерени.
19. Яку форму має усічений ікосаедр і яке відношення до нього має молекула фулерену C₆₀?
20. Які елементи симетрії має молекула фулерену C₆₀?
21. У чому полягає правило ізольованих п'ятикутників?
22. Які типи кристалічних решіток може мати фулерит C₆₀?
23. Схарактеризуйте основні фізичні і хімічні властивості фулеренів і матеріалів на їх основі.
24. Що таке метод Кретчмера і в чому він полягає?
25. Які різновиди має плазмовий метод отримання фулеренів?
26. Які методи нагрівання і випаровування вуглецю використовуються в технологіях отримання фулеренів?
27. У чому суть отримання фулеренів у полум'ї і CVD-синтезу фулеренів?
28. В яких земних породах виявлені фулерени?
29. Як отримують похідні фулеренів – ендофулерени, екзофулерени, гетерофулерени?
30. Які відомі методи виділення фулеренів з сажі і поділу їх за молекулярною масою?
31. Де і як можуть застосовуватися фулерени?

Література до розділу 4

1. Углерод-углеродные композиционные материалы : Справ. изд. / Ю. Г. Бушуев, М. И. Персин, В. А. Соколов. – М. : Металлургия, 1994. – 128 с.
2. Pierson H. O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications (Materials Science and Process Technology) / H. O. Pierson. – New Jersey, 1993. – 399 p.

3. Эддисон У. Аллотропия химических элементов. Пер. с англ. / У. Эддисон. – М. : Мир, 1966. – 208 с.
4. Беленков Е. А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы / Е. А. Беленков, В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский. – Екатеринбург : УрО РАН, 2008. – 169 с.
5. Chung D. D. L. Review Graphite / D. D. L. Chung // Journal of materials science. – 2002. – Vol. 37. – P. 1475-1489.
6. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов / С. В. Шулепов. – М. : Metallurgy, 1990. – 336 с.
7. Щурик А. Г. Искусственные углеродные материалы / А. Г. Щурик. – Пермь, 2009. – 342 с.
8. Иоффе-Смирнова Б. Я. Забытые опыты В. Н. Каразина по «алмазотворению» / Б. Я. Иоффе-Смирнова, И. И. Шафрановский // Минералогический сборник Львовского геологического об-ва. – 1954. – № 8.
9. Бескрованов В. В. Алмаз руками человека / В. В. Бескрованов // Наука и техника в Якутии. – 2005. – № 1(8). – <http://st-yak.narod.ru/rub16b.html>
10. Шафрановский И. И. Алмазы / И. И. Шафрановский. – М.-Л. : Наука, 1964. – 174 с.
11. Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах / О. И. Лейпунский // Успехи химии. – 1939. – Т. VIII. – В. 10. – С. 1519-1534.
12. Hazen R. M. The diamond makers / R. M. Hazen. – Cambridge University Press, 1999. – 244 p.
13. Heimann R. B., Evsyukov S. E., Kavan L. (eds.) Carbyne and carbynoid Structures / R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, L. Kavan (eds.). – Kluwer Academic Publishers, 1999. – 447 p.
14. Сладков А. М. Карбин – третья аллотропная форма углерода / А. М. Сладков. – М. : Наука, 2003. – 151 с.
15. Вдовыкин Г. П. Углеродистое вещество метеоритов: Органические соединения, алмазы, графит / Г. П. Вдовыкин. – М. : Наука, 1967. – 271 с.
16. Goresy A. E. A new allotriomorphic form of carbon from the Ries Crater / A. E. Goresy, G. Donnay // Science. – 1968, No. 161. – P. 363-364.
17. Heimann R. B. A unified structural approach to linear carbon polytypes / R. B. Heimann, J. Kleiman, N. M. Salansky // Nature. – 1983. – Vol. 306, No. 5939. – P. 164-167.
18. Slipchenko N. I. Carbyne as a cluster nanoallotropic form of carbon / N. I. Slipchenko, V. G. Udovitskiy // Functional materials. – 2011. – Vol. 18, No. 4. – P. 411-422.
19. Керл Р. Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза / Р. Ф. Керл // УФН. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 331-342.
20. Удовицкий В. Г. Открытие углеродных нанотрубок, фуллеренов и размерных эффектов в твердых телах – некоторые исторические аспекты / В. Г. Удовицкий. – Збірник наук. праць Міжн. наук. конф. «Фізико-

- хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур». – Х., 2009. – Т. 1. – С. 91-93.
21. Бочвар Д. А. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдрани и карбо-s-икосаэдре / Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн // ДАН СССР. – 1973. – Т. 209. – С. 610-612.
 22. Смолли Р. Е. Открывая фуллерены / Р. Е. Смолли // УФН. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 323-342.
 23. Крото Г. Симметрия, космос, звезды и C₆₀ Открывая фуллерены / Г. Крото // УФН. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 343-358.
 24. Kroto H. W. C₆₀: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al. // Nature. – 1985. – Vol. 318, No. 6042. – P. 162-163.
 25. Kratshmer W. Solid C₆₀: a new form of carbon / W. Kratshmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos et al. // Nature. – 1990. – Vol. 347, No. 6291. – P. 354-358.
 26. Сидоров Л. Н. Фуллерены: учебное пособие / Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский и др. – М. : «Экзамен», 2005. – 688 с.
 27. Удовицкий В. Г. О терминологии, стандартизации и классификации в области нанотехнологий и наноматериалов / В. Г. Удовицкий // Физическая инженерия поверхности. – 2008. – Т. 6, № 3-4. – С. 193-201.
 28. Powell W. H. Nomenclature for the C₆₀-I_h and C₇₀-D_{5h(6)} fullerenes (IUPAC Recommendations 2002) / W. H. Powell, F. Cozzi, G. P. Moss et al. // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74, No. 4. – P. 629-695.
 29. Prassides K. Fullerene-based materials: structures and properties / K. Prassides, H. Alloul. – Springer, 2004. – P. 283.
 30. Dresselhaus M. S. Science of fullerenes and carbon nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund. – Academic Press, 1996. – P. 965
 31. Krueger A. Carbon Materials and Nanotechnology / A. Krueger. – Wiley-VCH, 2010. – 475 p.
 32. Handbook of nanophysics. Clusters and fullerenes / ed. K. D. Sattler. – C. RC Press, 2010. – 909 p.
 33. Удовицкий В. Г. Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы: синтез, свойства, применение / В. Г. Удовицкий, А. Ю. Кропотов. – Зб. наук. праць Міжн. наук. конф. «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур», Х., 2007. – С. 10-13.
 34. Архангельский И. В. Синтез гексагональной плотноупакованной фазы фуллерита C₆₀ / И. В. Архангельский, Е. В. Скокан, Ю. А. Великодний и др. // ДАН. – 1998. – Т. 363, № 4. – С. 1-4.
 35. Hebard A. F. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀ / A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon et al. // Nature. – 1991, No. 350. – P. 600-601.
 36. Удовицкий В. Г., Кропотов А. Ю., Куриленко Г. Н. Влияние термообработки на кристаллическую структуру пленок фуллерита C₆₀ /

- В. Г. Удовицкий, А. Ю. Кропотов, Г. Н. Куриленко // Зб. наук. праць 8-ї Міжн. конференції «Фізичні явища в твердих тілах», Харків, 2007. – С. 64.
37. Макарова Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т. Л. Макарова // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35. вып. 3. – С. 257-293.
38. Singh T. B. Progress in plastic Electronics Devices / T. B. Singh, N. S. Sariciftci // Annu. Rev. Mater. Res. – 2006. – Vol. 36. – P. 199-230.
39. Азаренков Н. А. Нанонауки и нанотехнологии: современные достижения, перспективы, проблемы и задачи развития / Н. А. Азаренков, В. Д. Орлов, Н. И. Слипченко и др. // Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 127-146.
40. Макарова Т. Л. Магнитные свойства углеродных структур // Физика и техника полупроводников / Т. Л. Макарова. – 2004. – Т. 38, вып. 6. – С. 641-663.
41. Мчедлов-Петросян Н. О. Растворы фуллерена C₆₀: коллоидный аспект / Н. О. Мчедлов-Петросян // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 19-37.
42. Deguchi S. Stable Dispersions of Fullerenes, C₆₀ and C₇₀, in Water. Preparation and Characterization / S. Deguchi, R. G. Alargova, K. Tsujii // Langmuir. – 2001. – Vol. 17, No. 19. – P. 6013-6017.
43. Nakamura E. Functionalized fullerenes in water. The first 10 years of their chemistry, biology, and nanoscience / E. Nakamura, H. Isobe // Accounts of Chemical Research. – 2003. – Vol. 36(11). – P. 807-815.
44. Бородин В. И. Термическая устойчивость фуллеренов / В. И. Бородин, В. А. Трухачева // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, вып. 14. – С. 53-55.
45. Дикий В. В. Термодинамические свойства фуллеренов C₆₀ и C₇₀ / В. В. Дикий, Г. Я. Кабо // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 2. – С. 107-117.
46. Елецкий А. В. Фуллерены / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163, № 2. – С. 33-60.
47. Юровская М. А. Методы получения производных фуллерена C₆₀ / М. А. Юровская // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 5. – С. 26-30.
48. A. Hirsch, M. Brettreich Fullerenes: Chemistry and Reactions / A. Hirsch, M. Brettreich. – Wiley-VCH, 2005. – 440 p.
49. N. Martin, F. Giacalone (eds.) Fullerene Polymers. Synthesis, Properties and Applications. – Wiley-VCH, 2009. – 311 p.
50. Kroto H. W., Rao C. N. R., Osava E. The Charisma of C₆₀ Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, C. N. R. Rao, E. Osava // MRS Bulletin. – 1994. – Vol. 19, No. 11. – P. 21.
51. Kratschmer W. The Infrared and Ultraviolet Absorption Spectra of Laboratory-produced Carbon Dust: Evidence for the Presence of the C₆₀ Molecule / W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman // Chem. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 170, Is. 2-3. – P. 167-170.

52. Krätschmer W. The story of making fullerenes Nanoscale / W. Krätschmer. – 2011. – No. 3. – P. 2485-2489.
53. Haufler R. E. Techniques of fullerene production. In Fullerenes: Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials / Eds. K.M. Kadish and R.S. Ruoff // The Electrochemical Society, Inc. Electrochem. Soc. Proc. – 1994. – Vol. 94-24. – P. 50-67,
54. Удовицкий В. Г. Развитие плазменных методов синтеза фуллеренов / В. Г. Удовицкий, А. Ю. Кропотов, В. И. Фареник // Фізична інженерія поверхні. – 2012. – № 4. – С. 434-447.
55. Lieber M. C. Preparation of fullerenes and fullerene-based materials / M. C. Lieber, C. C. Chen // Solid State physics. – 1986. – Vol. 48. – P. 109-148.
56. Удовицкий В. Г. Углерод и его аллотропные модификации / В. Г. Удовицкий // Universitates. – 2011. – № 4. – С. 8-19.
57. Bhushan B. Springer Handbook of NanoTechnology, 3-d edition / B. Bhushan (Ed.). – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2010. – 953 p.
58. The High Frequency Furnace technique for the synthesis of fullerenes and carbon nanotubes (Информация института исследований твердого тела имени Макса Планка, Германия) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.fkf.mpg.de/jansen/p120/english/high_frequency_furnace.html
59. Bunshah R. F. Fullerene Formation in Sputtering and Electron Beam Evaporation Processes / R. F. Bunshah, S. Jou, S. Prakash et al. // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. – № 17. – P. 6866-6869.
60. Литвиненко Ю.М. Производство фуллереновых наноструктур методом сжигания: оценки и перспективы. – В сб: D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, T. N. Veziroglu Hydrogen materials science and chemistry of carbon materials, ICHMS'2003. – P. 526-527.
61. Murayama H. Fullerene Production in Tons and More: From Science to Industry Fullerenes / H. Murayama, S. Tomonoh, J. M. Alford et al. // Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2004. – Vol. 12, Nos. 1-2. – P. 1-9.
62. Crowley C. Pyrolytic production of fullerenes / C. Crowley, R. Taylor, H. W. Kroto et al. // Synthetic Metals. – 1996. – Vol. 77, Issues 1-3. – P. 17-22.
63. Buseck P. R., Tsipursky S. J. and Hettich R. Fullerenes from the geological environment. Science. – 1992. – Vol. 257. – P. 215-217.
64. Алешина Л. А. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда / Л. А. Алешина, В. И. Подгорный, Г. Б. Стефанович и др. // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – вып. 9. – С. 43-46.
65. Суханов А. А. Исследование закономерностей распределения природных фуллеренов в шунгитах нижнего протерозоя Карелии / А. А. Суханов. – Дисс. канд. геолого-минералогич. наук. – С.-Петербург, 2003. – 131 с.
66. Daly T. K. Fullerenes from a Fulgurite / T. K. Daly, P. R. Buseck, P. Williams et al. // Science. – 1993. – Vol. 259, No. 5101. – P. 1599-1601.

67. Heymann D. Search for fullerenes C₆₀ and C₇₀ in Cretaceous-Tertiary boundary sediments from Turkmenistan, Kazakhstan, Georgia, Austria, and Denmark / D. Heymann, A. Korochantsev, M. A. Nazarov et al. // *Cretaceous Research*. – 1996. – Vol. 17, No. 3. – P. 367-380.
68. Jehlicka J. Fullerenes in solid bitumens from pillow lavas of Precambrian age (Mitov, Bohemian Massif) / J. Jehlicka, M. Ozawa, Z. Slanima et al. // *Fullerene Sci Techn.* – 2000. – No. 8(45). – P. 449-452.
69. Camacho-Bragado G. A. Fullerenic structures derived from oil asphaltenes / G. A. Camacho-Bragado, P. Santiago, M. Marin-Almazo et al. // *Carbon*. – 2002. – No. 40(15). – P. 2761-2766.
70. Zhenxia W. Fullerenes in the Fossil of Dinosaur Egg / W. Zhenxia, L. Xuepeng, W. Wenmin et al. // *Fullerene Science and Technology*. – Vol. 6, Iss. 4. – 1998. – P. 715-720.
71. Becker L. Fullerenes in Allende meteorite / L. Becker, J. L. Bada, R. E. Winans et al. // *Nature*. – 1994. – Vol. 372. – P. 507.
72. Heath J. R. Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells / J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – No. 107(25). – P. 7779-7780.
73. Chai Y. Fullerenes with metals inside / Y. Chai, T. Guo, C. Jin et al. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – No. 95(20). – P. 7564-7568.
74. Campbell E. E. B. Fullerene Reactions / E. E. B. Campbell, F. Rohmund // *Rep. On Prog. in Phys.* – 2000. – Vol. 63. – P. 1061-1109.
75. Guo T. Doping bucky: formation and properties of boron-doped buckminsterfullerene / T. Guo, C. Jin, R. E. Smalley // *J. Phys. Chem.* – 1991, No. 95 (13). – P. 4948-4950.
76. Hummelen J. C. Isolation of the Heterofullerene C₅₉N as Its Dimer (C₅₉N)₂ / J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich et al. // *Science*. – 1995. – Vol. 269, no. 5230 pp. 1554-1556.
77. Averdung J. Progress in Fullerene Chemistry: From Exohedral Functionalization to Heterofullerenes / J. Averdung, G. Torres-Garcia, H. Luftmann et al. // *Fullerene Science and Technology*. – 1996. – Vol. 4, No. 4. – P. 633-654.
78. Keypour H. An improved method for the purification of fullerene from fullerene soot with activated carbon, celite, and silica gel stationary phases / H. Keypour, M. Noroozi, A. Rashidi // *Journal of nanostructures in chemistry*. – 2013. – 3. – 45 (9)
79. Keskinov V. A. Prechromatography crude separation of light fullerenes by poly-termical (re)crystallization method / V. A. Keskinov, N. A. Charykov, M. V. Keskinova et al. // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2013, No. 4 (3) . – P. 344-351.

80. Березкин В. И. Фуллереновые микрокристаллы как адсорбенты химических соединений / В. И. Березкин, И. В. Викторovsky, А. Я. Вуль и др. // ФТП. – 2003. – Т. 37, вып. 7. – С. 802-810.
81. Самонин В. В. Очистка воды от *Escherichia coli* путем обработки ее силикагелями с различным расположением фуллеренов / В. В. Самонин, М. Л. Подвизников, Е. А. Спиридонов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. – 2011, № 11. – С. 58-60.
82. Pupyshcheva O. V. Fullerene Nanocage Capacity for Hydrogen Storage / O. V. Pupyshcheva, A. A. Farajian, B. I. Yakobson // Nano Lett. – 2008, No. 8(3). – P. 767-774.
83. Тарасов Б. П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства / Б. П. Тарасов, Н. Г. Гольдшлегер, А. П. Моравский // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 149-166.
84. Ku B.-C. Tribological effects of fullerene (C60) nanoparticles added in mineral lubricants according to its viscosity / B.-C. Ku, Y.-C. Han, J.-E. Lee et al. // International journal of precision Engineering and Manufacturing. – 2010. – Vol. 11, No. 4. – P. 607-611.
85. Bhyshan B. Fullerene (C60) films for Solid Lubrications / B. Bhyshan, B. K. Gupta, G. W. Van Cleef et al. // Tribol. Trans. – 1993. – Vol. 36, № 4. – P. 573-580.
86. Гинзбург Б. М. Влияние фуллерена C60 на изнашивание металлов при фреттинге / Б. М. Гинзбург, В. А. Красный, Ю. П. Козырев // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23, № 15. – С. 1-5.
87. Никитин В. А. Фуллеренолы – водорастворимые модификации фуллеренов. Перспективы применения их в триботехнике / В. А. Никитин, В. М. Петров, А. В. Федосов и др. // Инструмент и технологии. – 2011, № 31. – С. 55-62.
88. Dellinger A. Application of fullerenes in nanomedicine: an update / A. Dellinger, Z. Zhou, J. Connor et al. // Nanomedicine. – 2013. – Vol. 8, No. 7. – P. 1191-1208.

РОЗДІЛ 5

ПЛІВКИ І ПОКРИТТЯ З НАНОКРИСТАЛІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ

Способи отримання конденсованих наноструктурних матеріалів досить різноманітні, проте всі вони засновані на механізмі інтенсивної дисипації енергії, узагальненої в трьох стадіях формування. На першій стадії протікає процес зародкоутворення, який через відсутність відповідних термодинамічних умов не переходить у повномасштабну кристалізацію. Наступна стадія являє собою формування навколо нанокристалічних зародків аморфних кластерів, які об'єднуються потім у міжкристалітну фазу (третя стадія), з утворенням дисипативної наноструктури. Наявність такого термодинамічно метастабільного стану значно ускладнює прогнозоване моделювання структурно-фазового стану конденсатів, проте відкриває абсолютно нові можливості щодо отримання матеріалів з унікальними функціональними властивостями.

Застосування нових методів і підходів для опису нелінійних процесів, характерних для дисипативних станів наносистем, дозволило зробити важливий крок у напрямі розуміння особливостей, властивих наноструктурному стану і можливості управління структурою та властивостями «*in situ*» на першій стадії зародкоутворення. Виявилось, що на відміну від лінійних систем, де результатом спільної дії різних факторів є проста суперпозиція результатів кожного з них окремо, у нелінійних системах навіть відносно невеликий зовнішній вплив може призводити до дуже значних ефектів. Використання таких впливів за умов сильно нерівноважного процесу конденсації з високоенергетичних іонно-плазмових потоків є основою для створення матеріалів з унікальним структурним станом і властивостями.

Найбільш широкі перспективи для отримання наноструктурованих покриттів відкриваються з застосуванням різних іонно-плазмових (іонне, вакуумно-дугове, магнетронне) методів осадження.

5.1. Формування нанокристалічних плівок

Нанокристалічні плівки характеризуються широкими, малоінтенсивними відбиттями X-променів. Вони формуються у міжфазних перехідних областях, при цьому відбувається сильне змінювання структури сформованої плівки. Існують три групи перехідних станів:

- 1) перехід із кристалічної фази в аморфну фазу;
- 2) перехід між двома кристалічними фазами різних матеріалів;
- 3) перехід між основними двома різними кристалографічними орієнтаціями зерен одного і того ж матеріалу (рис. 5.1).

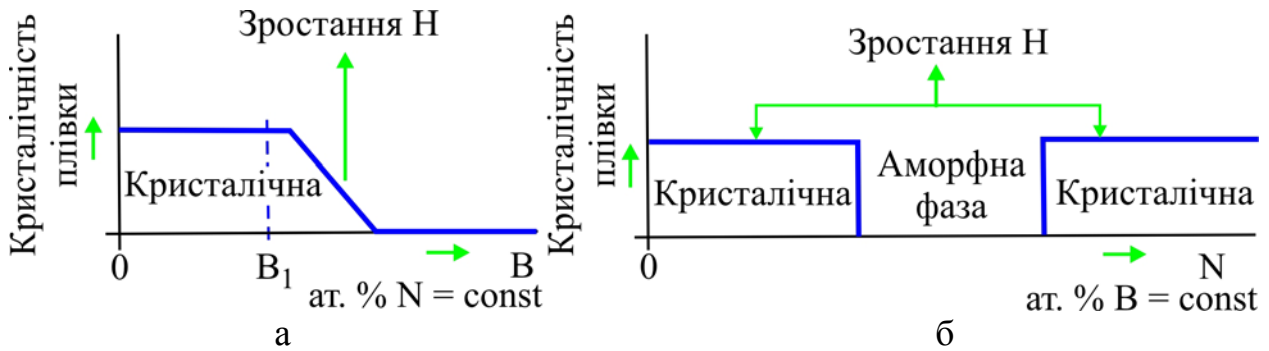


Рис. 5.1. Схематичне зображення трьох перехідних областей: а – перехід з кристалічної в аморфну фазу; б – перехід між двома кристалічними фазами або двома переважними кристалографічними орієнтаціями зерен

5.1.1. Роль енергії у формуванні наноструктурних плівок

Зараз відомо, що співвідношення між властивостями твердих тіл та їх структурою має фундаментальне значення не лише для науки про матеріали, а також і для фізики тонких плівок. Однак те, яка структура буде сформована, залежить від параметрів процесу формування плівки та її хімічного складу. Проблема полягає в тому, що кожен процес характеризується низкою технологічних параметрів, які взаємно пов'язані. Наприклад, у магнетронному розпиленні цими параметрами є струм розряду магнетрона I_d і напруга U_d , зміщення підкладинки U_s , щільність іонного струму підкладинки i_s , температура підкладинки T_s , відстань від підкладинки до мішені d_{s-t} , швидкість осадження a_D , швидкість потоку розпиленого газу ϕ , парціальний тиск реактивного газу p_{RG} , повний тиск розпиленого газу $p_T = p_{RG} + p_{AR}$, а також швидкість відкачування вакуумної системи, основний тиск у камері осадження p_0 , розташування вхідних отворів розпиленого газу, взаємна орієнтація мішені магнетрона і поверхні підкладинки (перпендикулярне або похиле осадження), нерухомі, такі, що обертаються або лінійно рухомі підкладинки, посилення плазми додатковим високочастотним чи надвисокочастотним розрядами, або підвищення стійкості плазми за допомогою впливу зовнішнього магнітного поля (електромагнітні котушки Гельмгольца, геометрія камери осадження).

Найважливішими технологічними параметрами осадження для кожного розпилювального пристрою є I_d , U_s , i_s , T_s , d_{s-t} , a_D , p_{RG} , і p_T . Кожна комбінація цих параметрів дає, однак, лише одну дискретну структуру. Тому фактично неможливо, змінюючи один параметр процесу в цій комбінації, змінювати безперервно структуру осадженої плівки. Це головна причина, чому формування плівки з заданою структурою, тобто з заданими властивостями, є дуже важкою і поки невирішеною проблемою. Ключ до вирішення цієї проблеми – це контроль енергії E осаджених іонів під час зростання плівки. Ця енергія впливає на:

1 – температуру підкладки T_s ;

2 – формування плівки, яке контролюється енергією осадження E_{bi} (енергія іонів E_i , потік іонів ϕ_i , швидкість осадження a_D) і швидкими нейтралами E_{fn} (осадження за допомогою атомів, контрольоване p_T , енергією E_{ffp} , і v_{ffp} частинок, що формують плівку);

3 – плазмохімічні реакції ΔH_f (в екзотермічних реакціях, при $\Delta H_f < 0$, виділяється теплота, при цьому повна енергія збільшується і, навпаки, в ендотермічних реакціях, коли $\Delta H_f > 0$, теплота споживається і повна енергія зменшується); тут ΔH_f – енергія формування складу.

Всі ці компоненти повної енергії впливають на зростання плівки одночасно, але вплив окремих компонентів може бути дуже різним. Наприклад, при осадженні чистих металів, внесок енергії від хімічних реакцій нульовий. Навпаки, при використанні процесу іонного нанесення, коли зростаюча плівка формується низькоенергетичними іонами, енергія E_{bi} становить вирішальний вплив на зростання плівки. Тому ця енергія дуже часто використовується для керування властивостями осаджених плівок.

У безіткнувальному розряді ця енергія визначається напругою, що подається на підкладку U_s , щільністю іонного струму підкладки i_s і швидкістю осадження a_D плівки за формулою:

$$E_{bi} = E_i v_i / v_m = e(U_p - U_s) v_i / v_m \propto e U_s i_s / a_D \text{ при } T_s = \text{const}, \quad (5.1)$$

де E_i – енергія іонів; v_i і v_m – потоки іонів, що бомбардують зростаючу плівку і покриваючих атомів відповідно, і U_p – плазмовий потенціал. Типові значення U_s коливаються від плаваючого потенціалу U_{fl} до приблизно 200 В. Для ефективного контролю мікроструктури плівки необхідні значення $i_s \geq 1$ мА/см².

Кожен матеріал може характеризуватися певним критичним значенням енергії E_c . Плівки, виготовлені при $E_{bi} < E_c$, є пористими, м'якими, мають матове покриття, і знаходяться у розтягнутому стані. Навпаки плівки, виготовлені при $E_{bi} > E_c$, компактні, щільні, мають гладку поверхню, характеризуються високим відбиттям, і працюють на стискання. Плівки, вироблені при $E_{bi} = E_c$, мають нульову макронапругу σ . Однакове значення E_{bi} , однак, не повинно відповідати одній і тій же мікроструктурі плівки. Відповідно до рівняння (5.1), одне і те ж значення E_{bi} може бути досягнуто при різних комбінаціях іонної енергії E_i і відношення v_i/v_m , тобто за умов, коли можуть переважати різні фізичні процеси. Це означає, що параметри E_i і v_i/v_m фізично не еквівалентні.

У разі зіткнень розряду енергія E_{bi} , доставлена на одиницю об'єму осадженої плівки, може бути виражена так:

$$E_{bi} \text{ (J/cm}^3\text{)} = U_s (i_s / a_D) N_{imax} \text{ за умови } T_s = \text{const}, \quad (5.2)$$

де $N_{imax} = \exp(-L/\lambda_i)$ – кількість іонів, що досягають підкладинки з максимальною енергією eU_s ; e – заряд електрона; L – товщина плівки; λ_i – середня довжина вільного пробігу іона для зіткнень, що приводять до втрат іонної енергії у шарі. Середня довжина вільного пробігу іона може бути обчислена з закону Дальтона як $\lambda_i \approx 0.4/p$. Товщина високовольтного ($U_s \gg U_{fl}$) дроту L може бути обчислена з рівняння Чарльза-Ленгмюра для dc дроту, де U_{fl} – плаваючий потенціал. Товщина плівки L може бути виражена у такому вигляді:

а) беззіткнувальний dc шар поблизу підкладинки ($L/\lambda_i < 1$)

$$L = (0.44 \varepsilon_0)^{1/2} (2e / m_i)^{1/4} U_s^{3/4} i_s^{1/2}, \quad (5.3)$$

де ε_0 – вільнопросторова діелектрична проникність і m_i – іонна маса;

б) зіткнувальний dc шар поблизу підкладинки ($L/\lambda_i > 1$)

$$L = (0.81 \varepsilon_0)^{2/5} (2e / m_i)^{1/5} \lambda_i^{1/5} U_s^{3/5} i_s^{2/5}. \quad (5.4)$$

Цей простий аналіз показує, що енергія, доставлена зростаючій плівці іонним бомбардуванням, сильно залежить від умов, при яких виконується розпилення плівки. Енергія E_T , що переноситься іонами до негативного електроду (підкладинці), і кількість іонів N_{imax} , що досягають негативного електроду з максимальною енергією eU_s , як функція L/λ_i наведені на рис. 5.2.

Енергія E_T зменшується зі зростанням відношення L/λ_i , тобто із підвищенням тиску розпиленого газу p_T , тому що $\lambda_i = 0.4/p_T$ і значить $L/\lambda_i \sim p_T$. Зменшення енергії бомбардуючих іонів зі зростанням p_T значно впливає на механізм зростання і структуру осаджених плівок. Цей факт добре пояснює, чому властивості плівок, нанесених при тих же самих значеннях U_s і i_s відрізняються, якщо вони формуються при різних значеннях p_T .

Також шляхом подачі негативного потенціалу на підкладинку, можна забезпечити бомбардування зростаючої поверхні іонами робочого газу і тим самим можна додатково проводити енергетичну стимуляцію процесу.

Рівняння (5.1) використовується багатьма дослідниками, щоб схарактеризувати вплив низькоенергетичного іонного бомбардування на мікроструктуру плівок та їх властивості. Незважаючи на відносно широке використання процесу іонного осадження, є деякі відомості щодо кореляції між енергією E_{bi} і властивостями реактивно розпиленних плівок.

Незважаючи на те, що реактивне розпилення плівок супроводжується травленням мішені (катода), що приводить до різкого зменшення швидкості осадження плівки, змінювання a_D , викликані парціальним тиском реактивного газу p_{RG} ($RG = N_2, O_2, CH_4$, і т. п.) при постійних умовах осадження, справляють істотний вплив на енергію E_{bi} , що доставляються

плівці під час її зростання. Наприклад, для нітридів $a_D(\text{Me}) \approx 4a_D(\text{MeN}_x)$ і для оксидів $a_D(\text{Me}) \approx (10 - 15) a_D(\text{MeO}_x)$, де Me – метал; MeN_x і MeO_x – нітрид металу і оксид металу відповідно.

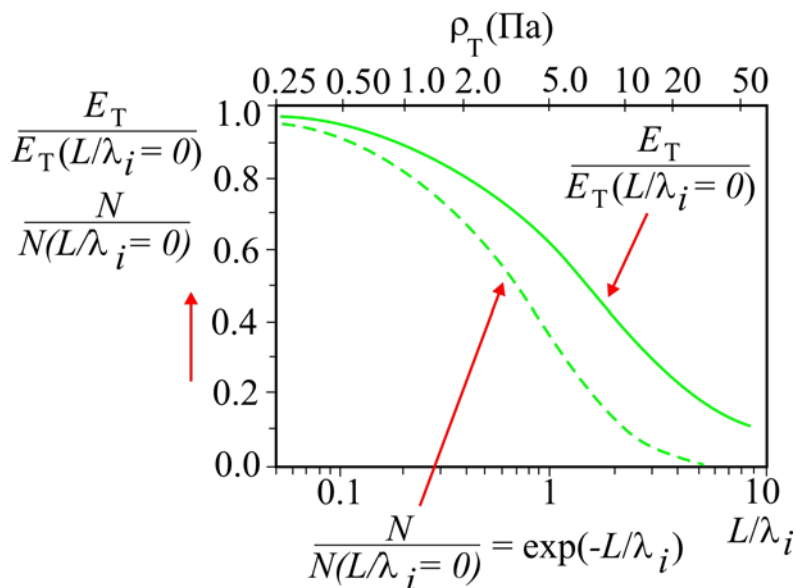


Рис. 5.2. Кількість іонів N_{imax} , що досягають підкладки з максимальною енергією eU_s , і енергія E_T , передана зростаючій плівці як функція L/λ_i [11]

Тому необхідно враховувати, що змінювання властивостей реактивно розпиленних плівок будуть відбуватися через спільну дію двох параметрів: 1) елементного та хімічного складу плівки, особливо від кількості атомів реактивного газу, впроваджених в плівку і 2) енергії E_{bi} , тобто параметрів, які залежать від парціального тиску реактивного газу p_{RG} . У реактивному режимі розпилення вплив збільшеної E_{bi} через зменшення a_D зі зростанням p_{N_2} може бути дуже сильним (рис. 5.3).

Передбачається, що тільки зменшення a_D зі зростанням p_{RG} відповідальні за різкі змінювання у кристалографічній орієнтації однофазних плівок, заснованих на твердих розчинах, таких як $\text{Ti}(\text{Fe})\text{N}_x$ плівки.

Енергія E_{bi} сильно впливає не лише на структуру плівки та її елементний і хімічний склад, наприклад, через десорбцію атомів реактивного газу з поверхні розпиленої плівки, але також і на макронапруження σ , викликане у плівці іонним бомбардуванням.

Мікроструктура покриттів зазвичай описується на основі моделей структурних зон [12, 13], що передбачають стовпчастий характер зростання покриття за температури напілювання менше $\sim 0,5T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавлення) і глобулярний – при вищих температурах.

Одна з перших моделей структурних зон стосовно фізичних методів осадження була описана Торнтоном [13]. Були виділені три основні типи структур, істотно залежних від енергії осаджуваних атомів, або температури підкладки.

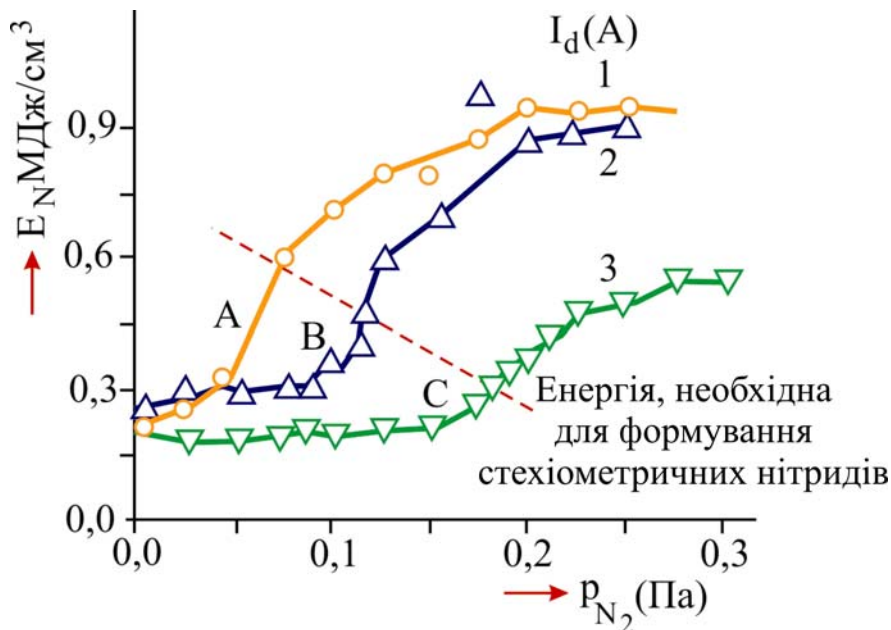
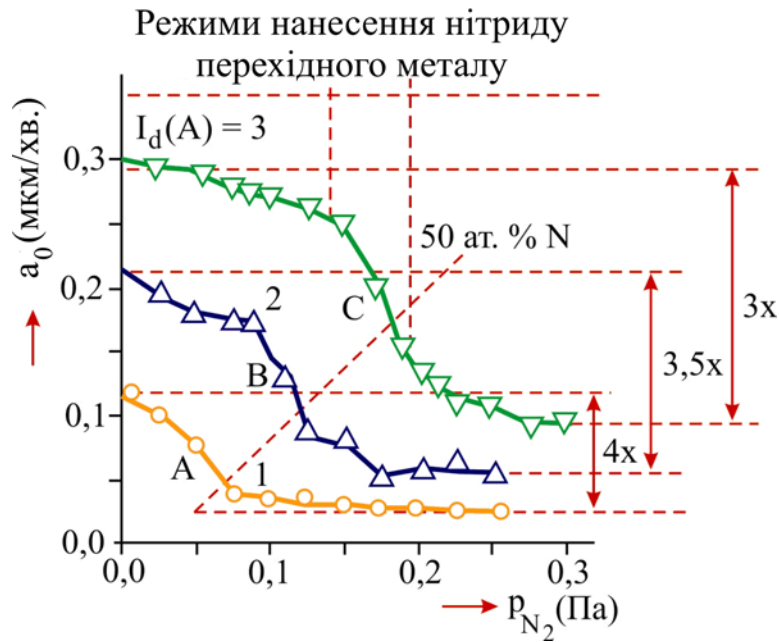


Рис. 5.3. Швидкість осадження a_D $Ti(Fe)N_x$ плівок як функція парціального тиску азоту p_{N_2} [11]

При низьких температурах підкладинки (300 – 600 °C) або енергії, що надходить до плівки від атомів, (зона 1) покриття складається із колон, розділених порами, тому ця структура називається *пориста колончаста* (рис. 5.4).

Пористі ростові дефекти, властиві зоні 1, – це наслідки затінення. Затінення залишає відкритими границі зерен через те, що високі точки на поверхні зростання захоплюють більшу кількість падаючих атомів, ніж впадини між ними, особливо коли потік падаючих атомів рухається на підкладинку похило. Інтенсивне бомбардування енергійними іонами під

час нанесення плівки може значно придушити розвиток структур, відповідних зазвичай структурам зони 1 при низьких гомологічних температурах, і отримати структури, властиві вищим гомологічним температурам.

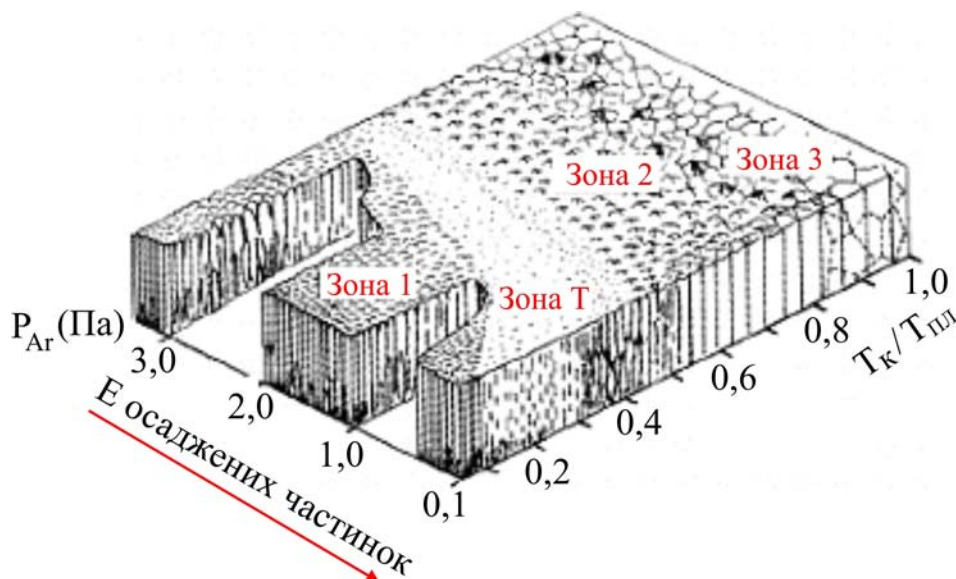


Рис. 5.4. Схема розподілу структурних зон іонно-плазмового конденсату залежно від T_k і тиску газу P_{Ar} [13] (стрілкою показано напрям зростання середньої енергії осаджених частинок)

Отримані при вищих енергіях структури (зона 2), щільні та колончасті. А отримані при ще вищих енергіях покриття (зона 3) мають найвищу щільність і складаються з кристалічних зерен з рівними розмірами за трьома осями.

Однак, ці моделі значно видозмінюються при введенні легуючих елементів у матеріал покриття, що зупиняє зростання зерен і стимулює їх рекристалізацію. Це приводить до появи нової зони з глобулярною дрібнодисперсною структурою в області низьких температур осадження покриттів, менше $\sim 0,1T_{пл}$, яка поширюється в область вищих температур при зростанні концентрації легуючих елементів.

Для металевих покриттів з включеними домішками, які зупиняють зростання зерен і стимулюють нове утворення зародків зерен, була запропонована модель Барна і Адаміка [14]. Відповідно до неї, домішки і добавки приводять до формування глобулярної структури, яка розширюється від низьких до високих значень $T_k/T_{пл}$ зі збільшенням вмісту домішок або добавок у плівці.

Для середнього і високого вмісту домішок або добавок повністю зникає колумнарна мікроструктура, яка типова, головним чином, для зони однофазних плівок. Двофазні нанокompозитні покриття показують мікроструктуру, яка ідентична з передбаченою моделлю Барна і Адаміка.

Плівки зі щільною дрібнозернистою мікроструктурою можуть проводитися не лише впровадженням домішок та/або добавок, але також і вибором таких умов осадження, які дозволяють формувати плівки із суміші нанокристалічних зерен різних матеріалів, різних кристалографічних орієнтацій, та/або різних структур решітки і зерен із сильною переважною кристалографічною орієнтацією. Ключову роль у формуванні наноструктурних плівок відіграє також енергія, отримана плівкою під час зростання.

Наступним фактором, який зумовив подальший розвиток моделі структурних зон, стало іонне бомбардування. Іонне бомбардування сильно нерівноважний процес, в якому іони передають свою кінетичну енергію зростаючій плівці і нагрівають її на атомному рівні. Іонне бомбардування значно відрізняється від звичайного нагрівання, тому що кінетична енергія бомбардуючих іонів передається у дуже малі області атомних розмірів і супроводжується надзвичайно швидким (приблизно 10^{14} К/с) охолодженням. Це дозволяє отримувати щільні плівки з екстраординарними властивостями, відповідні зоні Т у структурній зональній моделі Торнтон, якщо розпилення виконується за умови низького тиску приблизно $0,1$ Па і нижче (рис. 5.5). Розпилення при низькому тиску зсуває перехідну зону Т в область низьких значень відношення T_s/T_m , і, таким чином, це дозволяє створювати щільні плівки, відповідні зоні Т, при низьких температурах осадження T_s .

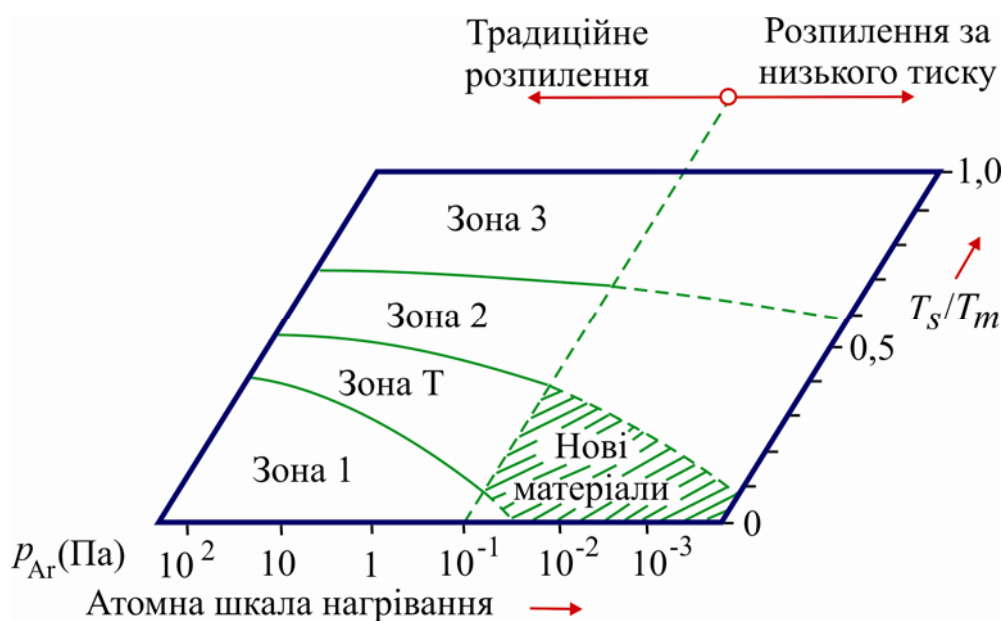


Рис. 5.5. Схема структурних зон для покриттів, отриманих в умовах іонного бомбардування в області низьких тисків

Іонне бомбардування зростаючої плівки може обмежити зростання зерна. Розмір і кристалографічна орієнтація зерен контролюються енергією та потоком бомбардуючих іонів і конденсованих атомів та швидкістю осадження плівок.

Останнім часом було встановлено, що не лише бомбардування зростаючої плівки, але й ефект перемішування, тобто додавання одного або більше елементів до одноелементного базового матеріалу, може привести до модифікації мікроструктури, фазового і хімічного складів нанесених плівок. Застосовуючи іонне бомбардування та ефект перемішування можна контролювати текстуру, розміри зерен і шорсткість поверхні нанесених плівок. Однак у розвитку кристалічної орієнтації були виявлені різючі відмінності при збільшенні негативного зсуву U_s у плівок із чистого Ті і плівок на основі Ті [15]. Плівки із чистого Ті були полікристалічними при всіх значеннях U_s , а плівки на основі Ті формувалися не тільки як полікристали, але і як аморфні або нанокристалічні, їх характеризувала дуже широка повна ширина на половині висоти максимуму (FWHM) і дуже низька інтенсивність рефлексів.

У роботі [16] описана узагальнена діаграма формування структури (рис. 5.6), яка має уніфіковані параметри і придатна для покриття будь-якого енергійного осадження методом PVD.

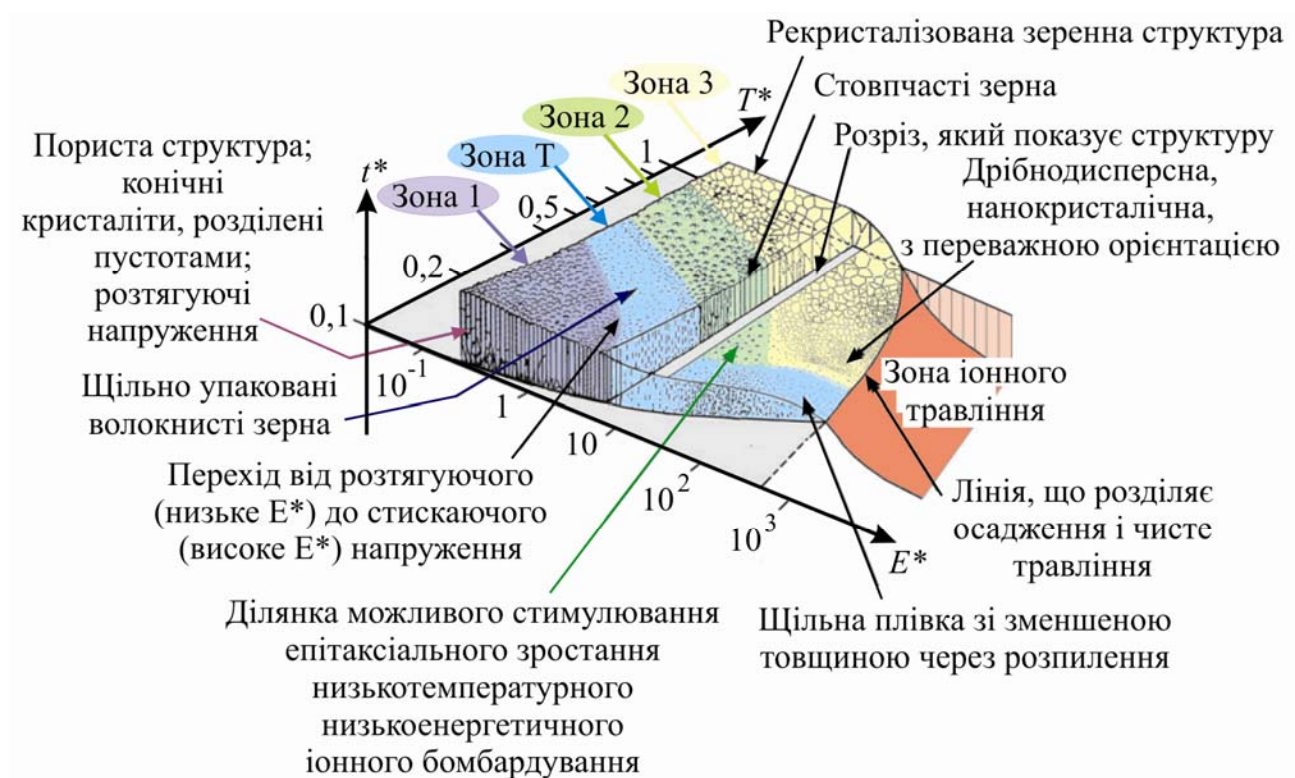


Рис. 5.6. Блок-схема структурних зон покриттів, сформованих фізичними методами осадження, залежно від узагальненої температури T^* і нормованого потоку енергії E^* і t^*

В основу діаграми покладено такі параметри, як узагальнена температура T^* (у логарифмічній шкалі), включаючи температуру підкладки і будь-який зсув викликаний потенційною енергією частинок, що потрапляють на поверхню разом з нормованою енергією E^* (також у логарифмі-

чній шкалі), яка описує переміщення та впровадження за рахунок кінетичної енергії бомбардуючих частинок. Крім того, ефективна товщина покриття, включаючи наслідки ущільнення і розпилення, як властиві травлінню ефекти, представлена на третій осі. Згідно з цією діаграмою, зі збільшенням температури підкладки, відбувається перехід від пористої фази (зона 1) до щільно упакованих волокнистих зерен (зона Т), а потім стовпчастих зерен (зона 2) і, нарешті, до рекристалізованої зернистої структури (зона 3) або зони монокристалів. У результаті бомбардування іонами, теплова енергія замінюється на кінетичну енергію, що дозволяє отримувати аналогічну мікроструктуру при різних комбінаціях енергії і температури, а також це приводить до конкуруючих процесів генерації дефектів їх відпалювання, зародження зерен – кристалітів та їх зростання. Таким чином, різні зони 1, Т, 2 і 3, розділені приблизно діагональними лініями. Однак, інтенсивне іонне бомбардування приводить до домінування розпилювальних процесів, що дозволяє знизити ефективну товщину плівки. Крім того, текстурні ефекти і нанокристалічний стан зерен можуть виникнути за умов високої щільності іонних потоків.

Таким чином, в іонно-плазмових конденсатах, змінюючи енергію осаджених частинок, що мають вплив у процесі формування плівок, можна управляти структурою і субструктурою створюваних матеріалів.

5.2. Особливості формування нанокристалічних покриттів

Для формування нанокристалічних плівок, покриттів необхідно навчитися керувати розміром і кристалографічною орієнтацією зерен у зростаючій плівці. Цього можливо досягти так:

- іонним бомбардуванням при осадженні покриттів;
- впровадженням додаткових елементів в основний матеріал, обмежуючи зростання розмірів зерен;
- осадженням багатошарових плівок з шарами нанометрової товщини;
- формуванням нанокомпозитних покриттів.

5.2.1. Вплив іонного бомбардування на формування покриттів

Раніше у своїх роботах Musil та інші показали, що одним зі шляхів змінювання мікроструктури, фізико-механічних властивостей покриттів є здійснення процесу осадження в умовах бомбардування зростаючої поверхні конденсату енергетичними іонами. При цьому іонне бомбардування приводить до зменшення розмірів кристалітів, ущільнення границь зерен, до формування радіаційних дефектів (пар Френкеля та інших точкових дефектів), появи стискаючих напружень.

Відомо, що іонне бомбардування – сильнонерівноважний процес, в якому іони передають кінетичну енергію зростаючому покриттю і нагрівають його на атомному рівні. Іонне бомбардування значно відрізняється від звичайного нагрівання, тому що кінетична енергія бомбардуючих іонів передається у дуже маленькі області атомних розмірів і супроводжується надзвичайно швидким (приблизно 10¹⁴ К/с) охолодженням. Крім того, необхідно відзначити, що енергія, доставлена зростаючому покриттю звичайним нагріванням (T_s/T_m) і бомбардуванням частинками (E_{bi}), не є фізично еквівалентними величинами, тут T_s – температура підкладки, T_m – точка плавлення матеріалу покриття. Незважаючи на зазначений факт, даний спосіб дозволяє обмежити зростання зерна і формувати щільні покриття з екстраординарними властивостями. Однак, покриття, осаджені в умовах іонного бомбардування, характеризуються низькою термічною стабільністю. Їх нестабільність обумовлена комплексом синергетичних ефектів, викликаних іонним бомбардуванням. Це не лише подрібнення зерна, але і збільшення щільності дефектів, формування стискаючих напружень.

У роботі [17] методом вакуумно-дугового осадження з використанням постійної напруги та імпульсної ВЧ напруги, які подавалися на підкладку, були отримані покриття на основі: ZrN ($\delta = 4$ мкм). Результати досліджень наведені у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Фізико-механічні характеристики покриття ZrN

Покриття	$\Delta\psi$, радіан.	L, нм	$\langle \epsilon \rangle$, %	ϵ , %	σ , ГПа	a_0 , нм	Примітка
ZrN	0,61	25	0,35	-1,0	-3,25	0,4599	Імпульсна ВЧ технологія
ZrN	0,47	60	0,75	-1,2	-3,8	0,4582	Стандартна технологія

Із таблиці випливає, що середні розміри кристалітів у покриттях у разі застосування додаткової імпульсної високочастотної обробки у процесі осадження приводить до значно меншого середнього розміру кристалітів унаслідок вищої щільності зародків при його формуванні.

Так, наприклад, при нанесенні покриттів TiN методом вакуумно-дугового осадження шляхом подачі у процесі осадження на підкладку негативних імпульсів напруги 1 – 2 кВ з частотою 1 – 7 кГц і постійного напруження у діапазоні 0 – 500 В можна зменшити розміри структурних елементів у покритті. Як ілюстрації на рис. 5.7 наведені фрактограми по-

криттів TiN. Видно, що отримані покриття мають стовпчасту структуру, притаманну іонно-плазмовим покриттям.

Оцінка розмірів кристалітів із ширини рентгенівських ліній дає середні значення 15 – 30 нм, при цьому середні значення розмірів кристалітів TiN, отриманих без імплантації з постійною напругою зсуву, становлять 100 – 200 нм.

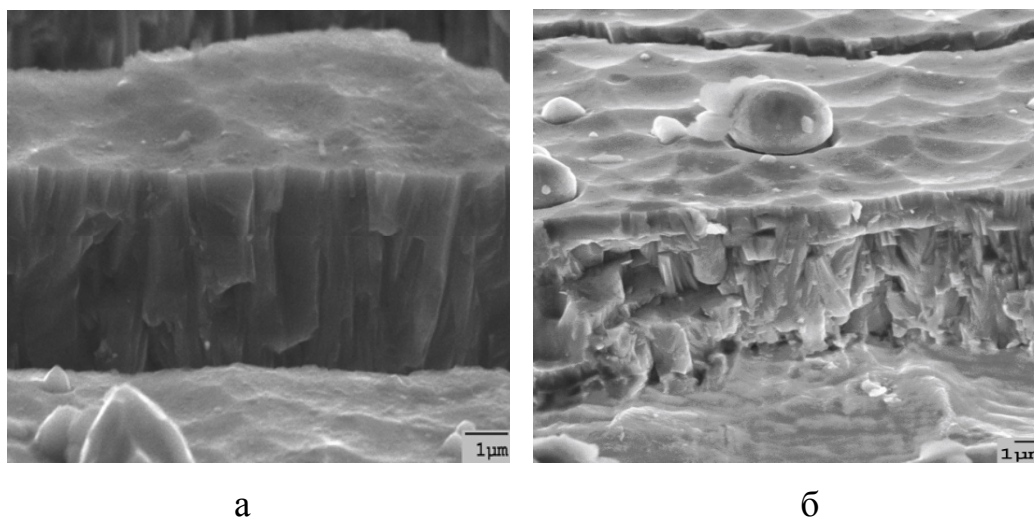


Рис. 5.7. Фрактограми зламу покриття TiN, осадженого за умов тиску азоту 0,66 Па: а – при негативному постійному зсуві 230 В та з імпульсами 2 кВ; б – при негативному постійному зсуві 230 В [18]

Таким чином, застосування іонного бомбардування у процесі формування покриттів дозволяє зменшити розмір зерна і тим самим змінювати структуру і властивості одержаних матеріалів.

5.2.2. Процес змішування

Процес змішування полягає у додаванні одного або декількох елементів до основного матеріалу з одним елементом. Введення легуючого елемента перешкоджає зростанню зерен основної фази покриття.

Поліпшення властивостей покриттів на основі нітридів перехідних металів досягається додаванням третього елемента X (типу Mo, Cr, Al, Si, V). За умови малої концентрації додаткового елемента 4 – 10 % змінюються фізико-механічні характеристики (твердість, термічна стабільність, електрична провідність, механічні напруги), які залежать від структурно-фазового стану отриманих покриттів [19 – 21].

Структура плівки сильно залежить від різних факторів та їх взаємної комбінації.

Так, наприклад, мікроструктуру однофазних плівок на якісному рівні можна добре описати за допомогою моделей, запропонованих Мовчаном і Демчишиним, а також Торнтоном [12, 13]. Проте всі ці моделі сильно змі-

нюються, якщо до плівки додати легуючі елементи домішки. Домішки або добавки зупиняють зростання зерна і стимулюють новий етап утворення зародків зерен. На рис. 5.8 приведені фото зламу багатокомпонентного покриття (Zr-Ti-Cr-Nb)N, отриманого шляхом розпилення суцільнолитого катоду (Zr+Ti+Cr+Nb) вакуумно-дуговим методом [22].

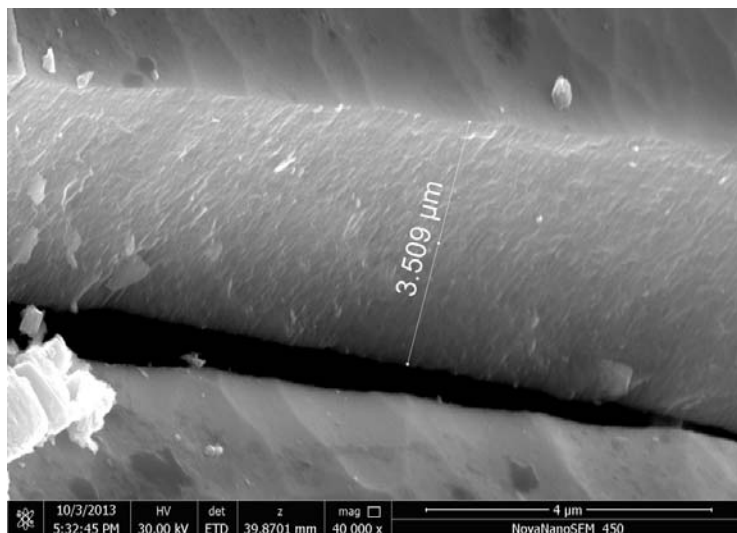


Рис. 5.8. Зображення зламу покриття (Zr-Ti-Cr-Nb)N

Плівки зі щільною дрібнозернистою мікроструктурою можуть формуватися не лише впровадженням домішок та/або добавок, але також і вибором таких умов осадження, які дозволяють формувати плівки з суміші нанокристалічних зерен різних матеріалів, різних кристалографічних орієнтацій та/або різних структур решітки і зерен із сильною переважною кристалографічною орієнтацією. Провідну роль у формуванні наноструктурних плівок відіграє також енергія, доставлена плівці під час її зростання.

Порівняно з процесом, в якому переважає осадження в умовах іонного бомбардування у розглянутому процесі можливо формувати плівки, які складаються з суміші різних нанокристалічних зерен, а також наноморфні плівки з нанокристалічною структурою.

5.2.3. Багатошарові покриття з наноструктурою

Передумови для їх отримання виникли ще 20 років тому, при розробці багатошарових покриттів на основі TiN/NbN, TiN/VN, (TiAl)N/CrN та інших із шарами металів або сполук, що чергуються.

Багатошарову будову в покриттях отримують періодичним осадженням індивідуальних тонких шарів заданої товщини різних тугоплавких сполук (рис. 5.9) [1, 23 - 26]. При цьому в структурі наноматеріалу збільшується частка міжфазних поверхонь розділу щодо загального обсягу ко-

рдонів розділу, які суттєво впливають на властивості багат шарового покриття. Межі зерен є перешкодами на шляху поширення дислокацій і тріщин, що і передбачає підвищення твердості покриттів.

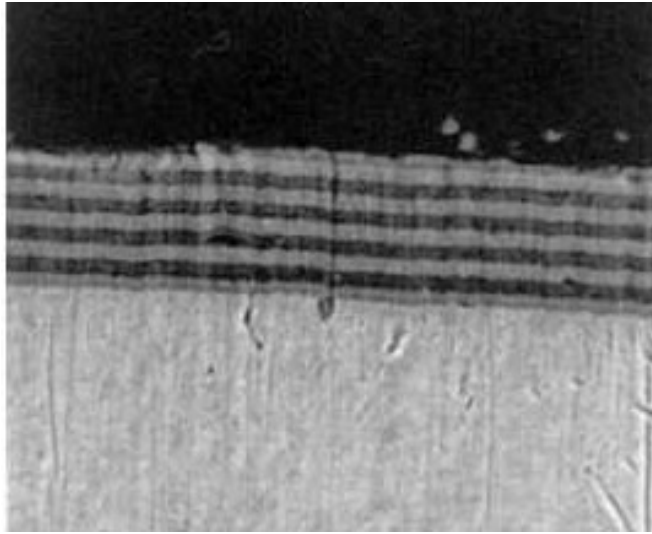


Рис. 5.9. Зображення багат шарового покриття

Відомо, що покриття, осаджені в однакових умовах, характеризуються твердістю в одношаровому варіанті CrN – 20 ГПа, TiN – 24 ГПа, TiCrN – 22 ГПа, а багат шарові покриття TiN-CrN вже мають твердість 29-30 ГПа [1].

Твердість і міцність багат шарового покриття зростає зі зменшенням товщини індивідуальних шарів до одиниць нанометрів. Товщина окремих шарів має бути настільки мала, щоб усередині цих шарів не могло з'явитися джерело дислокацій, а дислокації, які під дією напружень рухалися б до межі розділу від м'якшого шару, відштовхувалися б силами, що створюються пружними напруженнями у твердішому шарі. Загальна кількість шарів покриття вибирається залежно від поставлених технологічних завдань і в ряді випадків може досягати двохсот. Створення та дослідження таких покриттів становить значний науковий і практичний інтерес.

5.2.4. Нанокompозитні покриття

Нанокompозитні покриття представляють нову генерацію матеріалів. Нанокompозитні покриття, які інтенсивно почали досліджуватися у середині дев'яностих років ХХ століття, сильно відрізняються від звичайних матеріалів. Звичайні матеріали є направлено гранульованими з розміром зерна d понад 100 нм. Удосконалення властивостей цих матеріалів ґрунтується, головним чином, на легуванні основного матеріалу. Таким шляхом були створені нові кристалічні суперсплави і суперкераміка. Через відносно великий розмір зерна d процеси деформації у звичайних матеріалах ви-

значаються дислокаціями. Саме ці процеси визначають основні властивості об'ємних матеріалів і покриттів, наприклад, твердість H , модуль Юнга E , пластична деформація, пружне відновлення, міцність (в'язкість), опір розтріскуванню, теплова стабільність, опір окисленню.

Дислокаційна активність є головною причиною того, що властивості звичайних матеріалів, які складаються із великих (> 100 нм) зерен, можуть бути поліпшені лише легуванням інших елементів, але не радикально змінені, як у випадку нанокompatитних матеріалів, що складаються з маленьких (< 100 нм) зерен. Матеріали, що складаються з суміші, принаймні, двох різних видів маленьких (< 100 нм) зерен, визначені як нанокompatитні матеріали. Дислокації припиняють генеруватися у зернах із розміром $d \approx 10$ нм. Це означає, що коли розмір зерна d зменшується, дислокаційна активність поступово замінюється новими процесами деформації, зокрема посиленням границь зерна, ковзанням границь зерна і електронним з'єднанням між атомами у сусідніх зернах і/або атомами у граничних областях. Крім того, відношення S/V поверхні S і об'єму V зерен, також відношення N_b/N_g кількості атомів у граничній області навколо зерна і в зерні також сильно зростають зі зменшенням d . Властивості нанокompatитних матеріалів визначаються розміром і формою зерен і топологією границь навколо зерен. Це головні причини, чому нанокompatитні покриття показують покращені властивості і дуже часто зовсім несподівані нові унікальні фізичні та функціональні властивості.

Нанокompatитні матеріали через 1) дуже маленький (< 10 нм) розмір зерен, з яких вони складаються, і 2) значну роль граничних областей, оточуючих окремі зерна, ведуть себе по-іншому порівняно зі звичайними матеріалами і зернами, що перевищують 100 нм, і таким чином вони характеризуються абсолютно новими властивостями. Це особливий клас наноматеріалів, яким властива гетерогенна структура, утворена практично не взаємодіючими фазами з середнім лінійним розміром структурних елементів < 100 нм. Вони складаються, як мінімум, із двох фаз з нанокристалічною і аморфною структурою. У цьому напрямі в даний час найбільшого успіху було досягнуто для систем із повною або практично повною незмішуваністю складових, що знаходяться в стані, при якому тверді нанокристаліти повністю оточені матеріалом іншої фази в аморфному стані.

Веррек та іншими авторами була запропонована теоретична концепція створення твердих нанокристалічних нанокompatитних покриттів, згідно з якою такі покриття повинні складатися з вільних від дислокацій нанокристалітів (твердих фаз) розміром (3 – 10) нм, розділених прошарком аморфної фази розміром (1 – 3) нм. Ідеалізована модель із надтвердим нанокompatитним покриттям наведена на рис. 5.8а. На рис. 5.8б представлено схематичне зображення одного з нанокompatитів системи Ti-Si-N.

До цього часу у зазначеному напрямі досліджені кілька нітридних систем. Найбільш обґрунтованому дослідженню була піддана система TiN-Si₃N₄.

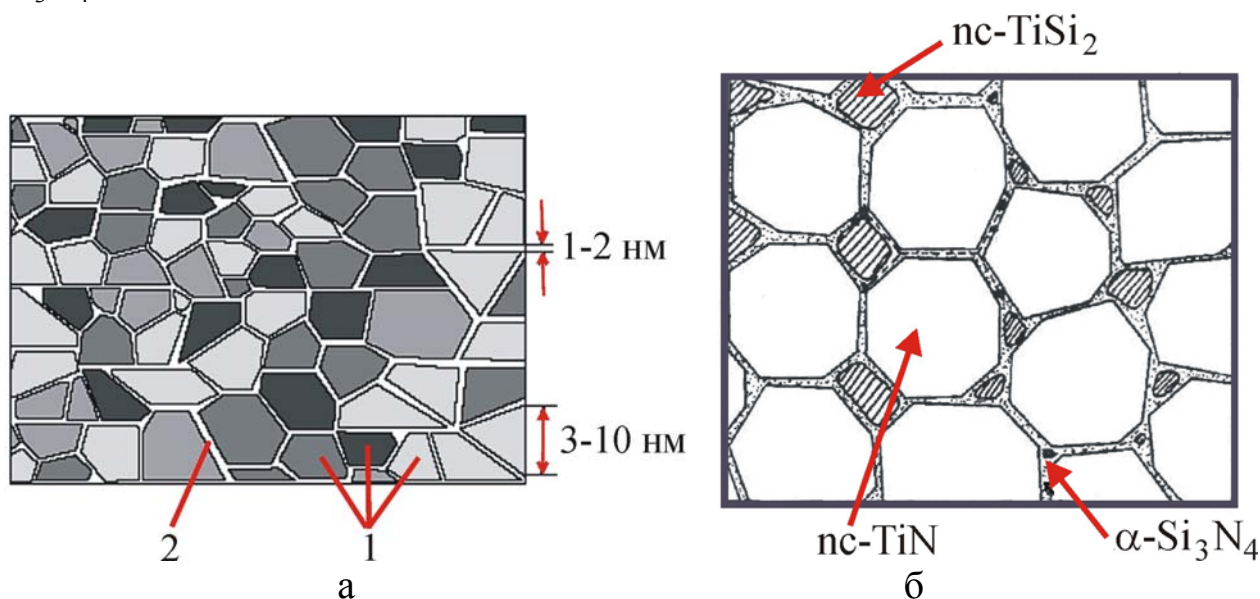


Рис. 5.8. Схематичне зображення будови нанокompозитів: а – ідеалізовані наноструктуровані покриття (1 – нанокристаліти, 2 – аморфний прошарок), б – зображення будови нанокompозитів nc-TiN/α-Si₃N₄/nc-TiSi₂ [27]

Композиційний матеріал TiN-Si₃N₄, отриманий методом магнетронного розпилення при середній швидкості осадження конденсату 0,2 – 0,3 нм/с і тиску робочої атмосфери $P_{Ar+N} \approx 0.3 - 0.4$ Па, продемонстрував стабільну протягом тривалого часу і за температури до 900 К твердість, яка близька до твердості нітриду бору в масивному стані.

5.3. Нанокристалічні покриття з високою твердістю

Останнім часом велика увага приділяється розробці наноструктурних матеріалів з високими фізико-механічними властивостями і, зокрема, надтвердих нанокompозитів із твердістю 40 – 100 ГПа, високою термічною стабільністю і високою стійкістю до окислення, що формуються шляхом структурної самоорганізації матеріалу. Бажана наноструктура при цьому формується термодинамічно керованим розпадом із метастабільної або гіпотетично однорідної перемішаної фази твердого розчину. Цей розпад може відбуватися шляхом зародження і зростання або за спінодальним механізмом [28 – 31].

Надтвердий стан, що досягається при цьому в нанокompозитах, припускає придушення процесів зростання зародкових тріщин, генерації та розповсюдження таких, що забезпечують пластичне скидання деформації дислокацій при зменшенні розмірів нанокристалітів до 10 нм і відсутність

характерної для наноструктурних матеріалів аномальної залежності Холла-Петча [14].

Відомо, що теоретично максимальну твердість H_{max} можна отримати при розмірах зерна d_c близько $8 \div 10$ нм, як це показано на рис. 5.9.

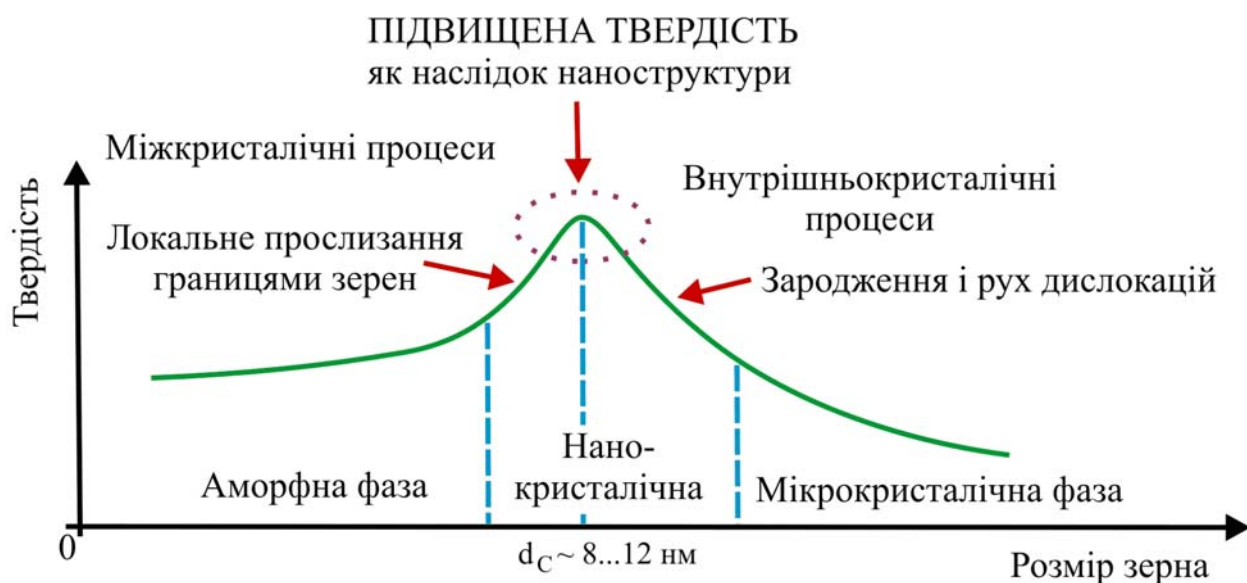


Рис. 5.9. Схематичне зображення залежності твердості матеріалу H від розміру зерна [32]

Максимальну твердість H_{max} можна отримати при розмірах зерна $d_c \sim 10$ нм. Область поблизу H_{max} відповідає безперервному переходу від мікроскопічних процесів зародження і руху дислокацій при $d > d_c$, що описується відомим законом Холла-Петча ($H \sim d^{-1/2}$) для звичайних полікристалічних матеріалів, до міжкристалічних процесів локального прослизання межами зерен і фаз при $d < d_c$.

Однак ідея додатково підвищити твердість матеріалу покриття на основі твердих тугоплавких сполук за рахунок надання їм наноструктурного стану є непростим завданням.

У табл. 5.2 наведені значення твердості плівкових наноматеріалів, отриманих різними методами осадження.

Аналізуючи результати, наведені в табл. 5.2, можна зробити такі висновки. Наявність фаз, які представляє аморфна сполука Si_3N_4 (у системі $\text{MeN-Si}_3\text{N}_4$) або сполука BN (у системі $\text{MeB}_2\text{-BN}$) приводить до зростання твердості. Як Si_3N_4 , так і BN характеризуються при цьому порівняно високою твердістю і високим рівнем міжатомного зв'язку з атомами кристалічної фази.

Це, по-перше, пригнічує зернограничне прослизання, по-друге, є ефективною перешкодою поширенню тріщин і дислокацій, по-третє, дає можливість релаксації внутрішніх напружень границями нанокристалітів. Зазначені фактори згідно [34 – 36] обумовлюють підвищення характерис-

тик властивостей міцності зі зменшенням розміру нанокристалів (зерен) до 3 – 5 нм при відсутності характерної для наноструктурних матеріалів аномальної залежності Холла-Петча (рис. 5.9) [37, 38].

Таблиця 5.2.

Твердість наноструктурних покриттів [33]

Склад	Метод отримання	Товщина, мкм	Розмір зерна, нм	Твердість, Н, ГПа	Примітка
TiN	Магнетронне розпилення	1 – 2	5 – 30	35 – 40	
TiB ₂	Магнетронне розпилення	1 – 4	2 – 8	50 – 70	
Ti (B, N,C)	Магнетронне розпилення	5 – 12	1 – 5	60 – 70	
TiN-Si ₃ N ₄ -TiSi ₂	CVD	3,5	3,0	~ 100	
TiN/VN	Магнетронне розпилення	2,5	2,5	54	
TiN/NbN	Дугове	2,0	10	78	
TiN/MoN	Дугове	Періодичне 9,6 нм		42 – 48	Осадження за допомогою імпульсного ВЧ
Ti-Si-N	Дугове	10	15 – 20	43, 7	Катод, спечений порошковий Ti – 15 % Si
TiN	Дугове	3,5	15 – 30	40 – 68	Осадження з імплантацією
TiN/CrN	Дугове	Періодичне 8,7 нм		50	
TiN/CrN	Дугове	Періодичне 8,7 нм		60	Осадження з імплантацією

Серед двох основних типів твердих конденсованих наноматеріалів – багатошарових і композитних – останні показують вищий приріст твердо-

сті порівняно з масивним станом. Зараз відомо тільки дві групи нанокompозитних покриттів:

1 – nc-MeN / м'яка фаза і nc-MeN / тверда фаза;

2 – нанокристалічні та/або аморфні фази, що складаються з двох кристалічних фаз; з двома кристалографічними орієнтаціями зерен одного і того ж матеріалу і величезною відмінністю у мікроструктурі однієї із двох фаз.

Нанокompозитні покриття можуть бути розділені згідно з трьома основними критеріями: 1 – твердість; 2 – фазовий склад; 3 – розмірність окремих фаз нанокompозиту.

I. Класифікація за твердістю:

а) тверді покриття з $H \leq 40$ ГПа;

б) надтверді покриття з $H = 40 - 80$ ГПа;

в) ультратверді покриття з $H \geq 80$ ГПа.

II. Класифікація за фазами:

а) дві тверді фази nc-MeN / тверда фаза, наприклад, α -Si₃N₄, BN і т. п.;

б) одна тверда і одна м'яка фаза nc-MeN / м'яка фаза, наприклад, Cu, Ag, Au, Ni, Y і т. п.

Тут nc означає нанокристалічну фазу, Me = Ti, Zr, Ta, Mo, W, Cr, Al та інші елементи, що формують нітриди. Було виявлено, що обидва композити демонструють високу твердість.

III. Класифікація згідно з розмірністю фаз:

а) 2D – двомірні покриття: надрешітчасті покриття;

б) 3D – тривимірні покриття: одношарові нанокompозитні покриття.

Надрешітчасті покриття складаються з двох шарів, що чергуються різною композицією і повною товщиною d , яка називається періодом надрешітки. Період надрешітки коливається від декількох нанометрів до ~ 15 нм. Тривимірні одношарові нанокompозитні покриття товщиною до декількох мкм складаються з нанозерен (фаза 1), впроваджених у матрицю або покритих тонким шаром, еквівалентним основному матеріалу (фаза 2). Використовуючи ці знання, була розроблена концепція створення нанокompозитів із підвищеною твердістю. Зупинимося на концепції, якої дотримується Musil і його співавтори. Ця концепція заснована на геометрії наноструктурних особливостей, тобто розміру зерен і форми кристалітів. Нанокompозити з підвищеною H можуть мати різні наноструктури. Існує три типи мікроструктур, що приводять до підвищеної H нанокompозитних плівок:

а) стовбчаста;

б) нанозерна, оточені дуже тонкою фазою основного матеріалу ($\sim 1 - 2$ моношару),

в) суміш нанозерен різної кристалографічної орієнтації (див. рис. 5.10).

Згідно з наноструктурою плівки, нанокompозити з підвищеною H можуть бути розділені на три групи.

1. Наноккомпозити зі стовпчастою наноструктурою, що складаються із зерен, зібраних в наноколонки. При цьому спостерігається недостатня кількість іншої фази (основного матеріалу), щоб покрити всі зерна (див. рис. 5.10а).

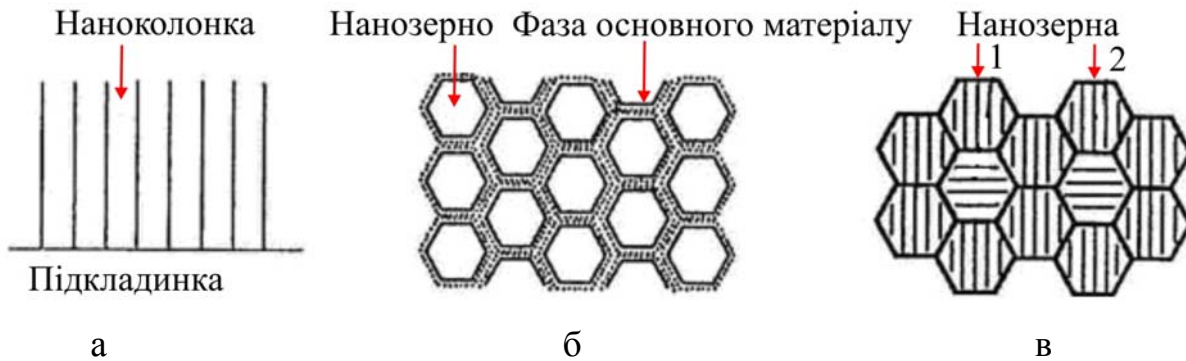


Рис. 5.10. Схематичне зображення різних наноструктур наноккомпозитів з підвищеною твердістю: а – стовпчаста; б – нанозерна, оточені фазою основного матеріалу; в – суміш нанозерен [39]

2. Наноккомпозити з щільною глобулярною наноструктурою, що складається з нанозерен повністю оточених тонкою фазою основного матеріалу, рис. 5.10б.

3. Наноккомпозити зі щільною глобулярною наноструктурою, що складається з нанозерен різних матеріалів (двофазні матеріали) або нанозерен із різними кристалографічними орієнтаціями і структурою решітки одного і того ж матеріалу (однофазні матеріали), рис. 5.10в.

Наноккомпозити, отримані на кристалічних границях переходів (рис. 5.10а,б), також мають стовпчасту наноструктуру. Наноккомпозити, що складаються із нанозерен, повністю оточених фазою основного матеріалу, формуються у переході від кристалічного до аморфного стану (рис. 5.10а). Наноккомпозити, які з суміші маленьких нанозерен різного матеріалу або нанозерен різної кристалографічної орієнтації та/або гратчастої структури одного і того ж матеріалу, формуються всередині між двома кристалічними фазами або двома переважними кристалографічними орієнтаціями зерен.

Наведена вище класифікація була підтверджена експериментально. Походження підвищеної H тісно пов'язане з розміром і формою стандартних блоків, із яких складається наноккомпозит. Грунтуючись на цьому факті, можна укласти, що і геометрія компонувальних блоків і розміри зерен – фізичні параметри, які визначають нові унікальні властивості наноккомпозитних плівок. Підвищену твердість можуть утворювати покриття, що складаються з суміші нанозерен одного і того ж матеріалу, але різних кри-

сталографічних орієнтацій і гратчастих структур. Цим можна пояснити підвищену твердість однофазних матеріалів.

Зараз найбільші успіхи були досягнуті для систем із повною або практично повною незмішуваністю складових, що знаходяться у стані, при якому тверді нанокристаліти повністю оточені матеріалом іншої фази в аморфному стані. Найбільш ґрунтовно досліджувалася система TiN-Si₃N₄.

5.4. Механічні властивості нанокристалічних покриттів

Відомі три параметра, що впливають на збільшення твердості нанокомпозитів:

- 1) макронапруження σ , що виникає у покритті під час його зростання;
- 2) наноструктура нанокомпозиту;
- 3) короткі ковалентні зв'язки між атомами, які присутні, наприклад, у Si-CN і Si-CBN покриттях.

Підвищення твердості є результатом поєднаної дії двох або навіть усіх трьох параметрів. Цей факт сильно ускладнює правильне визначення реального походження підвищеної твердості і вибір оптимальної комбінації умов осадження, які приводять до максимальної твердості. Тому при дослідженні збільшеної твердості необхідно усунути два з трьох існуючих параметрів і досліджувати твердість покриття H як функцію тільки одного параметра. Дуже високі стискуючі макронапруження σ можуть відокремити плівку від підкладки, коли товщина плівки h вище критичного значення. Тому необхідно, принаймні, прагнути до зменшення σ . Макронапруження можна також виключити шляхом ретельного контролю параметрів нанесення покриття.

Збільшення твердості покриттів, що складаються з міцного матеріалу, можна досягти двома способами (див. табл. 8.2). Енергетичним іонним бомбардуванням протягом процесу осадження покриттів (TiN, TiN/CrN, TiN/MoN), що викликає ущільнення границь зерен, зменшення розміру кристалітів, дефектоутворення та високе двовісне стискуюче напруження. Або створенням нанокомпозитних покриттів певного складу, тобто формуванням відповідної наноструктури, що перешкоджає зростанню, множенню і поширенню деформацій типу мікротріщин і дислокацій (змінювань просторової решітки кристала).

На рис. 5.11 приведена залежність змінювання твердості нанокомпозитного покриття α -TiN/ α -Si₃N₄ як функція вмісту нітриду кремнію.

Електронно-мікроскопічні дослідження, проведені для різного складу, відповідних різній твердості матеріалу, показали, що структура покриттів нітриду титану без кремнію являє собою окремі кристаліти TiN розміром кілька сот нанометрів у напрямі, перпендикулярному площині

зростання і десятки нанометрів у площині зростання (вставка А на рис. 5.11).

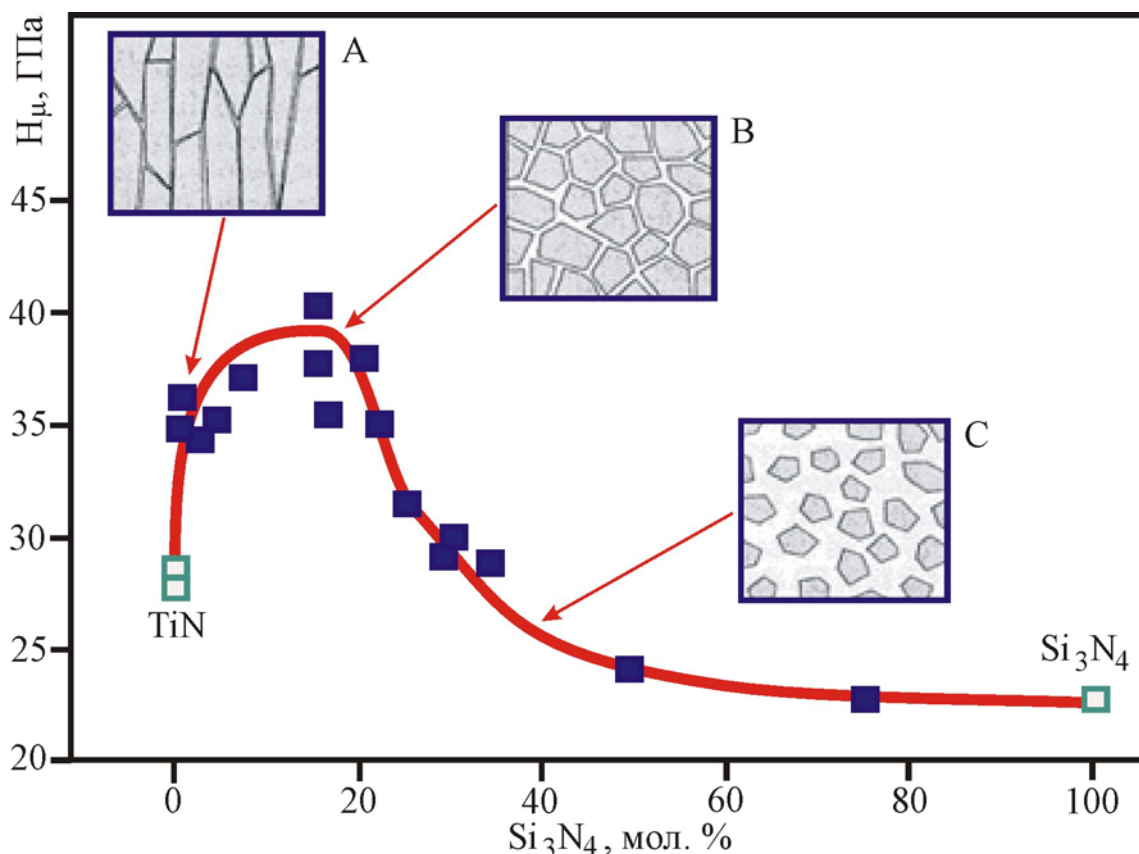


Рис. 5.11. Вплив вмісту нітриду кремнію на твердість матеріалу системи $nc-TiN/\alpha-Si_3N_4$ [40]

Введення малої кількості нітриду кремнію при конденсації приводить до значного збільшення твердості. При цьому навіть часткове покриття зерен нітриду титану нітридом кремнію перешкоджає подальшому зростанню зерен TiN і таким чином стимулює появу нових зародків фази TiN при безперервному процесі напилення. При вмісті 15 – 20 мол. % Si_3N_4 середній розмір зерен TiN не перевищує 7 нм. Цей розмір є надто малим для активації дислокаційних джерел, що, в свою чергу, зменшує пластичність і збільшує твердість матеріалу. При механічному навантаженні такий матеріал може релаксувати її дію лише шляхом прослизання зерен межею (тобто шляхом руху одиничних недеформованих нанокристалітів TiN один щодо іншого). Подібний процес вимагає більше енергії, ніж деформація шляхом руху дислокацій, яка приводить до збільшення твердості такого матеріалу. Оцінка середньої відстані між зернами нітриду титану показала, що для досягнення максимально високих механічних характеристик нанокристалітів TiN повинні бути розділені лише кількома моношарами нітриду кремнію (вставка В на рис. 5.11). При великому вмісті нітриду кремнію середня відстань між зернами стає достатньою для

виникнення і розвитку тріщин у фазі Si_3N_4 . При цьому твердість матеріалу наближається до твердості масивного Si_3N_4 (вставка С на рис. 5.11).

Еволюція твердості в нанокмпозитах свідчить, що для збільшення твердості подібних матеріалів важливим є два чинники: розмір кристалітів має бути меншим 10 нм у напрямі деформації, щоб перешкодити руху дислокацій, а середня відстань між зернами не повинна перевищувати 0,5 нм, щоб перешкоджати зародженню і розвитку тріщин.

У цьому випадку велике значення набуває стан матеріалу в міжзеренних границях, яке за даними електронної мікроскопії переважно відповідає нерівноважному аморфноподібному структурному стану. Далекодіюче поле напруг нерівноважних границь розділення характеризується тензором деформації, компоненти якого всередині зерна пропорційні $r-1/2$ (r – відстань до кордону зерна). Тому поле напруг приводить до виникнення пружних спотворень кристалічної решітки, величина яких максимальна поблизу кордону розділення. Крім того, потрійні стики ультрадрібних зерен можуть розглядатися як дисклінації. За своєю структурою такі стики є паракристаллами, зануреними у середу з випадковою упаковкою атомів.

Зіставлення даних, отриманих при дослідженні механічних характеристик зі змінюванням щільності границь і потрійних стиків, при зменшенні розміру зерен, показує, що поява екстремуму на кривій залежності механічних властивостей від розміру зерен, при характерному розмірі структурних елементів 8 – 10 нм, корелює з утворенням великої об'ємної частки потрійних стиків зерен, у результаті чого весь матеріал може бути нестабільним до зсуву і вести себе подібно аморфному матеріалу.

Таким чином, через присутність великої частки міжфазних границь нанокристалічні матеріали є термодинамічно нестабільними і їм властива сильна тенденція до перетворення у звичайні грубозернисті матеріали з малою кількістю міжфазних границь. Тому стабілізація нанокристалічної зеренної структури має вирішальне значення для збереження фізико-механічних властивостей.

Основними характеристиками конструкційних матеріалів є модуль Юнга, межа плинності, межа міцності, межа втомлюваності, зносостійкість, в'язкість руйнування (критичний коефіцієнт інтенсивності напружень для гострих концентраторів і тріщин, K_{Ic}). На відміну від модуля Юнга, який у першому наближенні не залежить від структури матеріалу, всі інші характеристики є структурно чутливими, тобто можуть управлятися за допомогою цілеспрямованого змінювання реальної структури, зокрема, змінювання номенклатури і концентрації структурних дефектів, розміру зерен, осередків та інших субструктурних одиниць.

На рис. 5.12 як ілюстрації наведено залежності для покриттів на основі нітридів. Видно, що твердість багатоконпонентних покриттів із наноструктурою вище твердості одношарових покриттів на основі нітридів. Однак незважаючи на відносну простоту дослідження твердості, необхід-

но завжди звертати увагу на інтервал застосованих навантажень, товщину плівок, топографію поверхні, залишкові напруження, а також на інші фактори, що впливають на твердість.

У більшості випадків, з одного боку, зменшення розмірів структурних елементів, товщини шарів до нанорозмірів приводить до поліпшення механічних властивостей покриттів, а з іншого боку впливає на термічну і часову стабільність покриттів. Так як у процесі формування покриттів при іонному осадженні відбувається не лише подрібнення зерен, але і збільшення щільності дефектів, формування стискаючих напруг. Це приводить до значного зниження твердості, а значить і стабільності.

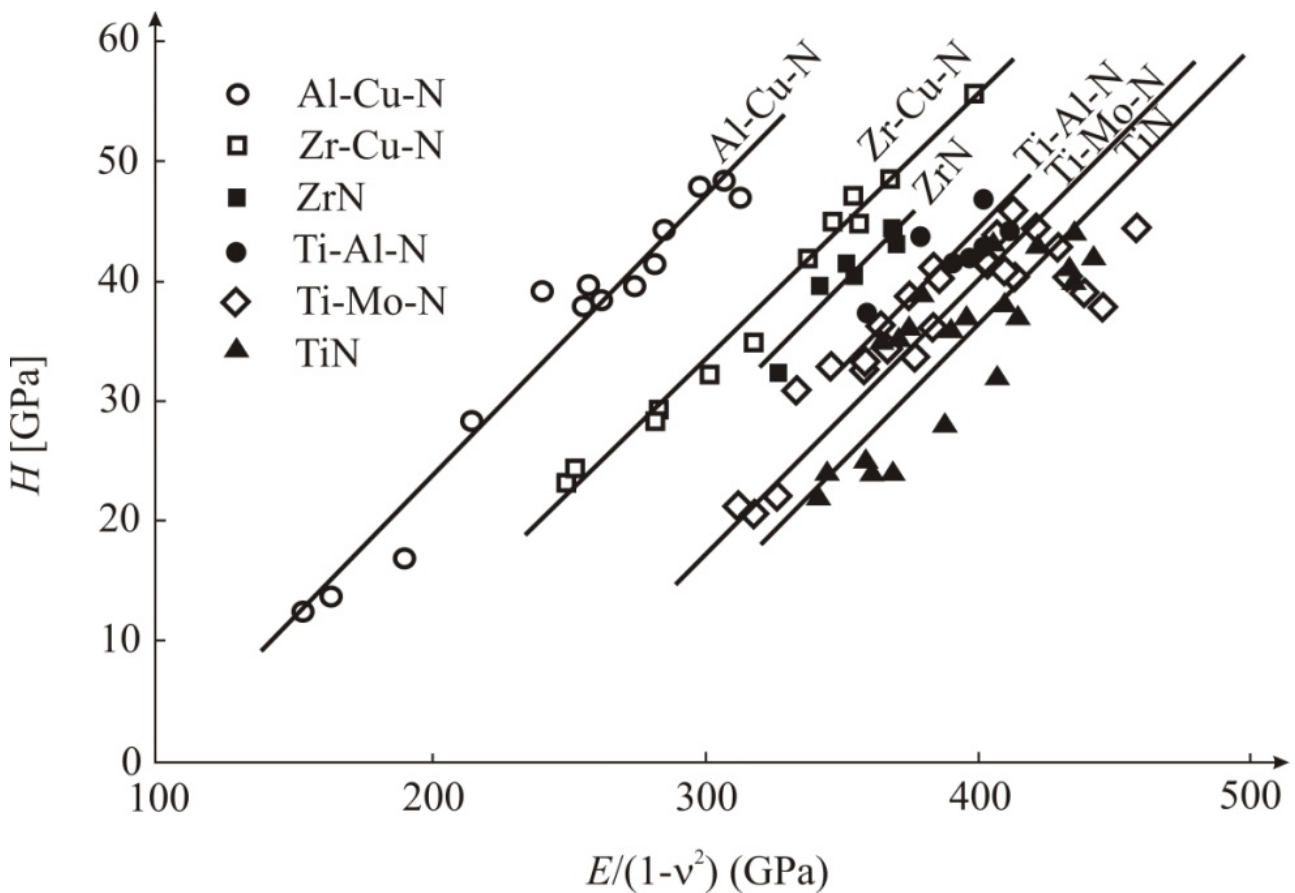


Рис. 5.12. Залежність H від E для надтвердих покриттів, отриманих магнетронним розпиленням [16]

Тому для отримання якісних наноструктурних покриттів необхідно оптимізувати склад: для багатокомпонентних і нанокомпозитних підбирати склад матеріалу, легуючий елемент і його кількість; для багатошарових – також склад матеріалу шарів, товщини шарів.

Регулюючи енергію заряджених іонів, оптимізуючи температуру підкладки, склад і тиск реакційного газу в процесі осадження, можна отримувати стабільні покриття.

5.5. Вплив температури на властивості нанокристалічних покриттів

Як вже було зазначено вище, високі фізико-механічні властивості нанокристалічних плівок обумовлені їх наноструктурою. Наноструктура, однак, – метастабільна фаза. Це означає, що якщо температура, при якій формується плівка, досягає або перевищує температуру кристалізації T_{cr} , то матеріал плівки починає кристалізуватися. Це приводить до руйнування її наноструктури і до формування нових кристалічних фаз. Це і є причина, чому нанокompозитні плівки втрачають свої унікальні властивості при температурах $T > T_{cr}$. Температура кристалізації T_{cr} , при якій наноструктура нанокompозитної плівки руйнується і з'являються нові кристалічні фази, визначає термічну стійкість нанокompозитного матеріалу. Температура кристалізації T_{cr} твердих нанокompозитних плівок дотепер нижче 1270 К. Однак $T_{cr} \approx 1270$ К недостатня, щоб використовувати нанокompозитні покриття як нові матеріали, що працюють при високих температурах (наприклад, фрезерування, теплоізоляція деяких механічних частин та інше). Тому необхідно прагнути створювати нові тверді нанокompозитні матеріали, які будуть термічно стійкими проти кристалізації і стійкими до окислення при температурах T вище 1270 К. Висока термічна стабільність властивостей і високотемпературна стійкість до окислення є одними з найпривабливіших властивостей нанокompозитних покриттів. Ці властивості сильно залежать від фазового складу і термічної стабільності окремих фаз, із яких складається плівка.

Окислення покриттів визначається як початок змінювання їх маси Δm після термічного відпалювання через формування окислів. У разі, коли оксиди – тверді частинки, спостерігається збільшення маси ($\Delta m > 0$). Навпаки, коли формуються летючі оксиди, відбувається втрата маси ($\Delta m < 0$). На рис. 5.13 показано прирощення маси як функції температури відпалювання T .

Температура, відповідна різкому збільшенню Δm , визначається як максимальна температура T_{max} , при якій вдається уникнути окислення плівки. Стійкість проти окислення тим вища, чим вища T_{max} . На рис. 5.13 представлені кристалічні і нанокристалічні плівки, у яких різко зростає Δm . Для всіх цих плівок стійкість до окислення нижче 1270 К, оскільки вони складаються із зерен, завжди мають можливість контакту з навколишнім середовищем і підкладкою через границі зерен.

Це явище значно знижує стійкість до оксидування в об'ємі плівки і знижує її бар'єрну здатність. Деякого поліпшення все ж можна досягти, якщо використовувати інтергранулярну склоподібну фазу. Існує лише один ефективний шлях збільшення стійкості проти окислення твердих покриттів – перервати безперервний шлях уздовж границь зерен від поверхні

покриття через всю його товщину до підкладки. Це може бути досягнуто у разі, якщо тверда плівка буде аморфною (рис. 5.14).

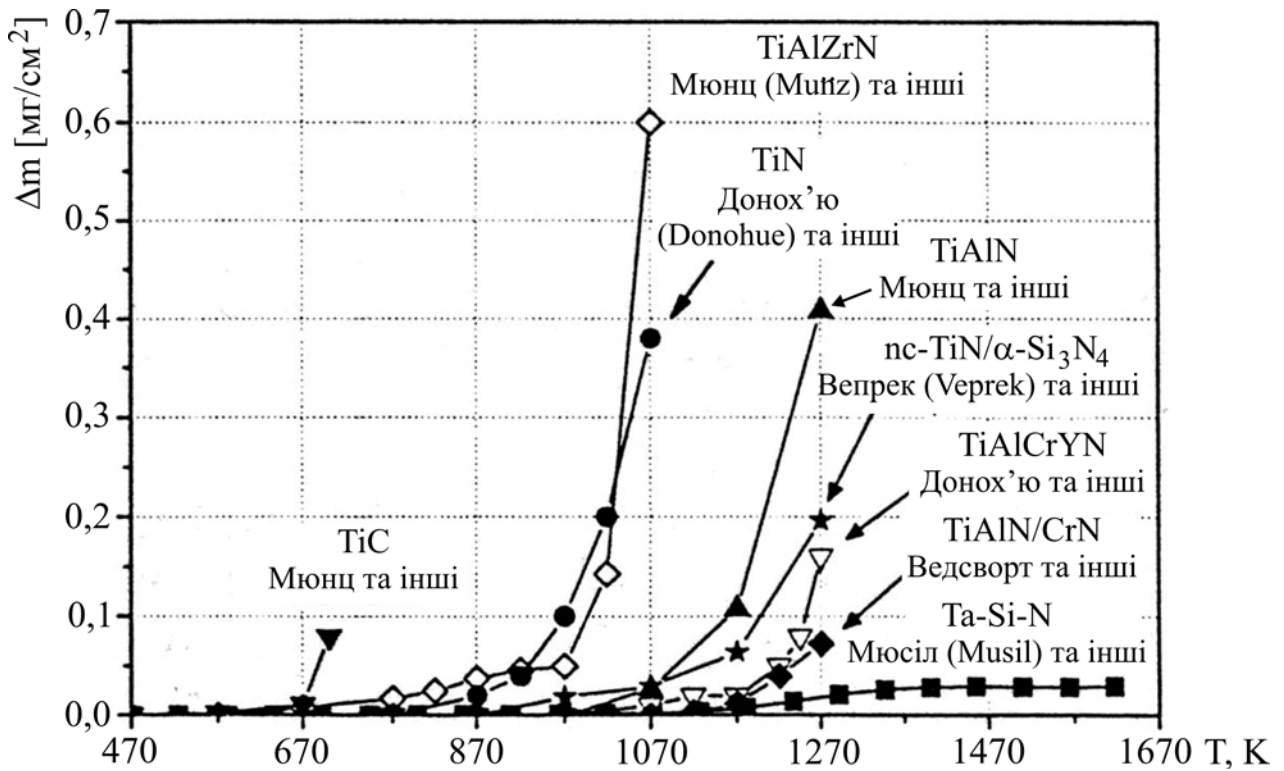


Рис. 5.13. Стійкість до окисдування твердих покриттів [41]

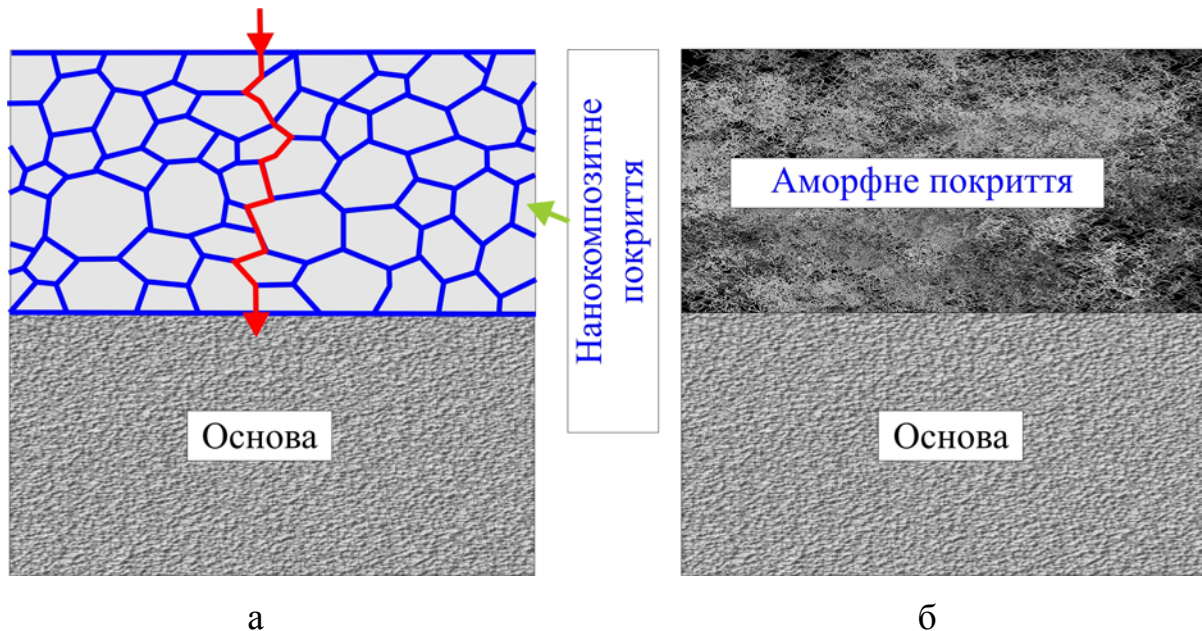


Рис. 5.14. Схематичне зображення контакту підкладки через тверду нанокompозитну плівку з зовнішньою атмосферою: а – плівка, б – аморфна плівка [41]

Тому для забезпечення високої стійкості проти окислення при високих температурах необхідно забезпечити термічну стабільність обох фаз даного нанокompозиту. Наприклад, аморфного нітриду кремнію проти кристалізації і метало-нітриду проти розпадань. Цього можна легко досягти, якщо застосовувати нове сімейство композитів $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x$ з високим вмістом $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ фази (≥ 50 об. %). Дані покриття є аморфними і показують твердість у межах від 20 – 40 ГПа, тобто вони досить тверді, щоб застосовувати їх як захисні покриття для різальних інструментів.

На рис. 5.15 приведена мікрофотографія зламу аморфного покриття $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, отриманого методом ВЧ магнетронного розпилення керамічної мішені [42]. Покриття характеризується твердістю $H = 15,1$ ГПа, модулем пружності, що становить $E = 206$ ГПа, а також високою термічною стабільністю в інтервалі температур 1170 – 1570 К.

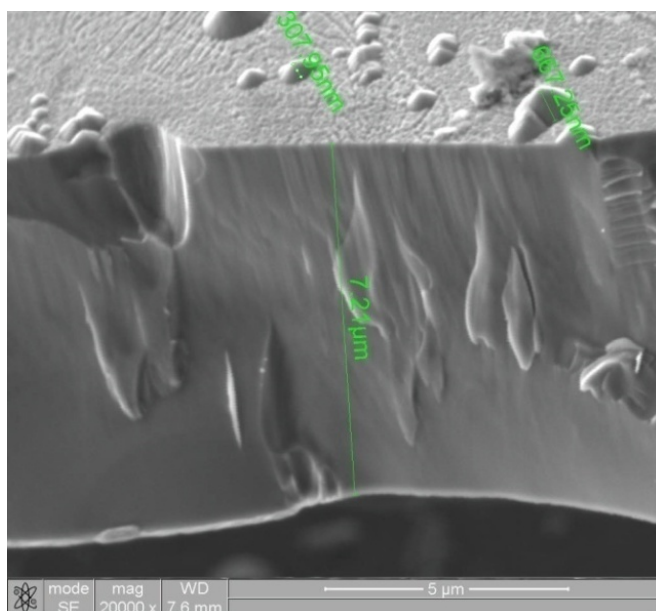


Рис. 5.15. Зображення фрактограми зламу покриття $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, отриманого за допомогою растрового електронного скануючого мікроскопа FEI Quanta 600 FEG

Гетерофазні нанокompозитні покриття $nc\text{-(Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{)N}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ і $\text{TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{TiS}_2$ мають високу термічну стабільність, яка обумовлена ідеальною однорідною структурою, що формується під час спінодального розпадань і кристалізації аморфних нітридів [41, 43, 44]. Компоненти нанокompозиту виявляються ідеально перемішаними, а зародження кристалічних фаз відбувається одночасно без істотного зростання. Сполучення на міжфазних межах також виявляється високим і, можливо, утримує високі внутрішні напруження.

На рис. 5.16а, 5.16б видно, що розмір кристалітів нанокompозиту $nc\text{-(Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{)N}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ залишається незмінним на рівні 3 нм до 1370 К.

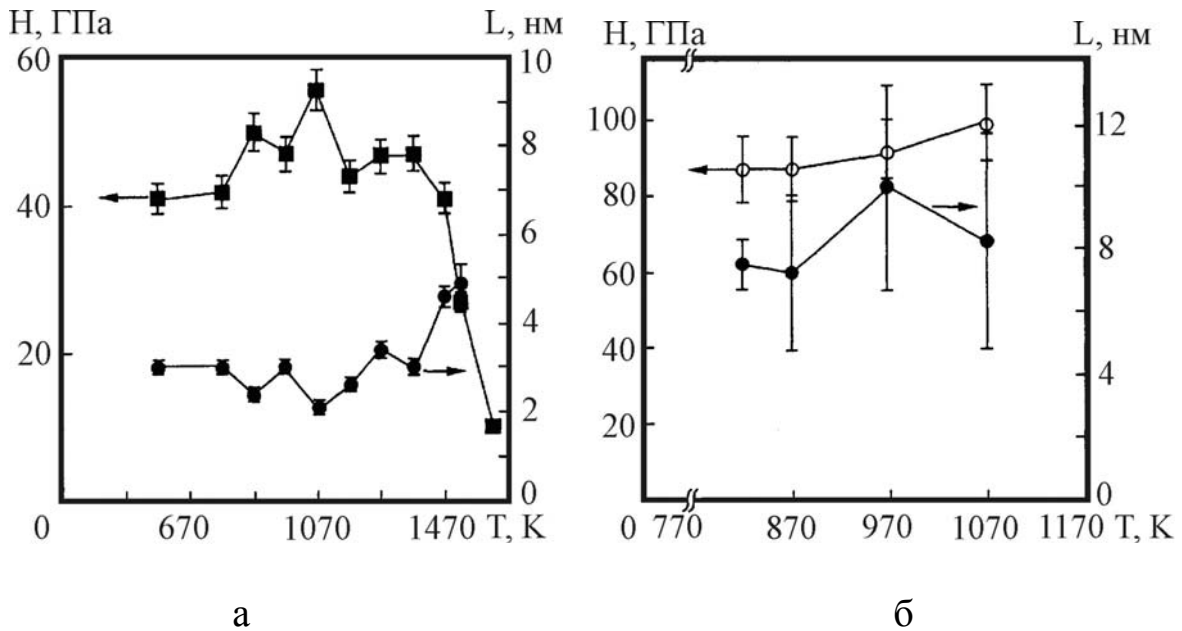


Рис. 5.16. Зміна твердості і розміру кристаліта від температури відпалу нанокompозитних покриттів: а - $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; б - $\text{TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{TiS}_2$

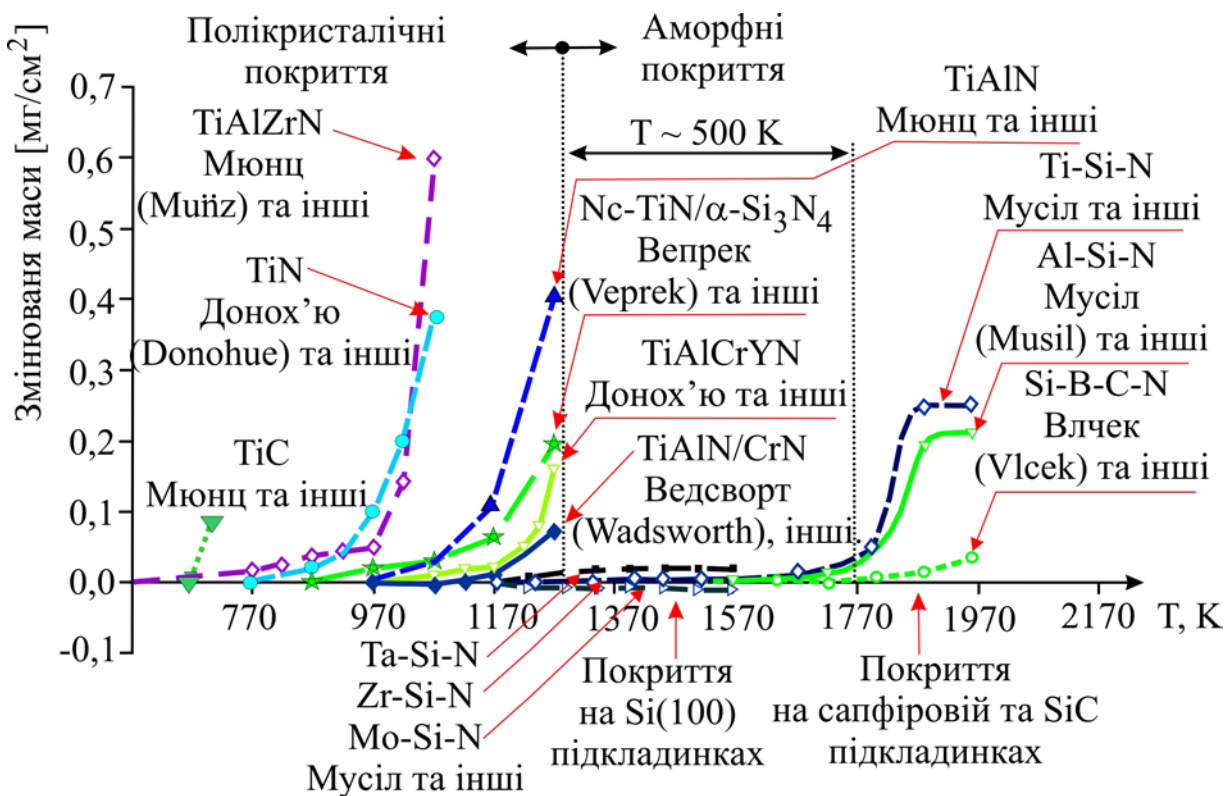


Рис. 5.17. Залежність втрати маси від температури твердих нанокompозитних покриттів [45, 46]

У нанокompозиті $\text{TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{TiS}_2$ (рис. 5.16б) він незначно зростає від 10,5 до 12 нм при температурі 1070 К. При цьому можна відзначити деяке зміцнення у системах з підвищенням температури. Водночас інтенсивне зростання зерен приводить до різкого погіршення властивостей.

Дуже перспективними є нанокompозити систем W-Si-N, Ta-Si-N, Ti-Si-N, Zr-Si-N з високим вмістом (> 50 об. %) фази нітриду кремнію рис. 5.17. Плівки Ta-Si-N з низьким вмістом Si (7 ат. %) – термостабільні до 1170 К. Рекристалізація цих плівок приводить до формування інтерметалічних фаз Ta₂N, Ta₅Si і Ta₅Si₃. Крім того, багато з цих плівок демонструють чудову високотемпературну стійкість щодо окисдування, яка значно перевищує 1270 К. Наприклад, на повітрі плівки Zr-Si-N не окислюються при $T = 1570$ К (рис. 5.17).

Контрольні запитання

1. В яких умовах формуються нанокристалічні плівки?
2. Роль енергії заряджених іонів в іонно-плазмових методах.
3. Механізми управління формуванням нанокристалічних покриттів.
4. Що таке нанокompозитні покриття?
5. Які існують групи нанокompозитних покриттів і як вони класифікуються?
6. З чим пов'язане підвищення твердості в нанокompозитних покриттях?
7. Як впливає структура покриттів на термічні властивості?

Література до розділу 5

1. Андреев А. А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А. А. Андреев, В. П. Саблев, В. М. Шулаев и др. – Х. : ННЦ «ХФТИ», 2005. – 235 с.
2. Азаренков Н. А. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк. – Х. : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2007. – 576 с.
3. Андриевский Р. А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений / Р. А. Андриевский // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 5. – С. 431-448.
4. Береснев В. М. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия, структура, свойства / В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, Н. А. Азаренков и др. // ФИП. – 2007. – Т. 6, № 1-2. – С. 4-27.
5. Береснев В. М. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими способами / В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, Н. А. Азаренком и др. // УФМ. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 171-246.
6. Левашов Е. А. Многофункциональные наноструктурированные пленки / Е. А. Левашов, Д. В. Штанский // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 502-509.

7. Решетняк Е. Н. Синтез наноструктурных пленок: достижения и перспективы / Е. Н. Решетняк, В. Е. Стрельницкий // ВАНТ, серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2008. – № 2. – С. 119-130.
8. Дробышевская А. А. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов / А. А. Дробышевская, И. В. Давыдов, Е. В. Фурсова и др. // ФИП. – 2008. – Т. 5, № 1-2. – С. 93-98.
9. Погребняк А. Д. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков и др. // УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-64.
10. Musil J. The role of energy in formation of sputtered nano-composite films / J. Musil, J. Šuna // Mater. Scien. Forum. – 2005. – Vol. 502. – P. 291-296.
11. Adidi F. 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 / F. Adidi, I. Petrov, J. E. Greene et al. // 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 / Б. А. Мовчан, А. В. Демчишин // ФММ. – 1969. – Т. 28, № 4. – С. 23-30.
13. Thornton J. A. Structure and topography of sputtering coatings / J. A. Thornton // Ann. Rev. Material Sci. – 1977. – Vol. 7. – P. 239-260.
14. Barna P. B. Formation and Characterization of the structure of surface coatings, in Protective Coatings and Thin Films, edited by Paleau Y., Barna P.B. / P. B. Barna, M. Adamik. – 1997. – Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands. – P. 279-297.
15. Musil J. Production of Ti films with controlled texture / J. Musil, J. Vicek, V. Jezek et al. // Surf. Coat. Technol. – 1995. – Vol. 76. – P. 274-279
16. Anders A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching / A. Anders // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518. – P. 4087-4090.
17. Погребняк А. Д. Особенности структурного состояния и механические свойства покрытия ZrN $Zr(Ti)$ - Si - N , полученных ионно-плазменным методом / А. Д. Погребняк, О. В. Соболев, В. М. Береснев и др. // ПЖТФ. – 2009. – Т. 35, вып. 19. – С. 103-110.
18. Шулаев В. М. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов / В. М. Шулаев, А. А. Андреев, В. Ф. Горбань и др. // ФИП. – 2007. – Т. 6, № 1-2. – С. 94-98.
19. Sandu C. S. Model for the evolution of Nb-Si-N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties /

- C. S. Sandu, M. Benkahoul, R. Sanjinés et al // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – P. 2897-2903.
20. Sandu C. S. Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition / C. S. Sandu, R. Sanjinés, M. Benkahoul et al. // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – P. 4083-4089.
21. Береснев В. М. Физико-химические и механические свойства наноструктурных нитридных покрытий / В. М. Береснев, О. В. Соболев, Д. А. Колесников и др. // Металлофиз. новейшие технол. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 139-160
22. Toryanik I. N. Structure and physical and mechanical properties of nanocomposite coatings of the system (Zr-Ti-Cr-Nb)_n, obtained by vacuum-arc evaporation method / I. N. Toryanik, V. M. Beresnev, I. V. Serduyk et al. // VANT. – 2014. – No. 1(89). – P. 881-884.
23. Корас J. Advanced tool materials for high-speed machining / J. Корас // Proceedings of the 12th International Scientific Conference Achievements in Mechanical & Materials Engineering AMME'2003, Silesian University of Technology, Institute of Engineering Materials and Biomaterials. – 2003. – P. 1119-1128.
24. Береснев В. М. Многокомпонентные и многослойные вакуумно-дуговые покрытия для режущего инструмента / В. М. Береснев, М. Ю. Копейкина, С. А. Клименко // ВАНТ. – 2008, № 1(17). – С. 152-158.
25. Панин В. Е. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий / В. Е. Панин, В. П. Сергеев, А. В. Панин. – 2010. – Томск: Изд. ТПУ. – 254 с.
26. Кунченко Ю. В. Слоистые Ti-Cr-N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения / Ю. В. Кунченко, В. В. Кунченко, И. М. Нелюдов и др. // ВАНТ, серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – № 2(90). – С. 203-214.
27. Veprek S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. G. J. Veprek-Heijman, P. Karvankova et al. // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – P. 1-29.
28. Погребняк А. Д. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков и др. // УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-64
29. Musil J. Hard a-Si₃N₄/MeN_x Nanocomposite Coatings with High Thermal Stability and High Oxidation Resistance / J. Musil, P. Zeman // Solid State Phenomenon. – 2007. – Vol. 127. – P. 31-36.
30. Veprek S. Possible role of oxygen impurities in degradation of nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposite / S. Veprek, P. Karvankova, G. Maritza et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2005. – Vol. 23, No. 6. – P. L17-L21.

31. Pogrebnjak A. D. Hard Nanocomposite Coatings, Their Structure and Properties / A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev // In books «Nanocomposites-new trends and developments» INTECH: Croatia, 2012. – P. 123-160.
32. Musil J. Structure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N films with a high (≥ 25 at.%) Si content / J. Musil, P. Daniel, P. Zeman et al. // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 478. – P. 238-247
33. Азаренков Н. А. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: учебн. пособие / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк и др., 2009. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина. – 209 с.
34. Veprek S. The search for novel, superhard materials / S. Veprek // J. Vac. Sci. Technol. – 1999. – No. A17(5). – P. 2401-2420.
35. Christiansen S. Microstructure of novel superhard nanocrystalline-amorphous composites as analyzed by high resolution transmission electron-microscopes / S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk et al. // J. Vac. Sci. Technol. – 1998. – Vol. B16(1). – P. 19-22.
36. Veprek S. Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and under stangling of the origin of the superhardness / S. Veprek, P. Nesladek, A. Niederhofer et al. // Surf. and Coat. Technol. – 1998. – Vol. 108-109. – P. 138-147.
37. Morris D. G. Mechanical behaviour of nanocrystalline materials / D. G. Morris. – Material science foundation. – Vol. 2, Trans. tech. publication LVD Switzerland, Germany, UK, USA, 1998. – P. 1-84.
38. Валиев Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М. : Логос, 2000. – 272 с.
39. Brazkin V. V. Harder than diamond: Dreams and reality / V. V. Brazkin, A. G. Laypin, R. J. Hemely // Philos. Mag. – 2002. – Vol. A82, No. 2. – P. 231-253.
40. Patschaider J. Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protections / J. Patschaider // MRS Bull. – 2003. – Vol. 28(3). – P. 180-183.
41. Азаренков Н. А. Ионно-плазменное покрытие системы AlN-TiB₂-TiSi₂, получение и свойства / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, И. Н. Торяник и др. // ВАНТ. – 2013, № 2(84). – С. 144-147.
42. Соболев О. В. Факторы, обуславливающие формирование аморфноподобного и нанокристаллического структурного состояния в ионно-плазменных конденсатах / О. В. Соболев // ФИП. – 2008. – Т. 6, № 3-4. – С. 134-141.
43. Коротаев А. Д. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия / А. Д. Коротаев, В. Ю. Мошков, С. В. Овчинников и др. // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, № 5. – С. 103-116.
44. Zeman H. Physical and mechanical properties of sputtered Ti-Si-N films with a high (> 40 at.%) content of Si / H. Zeman, J. Musil J., P. Zeman // J. Vac. Sci. Technol. – 2004. – Vol. F22(3). – P. 646-649.

45. 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) / J. Musil. – 2007. – London: Imperial College Press. – P. 281-328.

РОЗДІЛ 6

МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

За технологією методи отримання наноматеріалів можуть бути розділені на чотири групи: методи порошкової металургії, методи контрольованої кристалізації з аморфного стану, методи інтенсивної пластичної деформації і тонкоплівкові технології. Основні методи отримання та особливості наноструктур наведені в таблиці 6.1 [1 – 7].

Таблиця 6.1

Основні методи отримання наноматеріалів та особливості їх структури

Технологія	Способи	Матеріали	Особливості структури
Порошкова металургія	Газофазне осадження і компактування. Пресування і спікання. Гаряче пресування, ковка, екструзія	Металічні матеріали, кераміка, композиційні матеріали, полімери	Пористість. Нерівноважні границі
Контрольована кристалізація з аморфного стану	Кристалізація аморфних сплавів. Консолідація аморфних порошоків з наступною кристалізацією	Металічні матеріали, що аморфізуються	Субнанопористість і призматичні дислокаційні петлі
Інтенсивна пластична деформація	Рівноканальне кутове пресування. Деформація крученням за умов високого тиску. Всебічна ковка. Фазовий наклеп і здрібнення зерна	Метали, сплави	Внутрішні напруження. Нерівноважні границі і стики зерен
Тонкоплівкова технологія	Електролітичне осадження. Хімічне осадження з газової фази. Фізичне осадження із газової фази. Золь-гель технологія	Металічні матеріали, кераміка, композиційні матеріали	2-D розмірність. Стовпчасті зерна. Пористість

6.1. Порошкова металургія отримання наноматеріалів

Дану технологію отримання наноматеріалів можна умовно поділити на дві групи – методи отримання нанопорошків і методи компактування з них матеріалів. Ряд методів, залежно від їх варіантів, можуть використовуватися для отримання нанопорошків і для формування об'ємних виробів. Можна виділити низку особливостей, характерних для всіх методів отримання нанопорошків і які відрізняють їх від методів отримання звичайних порошків:

- висока швидкість утворення центрів зародження частинок;
- мала швидкість зростання частинок;
- найбільший розмір одержаних часток не перевищує 100 нм;
- вузький діапазон розподілу частинок за розмірами, стабільність одержання частинок заданого розмірного діапазону;
- відтворюваність хімічного і фазового складу частинок;
- підвищені вимоги до контролю та управління параметрами процесу отримання.

Спільною особливістю наночастинок порошків, отриманих будь-яким методом, є їх схильність до об'єднання в агрегати і агломерати. У результаті необхідно враховувати не лише розміри окремих наночастинок, а й розміри їх об'єднань. Чіткої термінологічної відмінності між агрегатами і агломератами провести не можна, проте вважається, що в агрегатах зв'язок між кристалітами міцніше, а міжкристалітна пористість менша. При подальшому компактуванні для досягнення заданої пористості матеріалу агрегатовані порошки вимагають високих температур і/або тиску порівняно з неагрегатованими.

Розглянемо основні, які застосовуються в даний час, методи отримання і компактування нанопорошків.

Технології випаровування та осадження з парової фази. Дані методи отримання нанопорошків на цей час використовуються найбільш широко. Це пов'язано з тим, що технології випаровування речовини за допомогою різних високоінтенсивних джерел енергії і подальшого осадження порошку з парової фази легко контролюється, що і забезпечує високі вимоги стосовно чистоти одержаного нанопорошку, особливо при використанні камер з контрольованою атмосферою. В останньому випадку найчастіше використовуються вакуумні камери або камери, заповнені інертними газами, – гелієм, аргоном або ксеноном. При випаровуванні металів у вакуумі або інертному газі атоми металу перейшли у газову фазу (пару) та прагнуть до об'єднання у частинки близько декількох нанометрів, які потім осідають на охолоджувану підкладку. Дана група методів дає можливість отримувати складнолеговані порошки, причому сплави заданого складу можна

отримувати як випаровуванням попередньо легованого матеріалу, так і одночасним випаровуванням окремих компонентів. Розмір частинок одержаних порошків, залежно від різновиду методу і технологічних параметрів, може становити від 5 до 100 нм.

Залежно від виду процесу випаровування, можна виділити такі різновиди методів.

Термічне випаровування. У цьому методі проводять нагрівання випаровуваної речовини у тиглі. Для цього застосовуються різні способи нагрівання, як правило, з використанням високоінтенсивних джерел енергії: високочастотного індукційного, електронно-променевого, електродугового, плазмового або лазерного. Принципова схема отримання нанопорошку зазначеним методом показана на рис. 6.1.

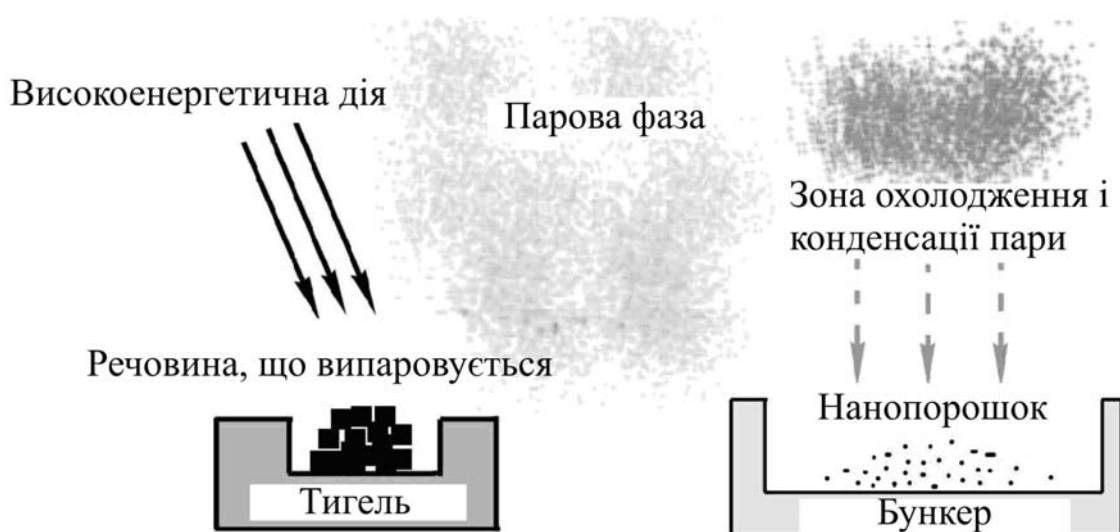


Рис. 6.1. Принципова схема отримання нанопорошку методом термічного випаровування і конденсації матеріалу з парової фази

Отримані порошки мають сферичну або ограновану форму і можуть бути як металевими, так і являти собою інтерметаліди або інші сполуки. Термічним випаровуванням масивних оксидів електронним пучком в інертній атмосфері можна отримувати порошки аморфних Al_2O_3 і SiO_2 і кристалічного Y_2O_3 .

Перевагою методу є отримання чистих порошків з вузьким розподілом частинок за розмірами, а недоліком є низька продуктивність процесу. Цей недолік є тимчасовим і обумовлений не самою технологією процесу, а відсутністю великих установок для виробництва нанопорошків у промислових масштабах.

Вибухове випаровування. Цей метод у даний час швидко розвивається. Він заснований на виділенні дуже великої кількості енергії за малий проміжок часу. Для підведення необхідної кількості енергії використовується потужний імпульс електричного струму, дуговий розряд або імпульс лазерного випромінювання. При цьому матеріал

випаровується і потім, за рахунок швидкого збільшення об'єму, охолоджується з конденсацією парів у частинки малого розміру. У багатьох випадках частина матеріалу може не встигнути випаруватися, при цьому він розплавляється і вибуховим чином поділяється на рідкі краплі. Метод дозволяє виготовляти порошки високої чистоти сферичної форми з розмірами частинок до 5 – 10 нм, у тому числі з металів з високою температурою плавлення і великою хімічною активністю. Недоліками методу є: значні затрати енергії і, як наслідок, – відносна висока вартість одержаних нанопорошків, а також труднощі видалення частинок мікронного діапазону розмірів, які виникають із крапель розплаву [8]. На рис. 6.2 приведена фотографія нанопорошку NiO, отриманого методом електровибуху.

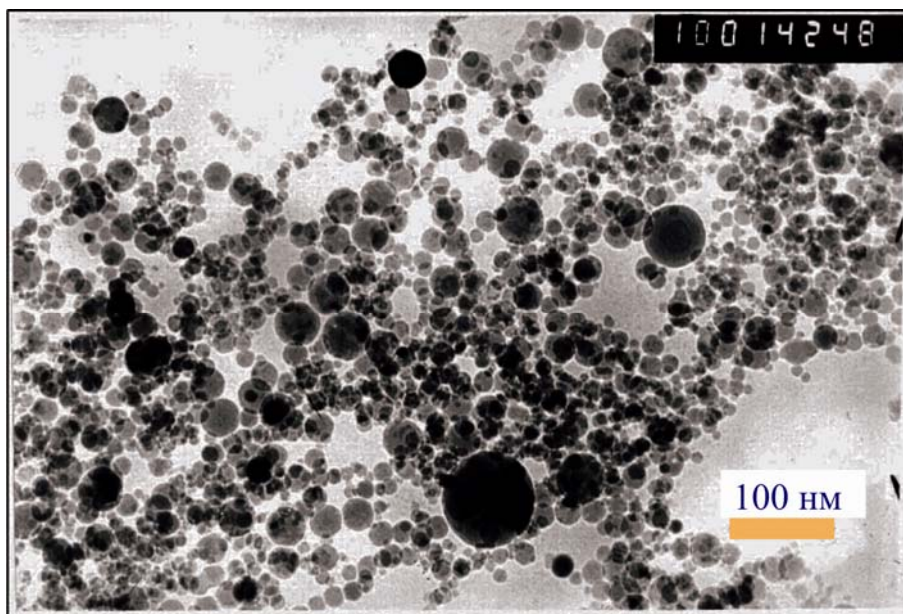


Рис. 6.2. Нанопорошок NiO, отриманий методом електровибуху [9]

Левітаційно-струменевий метод. При цьому методі випаровування металу проводиться у потоці інертного газу, наприклад, із краплі розплаву, на кінці дроту, що розігрівається високочастотним магнітним полем. Схема установки для отримання нанопорошків випаровуванням у потоці інертного газу показана на рис. 6.3. Розмір утворених частинок залежить від швидкості потоку газу. Зі збільшенням швидкості він може зменшуватися від 500 до 10 нм з одночасним зменшенням розкиду часток за розмірами. Аналізованим методом отримані, зокрема, нанопорошки Mn і Sb. Останній порошок внаслідок великої швидкості гартування у струмені газу є аморфним. Застосовується також варіант зазначеного методу, так званий *метод криогенного плавлення*. Він полягає в тому, що плавлення дроту здійснюється у рідині з дуже низькою температурою, наприклад, у рідкому азоті [10].

Плазмохімічний метод. В основу методу покладено використання низькотемпературної плазми дугового або тліючого розрядів (звичайного, високочастотного або надвисокочастотного розрядів) [11, 12]. Як вихідна сировина використовуються метали, галогеніди або інші сполуки. Через досить високу температуру плазми (до 10 000 К) і високих швидкостей взаємодії забезпечується перехід практично всіх вихідних речовин у газоподібний стан з їх подальшою взаємодією і конденсацією продуктів у вигляді нанопорошку з частинками правильної форми, що мають розміри від 10 до 200 нм. Найвищі температури і потужність забезпечуються при використанні установок з дуговими плазмотронами, а найчистіші та однорідні нанопорошки виходять при застосуванні НВЧ плазмотронів. При використанні активних середовищ, що містять вуглець, азот, бор або кисень, плазмохімічним синтезом отримують нанопорошки карбідів, нітридів, боридів і оксидів різних елементів, а також багатокомпонентні сполуки. Таким способом одержують нанопорошки фулеренів.

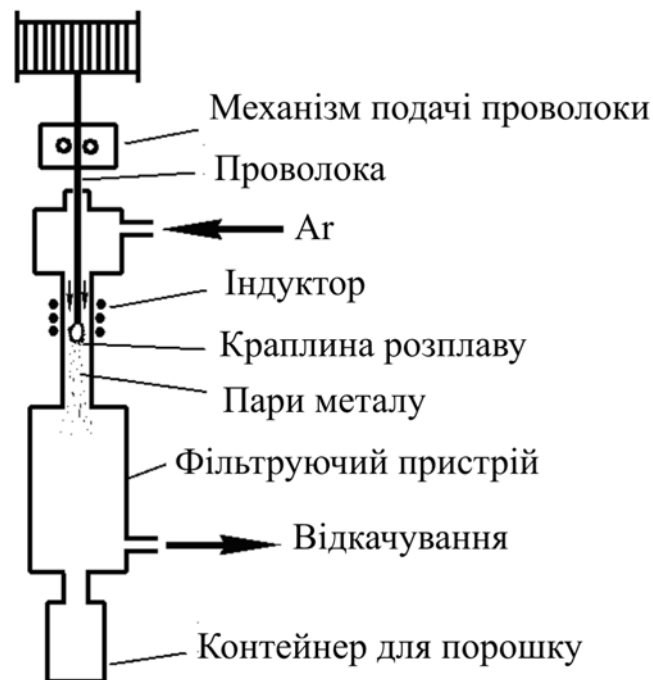


Рис. 6.3. Схема установки для отримання нанопорошків випаровуванням у потоці інертного газу [4, 7]

Хімічні методи. Дана група технологій заснована на використанні хімічних реакцій сполук металів, що знаходяться у газовій фазі. При цьому зазначені сполуки у певній зоні реакційної камери термічно розкладаються з утворенням твердого осаду у вигляді нанопорошку і газоподібних речовин або вступають у хімічні реакції також з утворенням порошку з газоподібних речовин. Як вихідна сировина можуть застосовуватися галогеніди (головним чином хлориди) металів, алкільні сполуки, карбоніди, оксихлориди. Розмір одержаних частинок може

регулюватися температурою і швидкістю осадження. За такою технологією отримані нанопорошки кремнію, бору, оксидів титану, цирконію, алюмінію, нітриди, карбіди і карбонітриди кремнію, а також диборид титану з розміром частинок 20 – 600 нм.

Золь-гель процес був розроблений спеціально для отримання оксидної кераміки. Процес включає такі стадії: приготування розчинів алкоксиди, їх каталітична взаємодія з наступним гідролізом, конденсаційна полімеризація, подальший гідроліз. Як продукт процесу отримують оксидний полімер (гель). Його піддають старінню, промиванню, сушці і термообробці. Недоліком методу є складність апаратного оформлення, а перевагою – високі чистота і однорідність синтезованих сполук, а також можливість отримання різноманітних нанопорошків.

Компактування є технологічним процесом, у результаті якого з порошку отримують готову деталь [13 – 19]. Процес зазвичай проводять у дві стадії: пресування і спікання. У багатьох методах забезпечується суміщення цих стадій в одну.

Методи пресування. Для пресування нанопорошків найбільшого поширення набула технологія одноосного пресування. Використовуються такі її методи, як: статичне (пресування у прес-формах або штампування), динамічне (магнітно-імпульсний і вибуховий) та вібраційне (ультразвукове) пресування. Зазначені види пресування достатньо відомі, повсюдно використовуються при формуванні звичайних порошків і досить широко висвітлені в літературі.

Для отримання високощільних формовок використовується пресування, при цьому забезпечується всебічне стиснення матеріалу. Ця технологія отримала назву ізостатичного пресування. Існує кілька його варіантів: гідростатичний, газостатичний, квазігідростатичне. При ізостатичному пресуванні порошку його поміщають в еластичну або таку, що деформується оболонку. Отримувані формовки відрізняються практично однорідною щільністю (іноді у внутрішніх об'ємах формовки вона дещо нижча) і не мають вираженої анізотропії властивостей. Недоліком є певна складність і висока вартість обладнання, а також складність витримування точності розмірів формовки.

Спікання формовок з нанопорошку обмежене неможливістю використання високих температур. Підвищення температури спікання приводить до зменшення пористості, але, з іншого боку, стимулює зростання розміру зерна. Цю проблему вирішують низкою методів активації, що дозволяють домагатися отримання низької пористості виробів при більш низьких температурах спікання:

- застосуванням високошвидкісного мікрохвильового нагрівання (при збільшенні швидкості нагрівання від 10 до 300 град./хв. необхідна температура спікання нанопорошку TiO_2 знижується від 1050 до 975 °С);
- ступінчастим контрольованим спіканням;
- плазмо-активованим спіканням;
- проведенням спікання у вакуумі або відновлювальних середовищах (для металевих порошоків).

Спікання під тиском. Поєднання процесів формування і спікання або проведення спікання під тиском дозволяє досягати великих значень щільності, в тому числі і близьких до теоретичних значень при використанні менших температур нагрівання.

Найпростіший спосіб – спікання при одноосьовому прикладанні тиску. Наприклад, при проведенні спікання нанопорошку заліза під тиском пресування до 400 МПа температура спікання, при якій відсутня пористість, знижується від 700 до 350 °С, а розмір зерна виробів зменшується від 1,2 мкм до 80 нм. У разі застосування нанопорошків на основі металевих частинок процес проводять у вакуумі або у відновлювальній атмосфері.

Прогресивним методом суміщення процесів формування і спікання є гаряче ізостатичне пресування. Метод гарячого ізостатичного пресування (ГІП) із використанням газостатів є універсальним і широко відомий у практиці порошкової металургії. У сучасних установках можливо досягти тиску до 300 МПа і температури до 2000 °С.

Дешевшим варіантом, який заміняє ГІП, є так званий метод неспрямованого компактування. У цьому процесі використовується товстостінна циліндрична прес-форма, яка нагрівається, і після заповнення порошком піддається одноосьовому стисканню під високим тиском (до 900 МПа). При цьому зовнішні стінки прес-форми щільно прилягають до металевого циліндру відповідних розмірів, який перешкоджає деформації прес-форми. У результаті заповнений порошком внутрішній об'єм, який має форму майбутньої деталі, знаходиться під квазіізостатичним тиском. Метод дозволяє спресувати металевий порошок майже до 100 % щільності всього за кілька хвилин.

Метод високотемпературної газової екструзії полягає в отриманні формовки гідростатичним методом при кімнатній температурі, її термічній обробці у середовищі водню при відносно низькій температурі і наступному екструдюванні при підвищеній температурі [4, 20]. Цей метод дозволяє проводити компактування порошоків при короткочасному температурному впливі і досить великих температурах. Наприклад, компакти, отримані цим методом з нанопорошку на основі частинок нікелю, відрізнялися високими показниками міцності при одночасних дуже хороших показниках пластичності.

6.2. Отримання аморфних матеріалів

Аморфні металеві сплави (АМС) є новим перспективним класом матеріалів [21 – 23]. Аморфний стан сплаву характеризується відсутністю далекого порядку в розташуванні атомів упаковки. Такий стан досягається надшвидким охолодженням матеріалу із газоподібного, рідкого або іонізованого стану. Існують такі методи отримання аморфних сплавів:

Загартування з рідкого стану. Одним із найпоширеніших способів отримання АМС є охолодження розплаву з рідкого стану зі швидкостями близько $10^5 - 10^8$ К/с. Тому спільною особливістю таких способів є створення умов для швидкого охолодження розплаву, які запобігали б процесу кристалізації. Практика показує, що домогтися запобігання кристалізації і зафіксувати склоподібний стан можливо шляхом дотику рідкого розплаву до металевої холодної підкладки. Найчастіше у практиці застосовуються два методи: в одному з них рідкий метал наноситься на зовнішню циліндричну поверхню диска, що обертається (колеса), у другому розплав витягується обертовим диском.

На рис. 6.4 представлені принципові схеми пристроїв, що реалізують ці два методи. Обод металевих дисків або циліндрів повинен виготовлятися з матеріалу, що характеризується високою теплопровідністю. Зазвичай з цією метою застосовуються мідь, берилієва бронза, латунь та інші. Нагрівання розплаву здійснюється індукційним нагрівальним пристроєм або піччю опору. Індукційне сопло виготовляється з плавленого кварцу або окису алюмінію. Метод (рис. 6.4а) дозволяє отримувати фольгу у вигляді безперервної стрічки шириною від 1 до 200 мм і товщиною 20 – 60 мкм. У методі (рис. 6.4б) обід диска захоплює розплав, який потім твердне і мимоволі відділяється. При цьому утворюється тонкий дріт, профіль перетину якого визначається профілем загостреного краю диска і глибиною занурення у розплав.

Існує кілька головних умов, виконання яких дозволяє отримати стрічку аморфних сплавів за допомогою гартування з рідкого стану при кімнатній температурі і звичайному тиску навколишньої атмосфери.

1. Об'ємна швидкість течії розплаву V_T через отвір на поверхню обертового диска повинна бути постійною протягом усього часу формування стрічки.

2. Перебіг розплавленого струменя має бути стабільним і захищеним від дії дрібних частинок пилу і неконтрольованих потоків повітря.

3. Твірна поверхня повинна бути полірованою і мати відповідний тепловий та механічний контакт з розплавленим струменем.

Крім цього, на якість, а також ширину одержаної аморфної стрічки великий вплив здійснює газове середовище, в якій відбувається формування фольги з розплаву. Відносно вузька (до 1 мм) стрічка може

бути отримана при звичайному тиску навколишнього газового середовища. При отриманні ширшої стрічки у цих же умовах часто готова стрічка має зазубрені краї, нерівномірність за товщиною, шорсткість і наскрізні отвори.

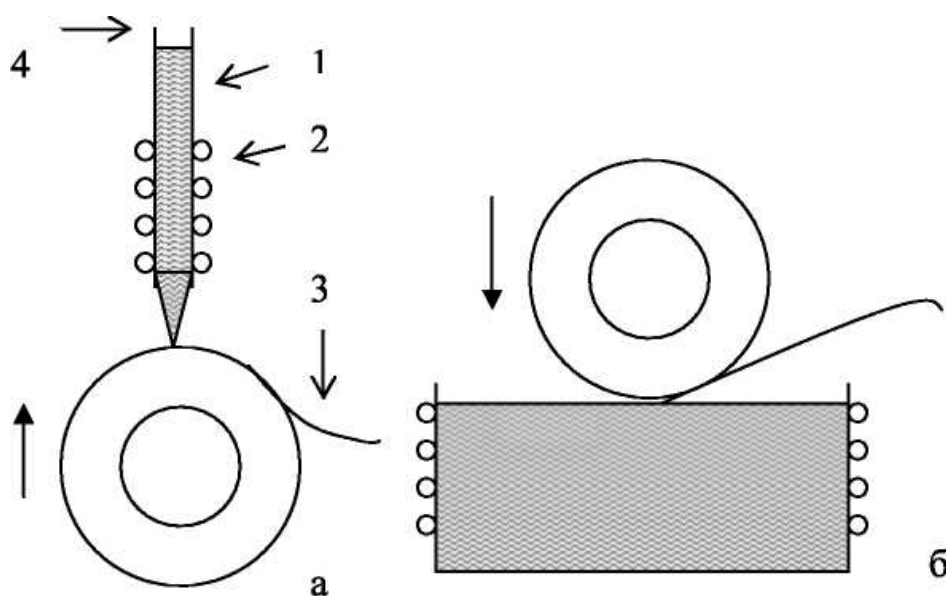


Рис. 6.4. Схеми пристроїв для отримання АМС шляхом загартування з рідкого стану: 1 – розплав; 2 – нагрівальний пристрій; 3 – стрічка АМС; 4 – кварцова трубка [23]

Як показує практика, значну роль у якості виготовлених стрічок АМС відіграє граничний шар на поверхні обертового диска. Швидкість руху молекул газу поблизу поверхні диска, завдяки наявності сил тертя, може бути та ж сама, що і швидкість диска. Тому така характеристика перебігу газу (або рідини) як число Рейнольдса Re , здійснює значний вплив на якість одержаної стрічки. Рівні краї і гладка поверхня стрічки утворюються у тому випадку, якщо число Рейнольдса для газового граничного шару менше деякої критичної величини $Re_k < 2000$. При значеннях $Re > 2000$ виникає турбулентність, розсіювання кінетичної енергії приводить до утворення стрічки з зазубреними краями і нерівною поверхнею. Звичайно, впливу турбулентності можна повністю уникнути, якщо процес отримання стрічки проводити у вакуумі з залишковим тиском не вище 10^{-2} Па. Можливо, у цьому випадку трохи погіршуються умови швидкого охолодження, проте отримання АМС у вакуумі є кращим технологічним процесом, оскільки дозволяє формувати матеріал вищої якості, що має забезпечити широке застосування аморфних металевих матеріалів у промисловості. Тигель із соплом, через яке витікає розплав, є важливими деталями при отриманні аморфних стрічок. Зазвичай їх виготовляють із кварцу або окису алюмінію. Діаметр отвору сопла може змінюватися від 0,4 до 2 мм. Кінець отвору сопла розташовується на

досить близькій відстані від поверхні диска, що обертається. Взагалі відзначено, що чим ближче до поверхні барабана або диска розташований отвір сопла, тим менша турбулентність струменя, який витікає.

Кілька слів про обробку поверхні охолоджуючих дисків. Поверхня мідних дисків має низьку твердість, і перед кожним отриманням стрічки її потрібно полірувати і очищати. З метою підвищення твердості поверхню дисків можна хромувати. Досліди показали, що діаметр охолоджуючих дисків або барабанів повинен бути більше або близьким 200 мм. При цьому досягається велика лінійна швидкість при менших обертах, тим самим зменшується вібрація диска при роботі.

Коротко розглянемо ще кілька способів отримання АМС.

Осадження на охолоджувані підкладки при іонно-плазмовому і термічному напиленні. Цей метод дає можливість створення аморфних складних структур товщиною до 1 см на підкладках, що охолоджуються аж до температури рідкого азоту. Дана методика дозволяє створити матеріали різного складу, так як розпорошення можливо проводити не лише зі сплавів, приготованих звичайним металургійним шляхом, а також зі спеціального виду мішеней. Слід зазначити що, застосовуючи іонно-плазмове напилення, можна отримати в масивному аморфному стані також ті речовини, які неможливо отримати методом загартування з рідкого стану.

Отримання аморфізованих металевих шарів за допомогою лазерної обробки. Процес отримання аморфної структури здійснюється шляхом взаємодії речовини за короткий період часу з лазерним випромінюванням із високою щільністю енергії. Основна частина енергії лазерного випромінювання ($\sim 10^3 - 10^{10}$ Вт/см², залежно від матеріалу) витрачається на швидке розплавлення поверхневого шару речовини. Унаслідок короткочасності процесу основна маса матеріалу залишається не нагрітою. Збереження холодної поверхні на границі контакту з тонким шаром розплаву приводить до охолодження зі швидкостями $10^5 - 10^8$ К/с. При «швидкому» розплавленні виникає досить гомогенна рідина, яка після затвердіння перетворюється на «скло» з незвичайними фізичними властивостями. Процес утворення на поверхні металевих матеріалів подібної структури отримав назву «лазерного склування».

Розпилення електричним полем. Якщо між поверхнею рідкого розплаву і якоюсь поверхнею створити досить сильне електричне поле, то на поверхні розплаву виникає гострий виступ, який може випускати як потік іонів атомів розплаву, так і краплі розміром від 0,1 до 20 мкм, які швидко охолоджуються з утворенням АМС. Цей метод можна використовувати для створення аморфних покриттів і порошків.

Іонна імплантація. Аморфна структура створюється шляхом впровадження іонів з високою енергією у поверхневий шар металевого сплаву. Спосіб підходить для створення корозійностійких і зміцнених

поверхонь. Основний недолік – мала товщина аморфізованого шару, який зазвичай не перевищує 1 – 2 мкм.

Аморфізація електроіскровим розрядом. Суть цього методу полягає в тому, що потік енергії, сконцентрований у каналі іскрового розряду, за короткий проміжок часу ($\sim 10^{-3}$ с) виділяється і розплавляє поверхневі ділянки матеріалу на глибину до 3 – 5 мкм.

Відомо, що аморфний стан сплавів є метастабільним, тому після аморфізації часто проводять відпалювання, у процесі якого частково відбувається перехід до більш стабільного стану. Однак метастабільність залишається, і при нагріванні до $(0,4 - 0,65)T_{пл}$ матеріал переходить у кристалічний стан. У зв'язку з цим, поряд з аморфним станом значний інтерес став виявлятися і до нанокристалічних станів сплавів, що аморфізуються.

Для ряду сплавів, що об'ємно аморфізуються, наприклад, для сплавів на основі заліза, можливе отримання нанокристалічної або аморфно-нанокристалічної структури безпосередньо при загартуванні розплаву зі швидкістю охолодження трохи нижче критичної швидкості утворення аморфного стану. Однак для більшості сплавів при такому підході виходить неоднорідна, нестабільна структура.

Як перспективу можна розглядати отримання нанокристалічної структури шляхом ініціації процесів кристалізації при деформуванні аморфного матеріалу.

6.3. Методи з використанням інтенсивної пластичної деформації

Ця група методів отримання наноструктурних матеріалів заснована на проведенні пластичної деформації з великими ступенями деформації в умовах високих прикладених тисків при відносно низьких температурах. У таких умовах деформування відбувається сильне подрібнення мікроструктури в металах і сплавах до нанорозмірного діапазону. При розробці цих методів існує низка вимог: переважне формування ультрадрібнозернистих структур з великокутовими межами зерен (саме в цьому випадку спостерігаються якісні змінювання властивостей матеріалів), необхідність забезпечення стабільності властивостей матеріалу за рахунок однорідного формування наноструктур у всьому об'ємі матеріалу, відсутність механічних пошкоджень і тріщин, незважаючи на інтенсивне пластичне деформування матеріалу. Ця група методів дозволяє отримувати об'ємні безпористі металеві наноматеріали. Однак слід відзначити, що діапазон розмірів зерен матеріалів, одержаних розглянутими методами, як правило, складає все ж більше 100 нм. Структура, одержувана при інтенсивній пластичній деформації,

відрізняється сильною нерівноважністю через малу щільність вільних дислокацій і переважно великокутовий характер границь зерен. Тому для оброблених виробів застосовують додаткову термообробку або додаткове пластичне деформування при підвищених температурах і великій деформації. У даний час найбільшого поширення набули такі методи.

Метод кручення за умов високого тиску заснований на принципі ковадла Бріджмена, де зразок поміщається між бойками і стискається під прикладеним тиском у кілька ГПа (рис. 6.5а). Нижній боек обертається, і сили поверхневого тертя змушують зразок деформуватися зрушенням. Зразок має геометричну форму у вигляді диска діаметром 10 – 20 мм і товщиною 0,2 – 0,5 мм, що забезпечує умови гідростатичного стиснення для основного об'єму матеріалу і виконання умови не руйнування зразка.

Структура матеріалу починає подрібнюватися вже після деформації на півоберта зразка. Утворення ультрадрібнозернистої структури досягається після деформації зразка у кілька обертів. Середній розмір зерен може досягати 100 – 200 нм і визначається умовами деформації – тиском, температурою, швидкістю деформації і видом матеріалу, який обробляється.

Метод рівноканального кутового пресування (рис. 6.5б) забезпечує отримання більших розмірів деталей з діаметром до 60 мм і довжиною до 200 мм. Цей метод також заснований на застосуванні деформації зсувом. Для цього заготовка багаторазово продавлюється у спеціальній оснастці через два пересічних канали з однаковими поперечними перетинами. Температура процесу залежно від матеріалу, який обробляють, вибирається кімнатною або злегка підвищеною.

Важливою проблемою є збереження цілісності одержаних зразків для малопластичних і важкодеформованих матеріалів. Метод дозволяє формувати ультрадрібнозернисту структуру з середнім розміром зерен у діапазоні від 200 до 500 нм [4].

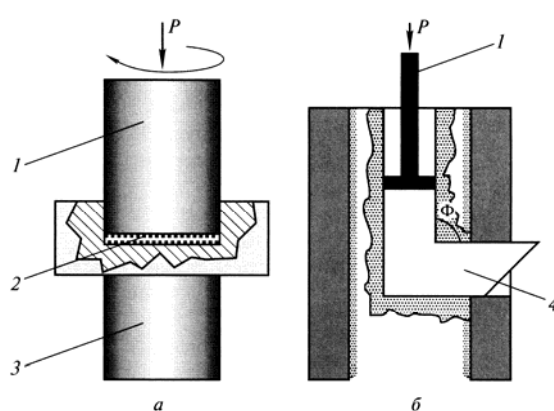


Рис. 6.5. Схема методів інтенсивної пластичної деформації: а – метод кручення за умов високого тиску; б – метод рівноканального кутового пресування [4, 24]

Розробляються також інші методи інтенсивної пластичної деформації, наприклад, всебічне кування і спеціальна прокатка.

6.4. Тонкоплівкові технології модифікації поверхні

Обробка поверхні матеріалів на сучасному етапі розвитку науки про матеріали і технологій є такою, що інтенсивно розвивається. Методи, пов'язані зі створенням на поверхні матеріалів, особливо металевих, модифікованих шарів, достатньо вивчені, відпрацьовані і широко застосовуються на практиці [5, 30 – 36]. Багато з низки методів або їх удосконалених варіантів можуть розглядатися як методи нанотехнології, оскільки дозволяють створювати нанорозмірні та/або наноструктуровані шари на поверхні матеріалів, композиційні матеріали з наноконпонентів, а в багатьох випадках і наноматеріали у вигляді нано- і мікровиробів.

Дані методи можна умовно поділити на дві великі групи: технології, засновані на фізичних процесах, і технології, засновані на хімічних процесах. Серед усіх наноорієнтованих технологій обробки поверхні на сьогоднішній день найперспективнішими є іонно-вакуумні технології нанесення покриттів (т. зв. PVD і CVD технології) [25 – 31]. Отримані такими способами шари відрізняються високою адгезією, а температурний вплив на матеріал, як правило, мінімальний. Аналіз літературних даних, проведений у роботі [31], показав, що розмір кристалітів у плівках, отриманих за технологіями вакуумного нанесення, може досягати 1 – 3 нм.

Розглянемо детально деякі основні варіанти реалізації наноорієнтованих технологій обробки поверхні.

6.4.1. Методи фізичного осадження з парової фази (PVD)

Дана група методів часто позначається англійською аббревіатурою PVD (Physical Vapour Deposition). Ця група методів об'єднана загальною схемою нанесення покриття та використання вакууму. Спочатку матеріал для покриття переводиться з конденсованого стану в стан пари, потім проводиться його транспортування до підкладки (матеріалу, на який наноситься покриття), де відбувається осадження матеріалу покриття з парової фази і формування покриття. Використання вакууму полегшує перетворення матеріалу в парову фазу.

Застосування PVD методів для отримання плівок, покриттів, дозволяє: отримувати дуже рівномірні поверхневі шари товщиною від менше 1 нм до 200 мкм з дуже високою відтворюваністю властивостей; покривати поверхні (магнетронний метод) практично необмеженої довжини; здійснювати селективне нанесення на вибрані ділянки;

отримувати багатошарові покриття з шарами різної товщини і з різних матеріалів; формувати склад, структуру і властивості шарів шляхом варіювання технологічних параметрів нанесення; мінімально забруднювати навколишнє середовище. До недоліків цієї групи методів можна віднести: складність і велику вартість технологічного і контрольного обладнання; необхідність дуже високої кваліфікації обслуговуючого персоналу; порівняно низьку продуктивність, складність розробки технологічного режиму для конкретного випадку отримання покриття, особливо для отримання покриттів із з'єднань при витримуванні великої точності хімічного складу; необхідність спеціальної підготовки поверхонь, що покриваються.

Термічне випаровування. Метод термічного випаровування заснований на процесі нагрівання вихідних матеріалів за допомогою якого-небудь джерела енергії (резистивне нагрівання, електронний промінь, електричний розряд і т. п.) до температури випаровування, а також випаровування і конденсація парів на поверхню твердого тіла у вигляді тонких плівок і покриттів [27].

У результаті випаровування або сублімації речовина переходить у парову фазу. Пара, що знаходиться в термодинамічній рівновазі з рідиною або твердим тілом, називається насиченою. Випаровування обумовлене тим, що кінетична енергія молекул або атомів у поверхневому шарі твердого тіла або рідини настільки перевищує середню їх енергію в об'ємі при даній температурі, що вони відриваються і поширюються у вільний простір. Енергія атомів визначається температурою випарника і становить 0,1 – 0,3 еВ.

Рушійною силою перенесення частинок є розходження тисків насичених парів над поверхнею випаровування і поблизу поверхні конденсації. З підвищенням температури нагрівання випаровування інтенсифікується. Залежність тиску насичених парів від температури однокомпонентної системи виражається рівнянням Клапейрона-Клаузиса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{сун.}}}{T(V_n - V_p)}, \quad (6.1)$$

де dP – змінювання рівноважного тиску пари внаслідок малого змінювання температури dT ; $\Delta H_{\text{сун.}}$ – теплота випаровування речовини; V_n , V_p – молярні об'єми відповідно пари і рідини.

Припускаючи, що $V_n \gg V_p$, і, допускаючи, що пара підпорядковується законам ідеального газу, тобто $V_n P = RT$, рівняння (6.1) після відповідних перетворень буде мати вигляд:

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

де R – універсальна газова стала.

Рівняння (6.2) справедливе у вузькому інтервалі температур, тому що не враховує залежності теплоти випаровування від температури. З урахуванням змінювання теплофізичних характеристик у фізичних довідниках наводиться рівняння, що дозволяє отримати точніші значення тиску для широкого інтервалу температур.

Однак при одній і тій же температурі різні метали характеризуються різними значеннями тиску насиченої пари, що значно обмежує застосування методу термічного випаровування при отриманні покриттів зі сплавів. Розроблено технологічні прийоми, що забезпечують отримання покриттів стехіометричного складу шляхом змінювання початкового складу з метою компенсації різниці у пружності пари, випаровування дозованих кількостей речовини, вибухоподібне випаровування і випаровування з декількох тиглів. Пружність пари практично не залежить від тиску навколишнього газу. Вона визначає дифузію пари з пограничного шару над випарником і, відповідно, швидкість випаровування. При малих тисках у камері ($P \sim 10^{-2}$ Па), коли середня довжина вільного пробігу молекул перевищує її характерні розміри, впливом залишкового газу можна знехтувати і тоді, згідно з кінетичною теорією газів і рівняння Герца-Кнудсена, швидкість випаровування за масою буде визначатися за допомогою рівняння Ленгмюра:

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

де W – швидкість випаровування, $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$; M – молярна маса речовини, $\text{г}/\text{моль}$; T – температура випаровування, К ; P – тиск насичених парів.

Тиск залишкових газів у робочому просторі спричиняє значний вплив на характер розподілу потоків атомів. Зіткнення з молекулами газу змінює їх початкову енергію і траєкторію. При молекулярному перебігу газу, коли зіткнення між самими молекулами і атомами виключається, розподіл випаруваних атомів описується законами Ламберта-Кнудсена. Відповідно до першого закону, інтенсивність потоку пари в напрямі φ , кута між нормаллю до поверхні випаровування і напрямом випаруваних атомів, пропорційна косинусу цього кута. Переважне випаровування відбувається у напрямках, близьких до нормалі поверхні, що випаровується, тобто там, де $\cos\varphi$ має найбільшу величину. Нерівномірність розподілу потоку пари обумовлює, в свою чергу, нерівномірність покриття за товщиною. Кількість осадженої речовини обернено пропорційна квадрату відстані від випарника до поверхні напилення (другий закон). Розширення зон осадження рівномірних за товщиною покриттів на практиці досягається збільшенням відстані випарник – підкладинка, застосуванням більшої поверхні випарника і

розробкою спеціальної внутрішньо-камерної оснастки, що забезпечує переміщення і обертання деталі у процесі напилення [33]. Залежно від температури випаровування, матеріал нагрівають резистивним способом, впливом височастотного електромагнітного поля, бомбардуванням прискореними електронами, променем лазера і за допомогою електричного розряду.

Більшість із зазначених методів розраховано на випаровування металевих матеріалів. Нагрівання в тиглі і використання лазерного випромінювання дозволяють випаровувати широку гаму матеріалів. При цьому перший метод може використовуватися для випаровування матеріалів з відносно невисокою температурою випаровування, яка визначається температурною та хімічною стійкістю матеріалу тигля. Так, тиглі з графіту забезпечують температуру процесу до 1400 °С, з Al_2O_3 – до 1600 °С, з $\text{BN} + \text{TiB}_2$ – до 1750 °С, з фольги Mo і Ta із захисним покриттям – до 1850 °С, з ThO_2 і ZrO_2 – до 2100 °С [32]. Важливою умовою вибору матеріалу для тигля є відсутність хімічної взаємодії між ним і речовиною, що випаровується за умов високих температур.

Для поліпшення умов випаровування і подолання низки інших недоліків випаровування із тиглів застосовується електронно-променеве випаровування [41 – 43]. У цьому випадку електропровідний матеріал, що випаровується, поміщають у водо-охолоджуваний тигель, а потім нагрівають електронним променем із прискорючою напругою променя 2 – 10 кВ та струмом близько 0,1 А. Недоліком електронно-променевого випаровування, як і випаровування з тиглів, є складність випаровування матеріалу, що складається із компонент з різною пружністю парів при одній і тій же температурі, що викликає проблематичність отримання покриття з заданим хімічним складом.

Використання лазерного випромінювання (імпульсного або безперервного) дозволяє уникнути більшості температурних і хімічних обмежень і усуває потребу в тиглях. Практично миттєве випаровування речовини дозволяє зберегти співвідношення хімічних компонентів в осадженій плівці такими, як і випаруваний матеріал. До недавнього часу застосування лазерного випромінювання з цією метою стримувалося високою вартістю потужних імпульсних і безперервних лазерів і складністю юстирування оптичних систем для транспортування, фокусування і наведення лазерних променів.

Застосування вакууму приводить до того, що в багатьох випадках температура, при якій досягається інтенсивна швидкість випаровування, що забезпечує бажану продуктивність процесу, є нижче температури плавлення речовини, що випаровується. Для оцінки робочих температур нагрівання зазвичай використовують температуру, що забезпечує значення усталеного тиску парів випаровуваного матеріалу, не нижче 1 Па

(10^{-2} мм рт. ст.) [35]. Для більшості матеріалів робочі температури випаровування знаходяться в межах 1100 – 2600 °С. Швидкість осадження покриттів може становити від декількох ангстрем до декількох мікрон на секунду (наприклад, для W – до 5 мкм/с, для Al – до 40 мкм/с) [30, 35]. Для поліпшення адгезії або для створення певної структури осадженого покриття в багатьох випадках застосовується підігрів підкладинки. Для створення покриття зі сплавів і з'єднань, як правило, проводять випаровування кожної компоненти з окремого джерела. Це пов'язано з тим, що при випаровуванні складної речовини його компоненти можуть мати значення тиску парів, що сильно розрізняються. У цьому випадку склад парової фази, а, отже, і склад покриття буде відрізнятися від складу випаровуваної речовини. Крім того, випаровування сполук часто супроводжується процесами дисоціації і/або асоціації, що також перешкоджає отриманню заданого складу покриття. Безпосереднє випаровування сполук використовується лише у випадку однакової летючості компонентів і переходу речовини в парову фазу у вигляді молекул, які не розпалися.

До переваг методу термічного випаровування належить відносна простота обладнання та контролю процесу, а до недоліків – низька адгезія покриття внаслідок малої енергії осаджених на підкладинку атомів або молекул і висока чутливість до наявності на поверхні підкладинки сторонніх плівок і забруднень. Вплив цих недоліків можна дещо знизити за рахунок використання спеціальних методів підготовки поверхні (ультразвукове очищення поверхні, хімічне або електрохімічне очищення та/або травління, іонне травління).

Метод термічного випаровування досить широко використовується при виробництві жорстких магнітних дисків для комп'ютерів [5]. Підкладинкою є алюмінієвий диск з висотою мікронерівностей на поверхні менше 20 нм з нанесеним аморфним нікель-фосфорним підшаром товщиною порядку 20 мкм (для поліпшення адгезії і компенсації відмінностей коефіцієнтів термічного розширення підкладинки і покриття). Спочатку напилюється проміжний металевий шар, наприклад, Ni-Fe, товщиною 500 – 1000 нм, а вже потім основний шар із магнітного матеріалу, наприклад, сплаву на основі Co або Co-Cr, товщиною 100 – 500 нм. Поверх всього покриття наноситься зносостійкий захисний вуглецевий шар товщиною 30 – 50 нм.

Термічне напилення використовують при виробництві CD дисків. На диск із пластмаси наносять алюмінієві покриття товщиною ~ 300 – 500 нм. В обох випадках для забезпечення високої чистоти матеріалів тиск у вакуумній камері становить не менше 10^{-5} Па.

Аналізованим методом отримують матеріали для електронно-оптичної техніки, для створення регулярних наноструктур, у тому числі

двовимірних фотонних кристалів, як фулеренові і композитні на основі фулеренів плівки [33, 34].

В останні роки активно ведуться прикладні дослідження з отримання тонких покриттів і шаруватих композитів на їх основі з використанням для випаровування матеріалів випромінювання імпульсного лазера з дуже коротким часом імпульсу (аж до фемтосекундного діапазону). Такий метод у літературі часто позначають як PLD (Pulsed Laser Deposition). Приміром, так отримують плівки $Y_2O_3-ZrO_2$ на кремнії для електроніки [35], шаруваті композити, що складаються з покриття Sm-Fe товщиною 20 нм, підшару Ta товщиною 100 нм і кремнієвої підкладки [36], магнітні плівки Ni із середнім розміром кристалітів 40 нм [37].

Катодне розпилення. Принципова схема установки для катодного розпилення наведена на рис. 6.6.

Метод здійснюється у такий спосіб. Вакуумний об'єм, що містить анод і катод, відкачують до тиску 10^{-4} Па, після чого здійснюють напуск інертного газу (зазвичай це Ag при тиску 1 – 10 Па). Для запалювання тліючого розряду між катодом і анодом подається висока напруга 1 – 10 кВ. Позитивні іони інертного газу, джерелом яких є плазма тліючого розряду, прискорюються в електричному полі і бомбардують катод, викликаючи його розпорошення. Розпорошені атоми потрапляють на підкладку й осідають у вигляді тонкої плівки. Катодне розпилення використовують в основному для отримання шарів з металевих матеріалів.

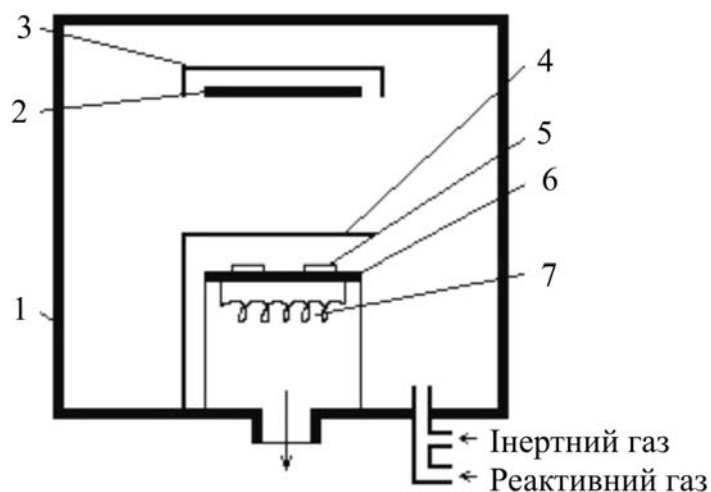


Рис. 6.6. Схема установки для нанесення покриттів катодним розпиленням: 1 – камера; 2 – катод; 3 – заземлений екран; 4 – заслінка; 5 – підкладка; 6 – заземлений анод; 7 – резистивний нагрівач підкладки [38]

Магнетронне розпорошення. Схема установки для магнетронного розпилення наведена на рис. 6.7.

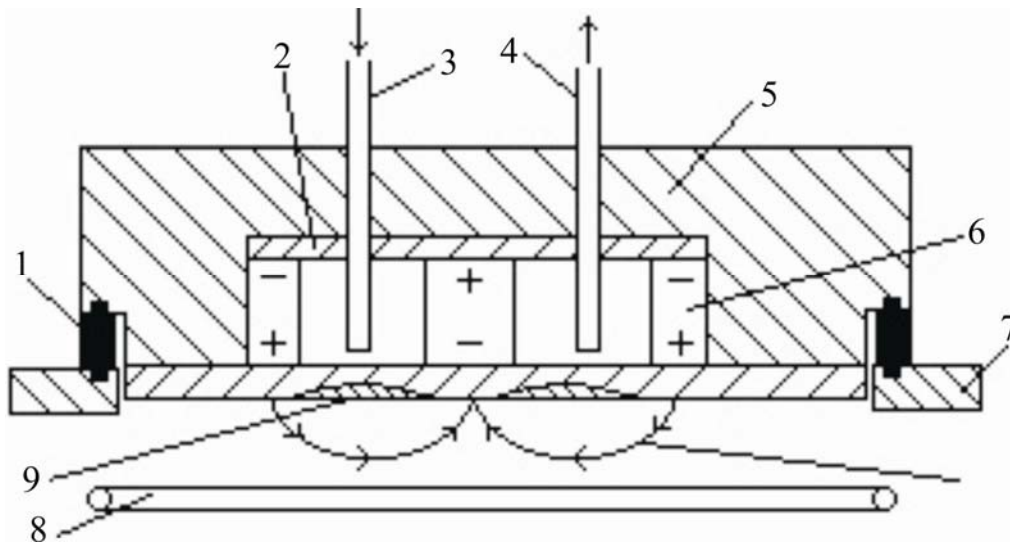


Рис. 6.7. Схема магнетронної системи іонного розпилення з плоским катодом:

1 – ізолятор; 2 – магніто-провід; 3 – система водоохолодження; 4 – корпус катодного вузла; 5 – постійний магніт; 6 – стінка вакуумної камери; 7 – силові лінії магнітного поля; 8 – кільцевий водо-охолоджуваний анод; 9 – зона ерозії катода, який розпилюється [31]

Основними елементами є плоский катод, виготовлений із матеріалу, який розпилюється; анод, що встановлюється по периметру катода, магнітна система (зазвичай на основі постійних магнітів) і система водоохолодження. Силові лінії магнітного поля, замикаючись між полюсами, перетинаються з лініями електричного поля. Принцип дії установки заснований на гальмуванні електронів у схрещених електричних і магнітних полях. Відомо, що на заряд, який рухається в електромагнітному полі, діє сила Лоренца, напрям якої, за правилом додавання сил, залежить від напрямку її складових. При цьому частина сили Лоренца, зумовлена дією магнітного поля, не виконує роботи, а лише викривляє траєкторію руху частинки, змушуючи її рухатися по колу в площині, перпендикулярній \mathbf{E} і \mathbf{B} . Таким чином, у магнетронних пристроях при одночасній дії електричних і магнітних полів змінюється траєкторія руху електрона. Електрони, емітовані катодом, і які утворюються в результаті іонізації, під дією замкнутого магнітного поля локалізуються безпосередньо над поверхнею матеріалу, який розпилюється. Вони ніби потрапляють у пастку, утворену, з одного боку, дією магнітного поля, що змушує рухатися електрони по циклоїдальній траєкторії поблизу поверхні, з іншого – відштовхуванням їх електричним полем катода у напрямі до анода. Імовірність і кількість зіткнення електронів з молекулами аргону і їх іонізація різко зростають. Через неоднорідність дії електричних і магнітних полів у прикатодній зоні інтенсивність іонізації в різних ділянках різна. Максимальне значення спостерігається в області, де лінії індукції магнітного поля

перпендикулярні вектору напруженості електричного поля, мінімальне, – де їх напрямок збігається. Локалізація плазми у прикатодному просторі дозволила отримати велику щільність іонного струму при менших робочих тисках і, відповідно, забезпечити високі швидкості розпилення.

Магнетронні пристрої належать до низьковольтних систем іонного розпилення. Напруга джерела живлення постійного струму не перевищує 1000 – 1500 В. При подачі негативного потенціалу на катод між електродами збуджується аномальний тліючий розряд у середовищі аргону. Наявність магнітної пастки забезпечує при одних і тих же тисках газу виникнення розряду при більш низьких напругах порівняно з діодними системами. Напруга розряду становить 300 – 700 В. Магнетрон може працювати у діапазонах тиску робочого газу від 10^{-2} до 1 Па і вище. Тиск газу та індукція магнітного поля здійснюють значний вплив на характеристики розряду. Зниження тиску зумовлює підвищення робочих напруг. У той же час для кожної магнетронної системи існує деякий інтервал значень, зазвичай 10^{-1} – 1 Па, в якому коливання тиску не здійснює істотного впливу на змінювання параметрів розряду. Вплив магнітного поля аналогічний дії газового середовища. Тому низький робочий тиск у магнетронах забезпечує зростання індукції магнітного поля, величина якої поблизу поверхні катода становить 0,03 – 0,1 Тл. Підвищення питомої потужності сприяє стабілізації розряду в області низьких тисків.

Переваги методу [31]:

- висока швидкість розпилення при низьких робочих напругах (600 – 800 В) і при невеликих тисках робочого газу ($5 \cdot 10^{-1}$ – 10 Па);
- відсутність перегрівання підкладинки;
- мала ступінь забруднення плівок;
- можливість одержання рівномірних за товщиною плівок на більшій площі підкладинки.

На рис. 6.8, як приклад, наведено фотознімки електронної мікроскопії рельєфу поверхні і поперечного відколу зразків ZnO, отриманих магнетронним розпиленням. Кристали ZnO є щільноупакованими в шари паралельні площині підкладинки (рис. 6.8а) і мають відносно невисоке значення шорсткості поверхні (рис. 6.8б). Фотографії мікрорельєфу поверхні і поперечного відколу досліджених зразків, а також дані їх рентгенофазового аналізу підтверджують факт високої оптичної якості кристалічних ZnO плівок.

Вакуумно-дугове осадження. Метод заснований на створенні за допомогою вакуумної дуги потоку високо-іонізованої металевої випаровуваної плазми [29]. подача на підкладинку високого негативного потенціалу забезпечує ефективне очищення шляхом розпилення її поверхні іонами осаджуваного матеріалу, активацію, дифузю атомів у

підкладинку. Це забезпечує високу адгезію матеріалу покриття до підкладинки порівняно з магнетронним методом. Напуск реакційного газу у вакуумну камеру дозволяє отримувати покриття на основі сполук, що характеризуються високими фізико-механічними властивостями. Істотною відмінністю вакуумно-дугового методу від магнетронного є наявність у плазмовому потоці крапель матеріалу, який випаровується, що впливає на структуру покриттів, шляхом введення в неї додаткових дефектів, меж і пор. Для зменшення присутності крапельної складової розроблена низка плазмових фільтрів.

Наступним кроком у розвитку вакуумно-дугової технології є осадження покриттів із плазмовою іонною імплантацією у процесі нанесення [42]. Метод плазмової іонної імплантації при осадженні реалізується типовою електричною схемою подавання до підкладинки постійного негативного потенціалу та однополярного негативного імпульсного потенціалу зі змінною частотою і амплітудою (рис. 6.9).

На рис. 6.10 наведена типова часова залежність комбінованого потенціалу, запозичена з роботи [40]. При цьому потенціал об'єкта, що обробляється, є суперпозицією постійного негативного потенціалу і негативного імпульсного потенціалу.

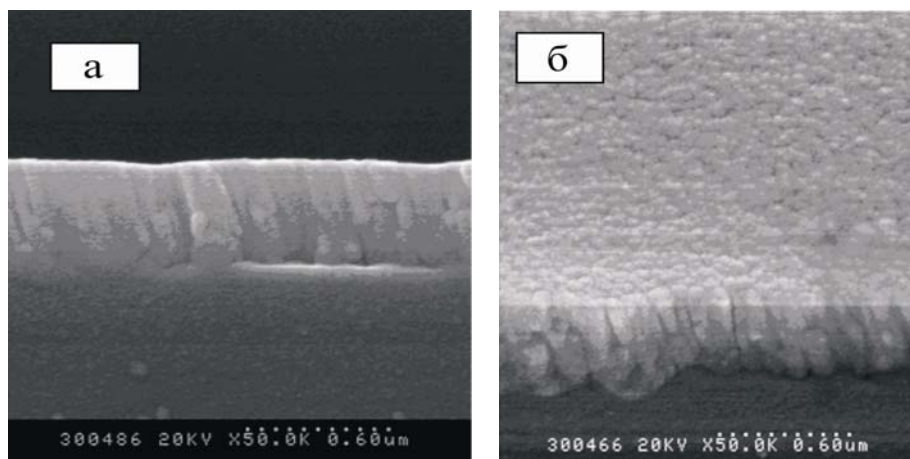


Рис. 6.8. Фотографії мікрорельєфу (x50000) ZnO – плівки, отриманої магнетронним розпиленням: а – вертикальний перетин; б – поверхня [39]

Першим і поки найголовнішим досягненням нової технології стало істотне зниження температури синтезу TiN покриттів до 100 – 150 °С. Завдяки цьому стало можливим наносити покриття нітриду титану на всі типи конструкційних та інструментальних сталей, включаючи і ті марки, які мають низькі температури відпускання.

Метод (Plasma-Based Ion Implantation and Deposition або PBI & D) забезпечує найвищу адгезію з усіх відомих PVD способів осадження. Висока адгезія забезпечується за рахунок формування тонкого

перехідного шару між підкладкою і поверхнею, а не проміжного шару, як було раніше.

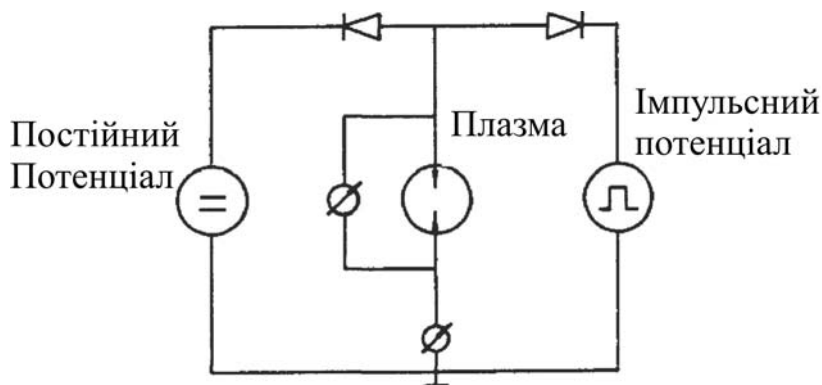


Рис. 6.9. Схема включення постійного негативного і імпульсного потенціалу

Новий метод дозволяє ефективно управляти у покриттях величиною стискаючих напружень в умовах низькотемпературного синтезу. Іонна імплантація навіть при відносно невеликих енергіях (0,5 – 5 кеВ) може ефективно використовуватися для зменшення внутрішніх напружень, які знаходяться залежно від добутку амплітуди імпульсів на частоту їх слідування. Збільшуючи значення цього добутку, можливо зменшити внутрішні напруження у покриттях TiN до рівня 1 ГПа. При подачі в процесі осадження покриття постійного негативного зсуву 75 В, негативних імпульсів амплітудою 5 кВ, тривалістю 1 – 3 мкс, частотою проходження 1 – 2 кГц, були отримані TiN покриття з мікротвердістю 21 ГПа і внутрішніми напруженнями 0,9 – 2,9 ГПа.

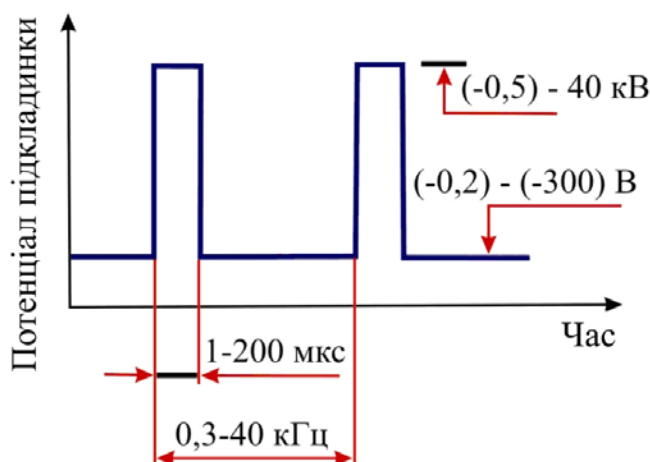


Рис. 6.10. Часова залежність суперпозиції постійного та імпульсного потенціалів [40]

Для збільшення зносостійкості виробів важливою характеристикою покриття є його твердість. Аналіз процесів, що протікають у покритті при

іонній імплантації в процесі осадження, вказує на важливість отримання надтвердих TiN покриттів при температурах підкладки близько 100 °С.

Для нанесення покриттів в умовах іонного бомбардування (імплантації) був створений технологічний комплекс [41] на базі вакуумно-дугового методу (рис. 6.11). Для додаткової хімічної активації молекулярного газу при подачі у вакуумну камеру його пропускали через циліндричну кварцеву розрядну камеру, в якій за допомогою ВЧ генератора генеруються періодично повторювані іскрові розряди, що забезпечують появу ударної хвилі, яка стискає і нагріває газ по осі розрядної камери, в результаті чого відбувається дисоціація молекулярного газу.

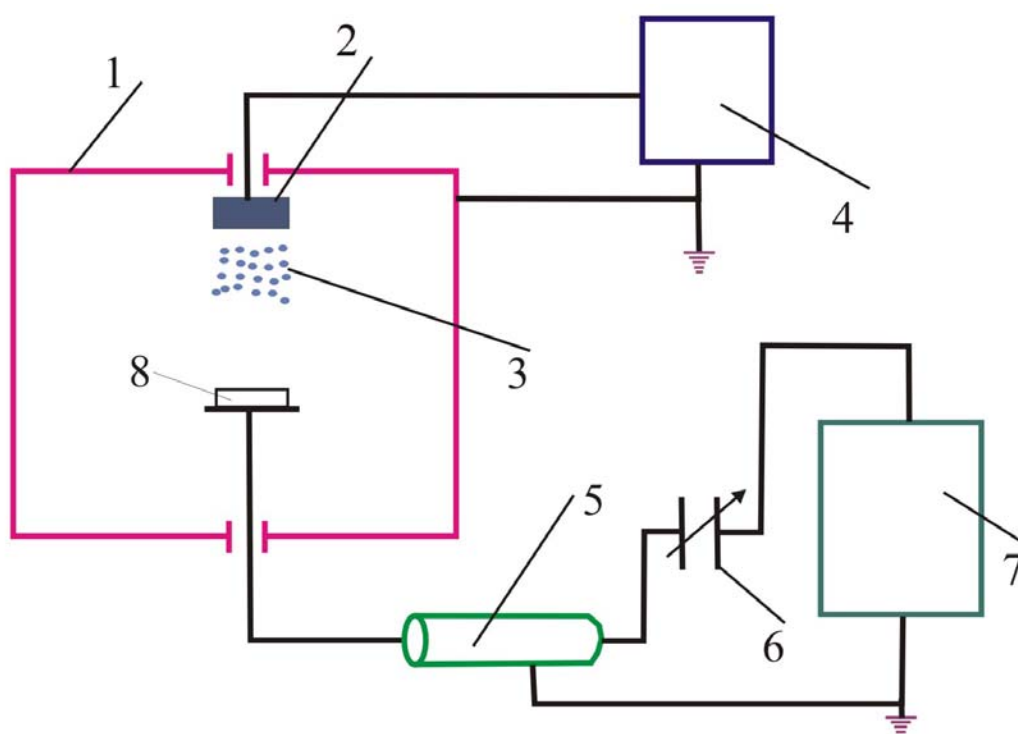


Рис. 6.11. Схема технологічної системи синтезу покриттів на базі вакуумно-дугового розряду: 1 – вакуумна камера, 2 – матеріал, що випаровується; 3 – плазмовий потік; 4 – джерело живлення дугового випарника; 5 – коаксіальний кабель; 6 – конденсатор змінної ємності; 7 – ВЧ генератор; 8 – вироби [41]

Після дисоціації молекулярного газу атомарний газ, виходячи з розрядної трубки, адіабатично розширюється в технологічному об'ємі без рекомбінації. Вироби 8 розташовувалися на рухомій підкладці, ВЧ напруга на підкладку подавалася через погоджувальний пристрій 5, 6 від ВЧ генератора 7. Була розроблена нова технологічна схема отримання покриттів із потоків металевої плазми в умовах іонної імплантації з використанням імпульсного ВЧ генератора. Затухаючі ВЧ коливання протягом одного імпульсу створюють умови для іонного бомбардування (імплантації) оброблюваної поверхні енергетичними іонами на початку

імпульсу, а потім і осадження їх на поверхню при відповідній протягом імпульсу величині спадаючої напруги. Таким чином, протягом одного імпульсу автоматично з'являються умови для нанесення покриттів, незалежно від робочих характеристик установки (парціального тиску робочого газу, режиму роботи джерела плазми і т. п.). Для розширення гнучкості технологічної системи був створений найпростіший генератор, що дозволяє отримувати в імпульсі до 100 кВт ВЧ потужності при середньому значенні ВЧ потужності не більше 10 кВт, в основу якого була покладена схема генератора з ударним контуром [42].

Для нанесення багат шарових наноструктурованих покриттів був розроблений генератор імпульсної напруги з регульованою амплітудою імпульсів, їх тривалістю і частотою проходження, а також електронна система управління, що забезпечує осадження багат шарових покриттів з регульованими періодами шарів. Схема модернізованої установки наведена на рис. 6.12.

Іонно-променеве розпорощення фактично являє собою значно вдосконалений варіант методів катодного і магнетронного розпилення. Головна відмінність методу в тому, що іони інертного газу подаються до матеріалу, що розпорощується (мішені) з окремо розташованого незалежного іонного джерела у вигляді концентрованого потоку з енергією 1 – 10 кеВ [43 – 45] (рис. 6.13).

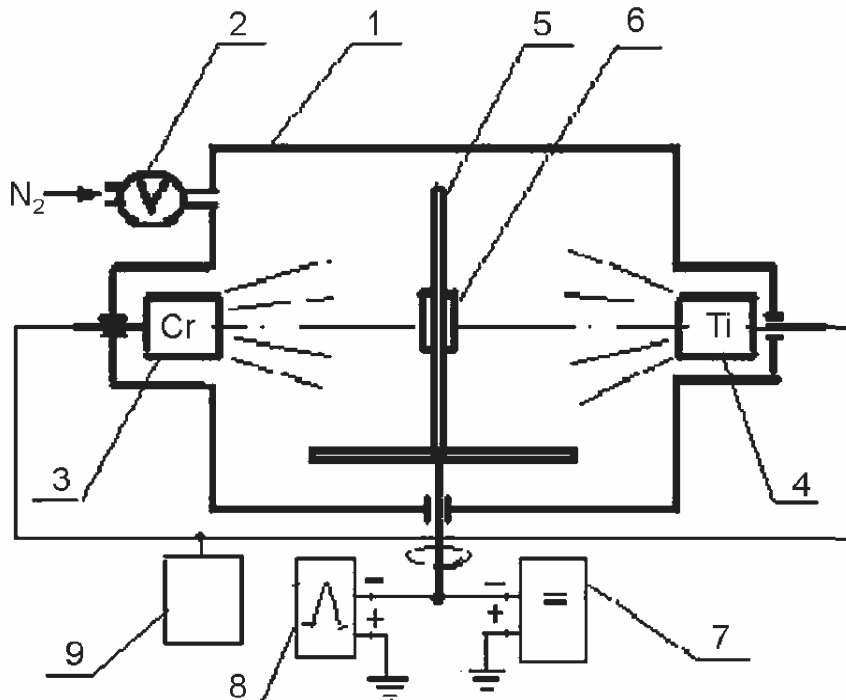


Рис. 6.12. Схема установки для нанесення багат шарових двофазних наноструктурних покриттів TiN – CrN. 1 – вакуумна камера; 2 – система автоматичної підтримки тиску азоту; 3 – випарник хрому; 4 – випарник титану; 5 – утримувач підкладинки; 6 – підкладинка; 7 – джерело постійної напруги; 8 – генератор імпульсів; 9 – програмуючий пристрій [40]

Процес здійснюється у вакуумі $10^{-3} - 10^{-2}$ Па. Оскільки утворення іонного променя не пов'язано з розпиленням матеріалом, то можлива реалізація розпилення як металевих, так і діелектричних матеріалів (при використанні пристрою, компенсуючого накопичення позитивного потенціалу на поверхні мішені). Розпорошений іонами матеріал мішені може також іонізуватися і додатково прискорюватися при спрямуванні до підкладки додаткового потенціалу зсуву. Концентрація плазми розряду всередині джерела іонів дозволяє уникнути сильного розігріву матеріалу підкладки. Недоліком методу іонно-променевого розпилення є складність точного дотримання хімічного складу покриття, яке формується. Це пов'язано з тим, що при зіткненні іонів з поверхнею мішені, в ній протікає цілий комплекс складних процесів (у т. ч. переважно розпорошення, перемішування, радіаційно-стимульовані дифузія і сегрегація, адсорбція Гіббса), які можуть змінювати хімічний склад верхнього шару мішені і напиленого матеріалу. Метод іонно-променевого розпилення знайшов застосування, зокрема, для отримання багат шарових шаруватих структур для наноелектроніки з товщиною шарів 1 – 10 нм.

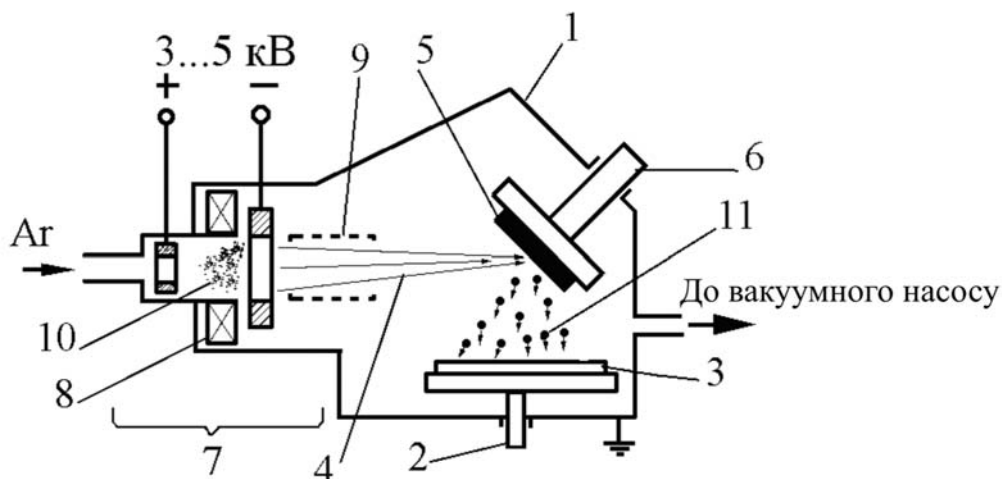


Рис. 6.13. Схема іонно-променевого розпилення: 1 – вакуумна камера; 2 – тримач підкладки; 3 – підкладка, 4 – потік іонів; 5 – матеріал, що розпорошується; 6 – утримувач мішені; 7 – іонно-променеве джерело; 8 – магнітна система концентрації плазми тліючого розряду; 9 – пристрій фокусування іонного променя; 10 – зона концентрації плазми тліючого розряду; 11 – потік частинок, що осідають на підкладку

Іонна імплантація. Метод заснований на впровадженні іонів високих енергій у поверхню матеріалу [46]. Процес здійснюється у вакуумі порядку $10^{-4} - 10^{-3}$ Па за допомогою іонно-променевих прискорювачів (імплантерів). Ці установки (рис. 6.14) включають один або кілька іонних джерел, в яких відбувається перетворення матеріалу в іонізований стан плазми.

Імплантовані іони можуть створюватися електродуговим методом, методами термічного випаровування (у тому числі лазерного випаровування), суміщеними з тліючим розрядом і т. п. Утворені іони надходять у систему аналізу та сепарації, де від основного пучка відділяються іони небажаних домішок. Після сепарації пучок іонів за допомогою фокусуючих лінз концентрується у промінь, який потрапляє в прискорювач, де іони розганяються до високих енергій в електричному полі. Для подальшої стабілізації іонного променя і здійснення його сканування служить система електричних лінз, що відхиляють. Основними параметрами технологічного процесу іонного впровадження є енергія прискорених іонів E_0 і доза опромінення D .

Потрапляючи на матеріал, що модифікується, іони впроваджуються в нього на глибину 5 – 500 нм залежно від їх енергії. Умовно виділяють низькоенергетичну іонну імплантацію з енергією іонів 2 – 10 кеВ і високоенергетичну імплантацію з енергією іонів 10 – 400 кеВ. Залежно від конструкції імплантерів, діаметр плями іонного променя на поверхні оброблюваного матеріалу може становити від 10 до 200 мкм, а значення середнього іонного струму – 1 – 20 мА. Величина дози іонного опромінення зазвичай становить 10^{14} – 10^{18} см⁻². При взаємодії бомбардуючих іонів з поверхневими шарами модифікованого матеріалу протікає цілий комплекс складних фізичних процесів. Крім власне імплантації (проникнення) іонів у поверхню матеріалу, протікають також такі процеси, як: розпилення поверхні, розвиток каскадів зіткнень, каскадне (балістичне) переміщення атомів матеріалу в поверхневому шарі, радіаційно-стимульована дифузія, утворення метастабільних фаз, радіаційно-стимульована сегрегація (перерозподіл атомів матеріалу в поверхневому шарі), переважне розпорошення, адсорбція Гіббса (змінювання складу поверхні за рахунок зменшення вільної енергії), розігрів та інше. Співвідношення між цими процесами залежить від типу імпантованих іонів на матеріал, що модифікується, і технологічного режиму обробки.

Основними перевагами іонної імплантації як методу створення модифікованих поверхневих наночарів є [46]: можливість отримувати практично будь-які поєднання матеріалів у поверхневому наночарі, незалежність від меж розчинності компонентів у твердій фазі (тобто можливо отримувати такі сплави, які неможливі в звичайних умовах через термодинамічні обмеження), низькі температури модифікованого матеріалу і відсутність помітного змінювання розмірів, структури і властивостей основного матеріалу. Відсутність явного кордону розділу і проблеми адгезії, контрольованість глибини обробки, хороша відтворюваність і стабільність процесу, висока чистота процесу у вакуумі, можливість за рахунок високоточного сканування іонного променя по оброблюваній поверхні створювати складні поверхневі наноструктури,

можливість одночасної або послідовної імплантації іонів різних матеріалів.

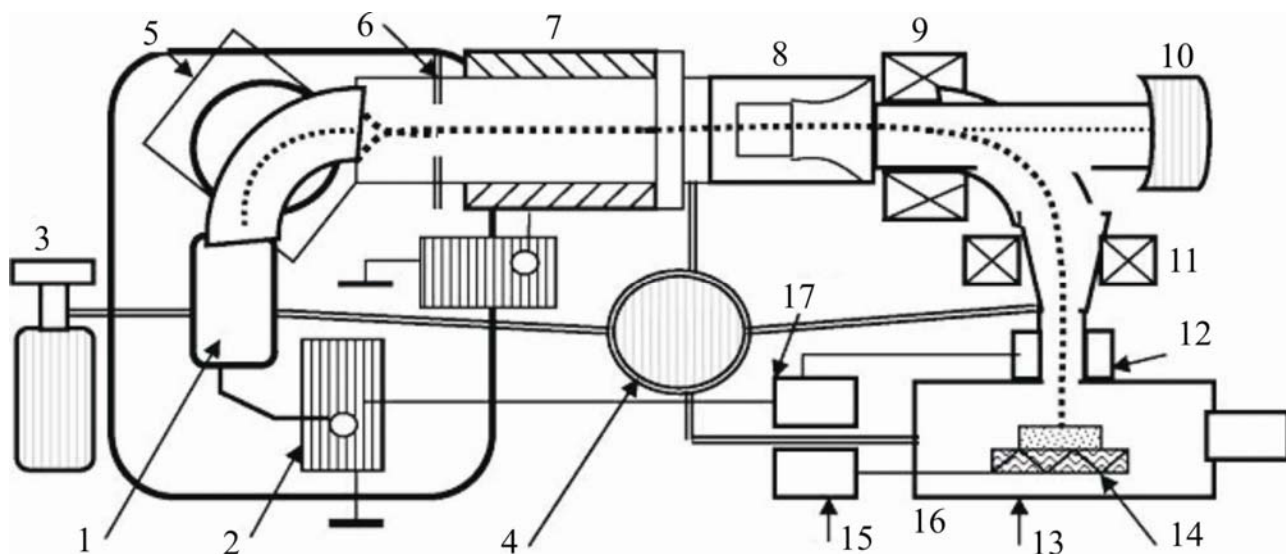


Рис. 6.14. Установа іонної імплантації: 1 – іонне джерело; 2 – блок живлення іонного джерела; 3 – система подачі газу в об’єм джерела; 4 – система диференціального вакуумного відкачування; 5 – магнітний аналізатор – сепаратор іонного пучка; 6 – апертура, що формує іонний пучок; 7 – прискорювальні секції і блок високовольтних джерел; 8 – електромагнітні лінзи; 9 – пристрій фільтрації і відхилення пучка; 10 – камера для поглинання атомних частинок і домішкових іонів; 11 – пристрій сканування (пластини, що відхиляють пучок за координатами X і Y); 12 – циліндр Фарадея для вимірювань параметрів пучка; 13 – приймальна камера мішеней; 14 – утримувач мішеней з нагрівачем; 15 – пристрій нагрівання та контролю температури мішеней; 16 – шлюзовий вакуумний пристрій з касетним механізмом перезавантаження приймальної камери; 17 – пристрій контролю параметрів іонного пучка [46]

До недоліків методу належать: можливість обробки поверхонь матеріалів тільки в зоні прямої дії іонного променя, мала глибина проникнення іонів у матеріал (особливо при низьких енергіях), протікання процесів розпилення поверхні, висока вартість і складність устаткування й обробки, складність, недостатня вивченість і трудність контролювання всього комплексу процесів, що протікають при іонній імплантації.

Лазерні методи. Наноструктурний стан у даних методах досягається в тонких поверхневих шарах металевих матеріалів або виробів, отриманих традиційними технологіями, шляхом взаємодії речовини з лазерним випромінюванням високої щільності [47, 48]. Використовується імпульсне лазерне випромінювання зі щільністю енергії $10^3 - 10^{10}$ Вт/см² і часового імпульсу $10^{-2} - 10^{-9}$ с. У ряді випадків застосовується і безперервне випромінювання CO₂ лазерів зі щільністю енергії $10^5 - 10^7$ Вт/см² зі швидкостями сканування променя, що забезпечують час взаємодії

матеріалу з випромінюванням $10^{-3} - 10^{-8}$ с. Під дією лазерного опромінення поверхневий шар матеріалу товщиною 0,1 – 100 мкм дуже швидко розплавляється і потім твердне зі швидкостями охолодження $10^4 - 10^8$ К/с. При цьому основна маса металевого матеріалу внаслідок короткочасності термічного впливу не нагрівається і забезпечує високі швидкості тепловідведення. Високі швидкості охолодження дозволяють досягати отримання нанокристалічної або навіть аморфної структури. В останньому випадку нанокристалічний стан отримують за допомогою проведення додаткової контрольованої кристалізації при термообробці. Лазерне легування або лазерна імплантація пов'язана з додатковим введенням в оплавлений поверхневий шар легуючих речовин. Таке введення може проводитися як за рахунок попереднього нанесення тонкої плівки легуючої речовини на поверхню обробленого матеріалу, так і за рахунок інжекції частинок порошку (у тому числі наночастинок) у струмені газу в зону впливу лазерного випромінювання. При цьому легування може мати таку мету: а – створення на поверхні модифікованого шару з хімічним складом і, отже, властивостями, відмінними від основного металу; б – полегшення формування наноструктурного або аморфного стану при затвердінні оплавленого поверхневого шару.

Молекулярно-пучкова епітаксія. Молекулярно-пучкова епітаксія (МПЕ) по суті є розвитком до досконалості технології вакуумного напилення тонких плівок [49]. Її відмінність від класичної технології вакуумного напилення пов'язана з вищим рівнем контролю технологічного процесу. У методі МПЕ тонкі монокристалічні шари формуються на нагрітій монокристалічній підкладинці за рахунок реакцій між молекулярними або атомними пучками і поверхнею підкладинки. Висока температура підкладинки сприяє міграції атомів поверхнею, в результаті якої атоми займають певні положення. Цим визначається орієнтоване зростання кристала формованої плівки на монокристалічній підкладинці. Успіх процесу епітаксії залежить від співвідношення між параметрами решітки плівки і підкладинки, правильно обраних співвідношень між інтенсивностями падаючих пучків і температури підкладинки. Коли монокристалічна плівка росте на підкладинці, що відрізняється від матеріалу плівки, і не вступає з нею в хімічну взаємодію, то такий процес називається *гетероепітаксією*. Коли підкладинка і плівка за хімічним складом не відрізняються або незначно відрізняються одна від іншої, то процес називається *гомоепітаксією* або *автоепітаксією*. Орієнтоване нарощування шарів плівки, яка вступає в хімічну взаємодію з речовиною підкладинки, називають *хемоепітаксією*. Границя розділення між плівкою і підкладинкою має ту ж кристалічну структуру, що і підкладинка, але відрізняється за складом, як від матеріалу плівки, так і матеріалу підкладинки. Порівняно з іншими технологіями, що

застосовуються для вирощування тонких плівок і багатошарових структур, МПЕ характеризується, перш за все, малою швидкістю і відносно низькою температурою зростання. До переваг цього методу слід віднести можливість різкого переривання і наступного поновлення надходження на поверхню підкладки молекулярних пучків різних матеріалів, що найбільш важливо для формування багатошарових структур із різкими межами між шарами. Отриманню епітаксійних структур сприяє і можливість аналізу структури, складу і морфології зростаючих шарів у процесі їх формування методом дифракції відбитих швидких електронів (ДВШЕ) та електронної оже-спектроскопії (ЕОС).

Система молекулярно-пучкової епітаксії представлена на рис. 6.15. Випаровування матеріалів у надвисокому вакуумі на підкладку, закріплену на маніпуляторі з нагрівальним пристроєм, здійснюється за допомогою ефузійних осередків (ефузія – повільне витікання газів через малі отвори). Ефузійний осередок являє собою циліндричний резервуар, виконаний з піролітичного нітриду бору або високочистого графіту. Поверх тигля розташовуються: нагрівальна спіраль з танталового дроту і тепловий екран, виготовлений зазвичай із танталової фольги. Ефузійні осередки можуть працювати в області температур до 1400 °С і витримувати короткочасне нагрівання до 1600 °С. Для випаровування тугоплавких матеріалів, які використовуються в технології магнітних тонких плівок і багатошарових структур, нагрівання для випаровування здійснюється електронним бомбардуванням.

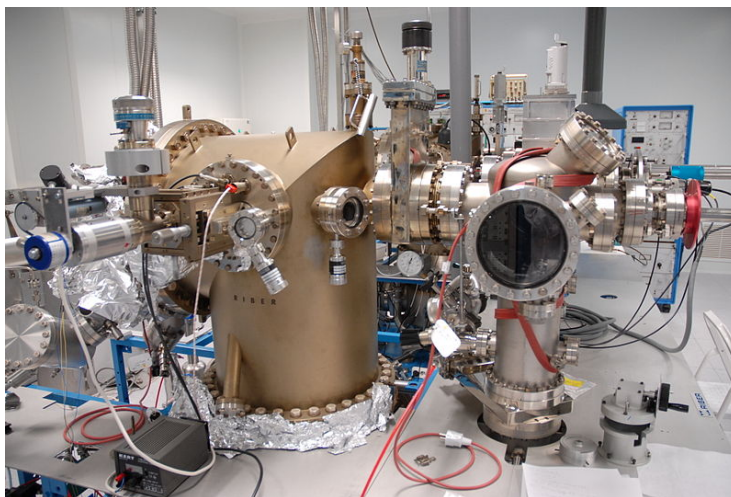


Рис. 6.15. Система молекулярно-пучкової епітаксії. Видно камеру, в якій здійснюється зростання плівки (ліворуч) і камеру завантаження зразків (праворуч), розділені заслінкою – шибером [Система LAAS – CNRS технологічного факультету університету в Тулузі, Франція, фото G. Paumier]

Температура випаровуваної речовини контролюється вольфрам-ренієвої термопарою, притиснутою до тиглю. Випарник кріпиться на окремому

фланці, на якому є електричні утворення для живлення нагрівача і термопари. Як правило, в одній ростовій камері розташовується кілька випарників, у кожному з яких розміщено основні компоненти плівок і матеріали легуючих домішок.

Ростові камери сучасних технологічних комплексів МПЕ обладнані, як правило, квадрупольним мас-спектрометром для аналізу залишкової атмосфери в камері і контролю елементного складу протягом всього технологічного процесу. Для контролю структури і морфології сформованих епітаксійних структур у камері зростання розташовується також дифрактометр відображених швидких електронів. Дифрактометр складається з електронної гармати, яка формує добре сфокусований електронний пучок з енергією 10 – 40 кеВ. Електронний промінь падає на підкладинку під дуже невеликим кутом до її площини, розсіяні електронні хвилі дають дифракційну картину на люмінесцентному екрані.

6.4.2. Методи хімічного осадження з парової фази (CVD)

В основу методів CVD покладено осадження плівок на поверхню нагрітих деталей із з'єднань металів, що знаходяться в газоподібному стані [50, 51]. Осадження, як правило, здійснюється у спеціальній камері при зниженому тиску за допомогою використання хімічних реакцій відновлення, піролізу. У ряді випадків можуть використовуватися реакції взаємодії основного газоподібного реагенту з додатковим. Частіше за все такими з'єднаннями є карбоніли, галогени, металоорганічні з'єднання. Наприклад, галогеніди металів відновлюються воднем до металу з утворенням сполуки галогенів з воднем, а карбоніли за допомогою реакції піролізу розкладають на метал і окис вуглецю. Оптимальне протікання хімічних реакцій відбувається найчастіше при температурах 500 – 1500 °С. Тому оброблювані деталі нагрівають до цих температур, що забезпечує локалізацію хімічної реакції на поверхні деталей, а також оптимальне протікання процесу, високі властивості покриття і достатню адгезію. Утворення покриття відбувається шляхом послідовного нашарування матеріалу, який осаджується. Високі температури процесу можуть також активізувати процеси твердофазної або газофазної дифузії елементів між покриттям і підкладкою. Метод забезпечує отримання покриттів товщиною 1 – 20 мкм зі швидкістю 0,01 – 0,1 мкм/хв. Метод можна використовувати для нанесення покриття на внутрішні поверхні трубок і отворів. Крім металевих плівок можна отримувати також плівки з бору, боридів, вуглецю, карбідів, нітридів, оксидів, кремнію і силіцидів. На рис. 6.16 наведена схема установки нанесення покриттів методом CVD.

Основним недоліком методів CVD є необхідність нагрівання деталей до високих температур. З одного боку це чинить негативний вплив на

механічні властивості і структуру підкладки, з іншого боку – викликає додаткові проблеми у разі необхідності отримання наноструктурного стану самого покриття.

Осадження з використанням плазми тліючого розряду. У камері при зниженому тиску здійснюються процеси за схемою описаних вище методів катодного і магнетронного розпилення або іонного плакирування. Існують два різновиди розглянутого методу.

При реактивному розпиленні матеріал мішені у вигляді іонів взаємодіє у плазмі тліючого розряду з іонами активного газового середовища. На поверхню оброблюваних деталей осідає покриття у вигляді з'єднання. Типовим прикладом може бути одержання покриття з нітриду титану, коли у плазмі тліючого розряду відбувається взаємодія іонів титану та азоту.

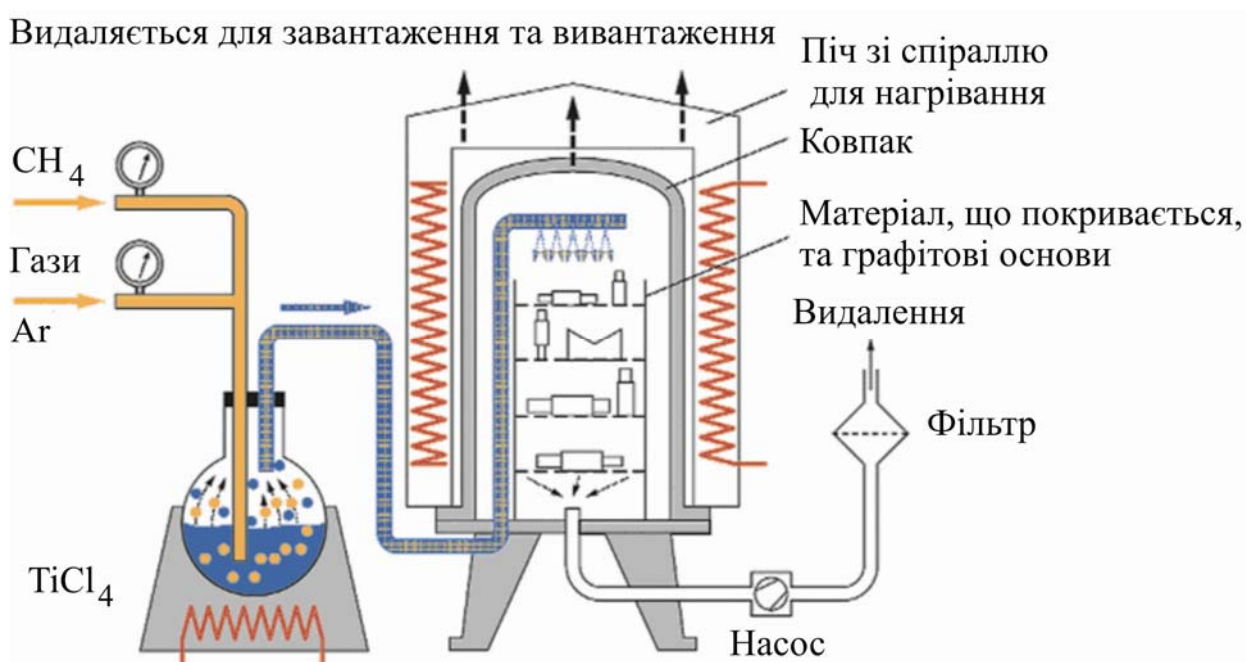


Рис. 6.16. Схема установки нанесення покриттів методом CVD [51]

Другий різновид часто носить назву «іонно-активоване хімічне осадження з парової фази». У цьому випадку використовуються аналогічні методу CVD хімічні реакції, але через активацію плазмою тліючого розряду, при цьому необхідні для їх перебігу температури знижуються до 200 – 300 °С.

Такий підхід дозволяє подолати основний зазначений вище недолік CVD методу. Однак при цьому практично неможливо одержувати покриття з дуже високою чистотою хімічного складу, що пов'язано з недостатньою десорбцією при низькій температурі підкладки. У покриття, що формується, можуть проникати домішки реакційних газів.

Одним із різновидів методу хімічного осадження, що дозволяє отримувати плівки товщиною від 1 нм, є метод атомного пошарового осадження (АПО) [52].

Технологія атомного пошарового осадження використовує принцип молекулярного складання матеріалів з газової фази. Процес нанесення плівки розміром 1 Å складається з декількох кроків – газофазних реакцій, що протікають імпульсно за дуже короткий проміжок часу. Температура в процесі осадження 200 – 400 °С.

Метод АПО дозволяє отримувати плівки товщиною від 1 нм (і навіть 1 Å) і до декількох мкм. Типові товщини плівок знаходяться в діапазоні 10 – 100 нм. Метод дозволяє отримувати нітридні, оксидні, металеві, напівпровідникові плівки, наноламінати, які мають аморфну або кристалічну структуру залежно від температури осадження.

До переваг методу належить можливість осадження плівок контрольованої товщини (точність становить один атомний шар). Рівномірність покриття великих площ (відхилення від рівномірності $\leq 0,25\%$), рівномірне осадження на поверхні складної форми, об'ємних і пористих матеріалів. Отримані плівки характеризуються низьким рівнем дефектів і внутрішніх механічних напруг, відсутністю мікропор.

Основною перевагою методу є рівномірність за товщиною нанесення плівок на складну поверхню, що неможливо досягти іншими поширеними методами CVD і PVD.

6.5. Методи отримання фулеренів і нанотрубок

Як вже зазначалося раніше, перші штучно синтезовані фулерени були отримані при лазерному випаровуванні (у наукових публікаціях часто використовується термін «лазерна абляція») графітової мішені в атмосфері гелію. У лекції, прочитаній при врученні Нобелівської премії за відкриття фулеренів, один з її лауреатів Р. Смоллі стосовно синтезу фулеренів зазначав: «ми розуміємо тепер, що для утворення багатьох мільярдів цих об'єктів з такими дивними властивостями симетрії необхідно лише отримати пар з атомів вуглецю і дати йому сконденсуватися в атмосфері гелію» [22]. Тому основна ідея найбільш поширених зараз методів синтезу фулеренів полягає в отриманні будь-яким способом вільних атомів вуглецю або невеликих кластерів з них і подальшої їх конденсації при відповідних умовах, які повинні сприяти утворенню молекул фулеренів. Розглянемо і дамо коротку характеристику існуючих зараз різних методів отримання фулеренів. Під отриманням фулеренів мається на увазі весь технологічний ланцюжок – синтез, виділення і розділення за молекулярною масою. Але спочатку коротко зупинимося на початковому етапі історії розвитку цих методів.

Випаровування графіту при дії на нього променю імпульсного лазера, як це було зроблено першовідкривачами фулеренів, не давало можливості отримувати фулерени в макроскопічній кількості, тому що при кожному імпульсі лазера з графітової мішені випаровувалася лише незначна кількість вуглецю. Фулерени в продуктах конденсації вуглецевого пару були присутні лише в дуже незначній кількості і їх наявність фіксувалося мас-спектрометричним методом. Тому дослідники почали шукати більш ефективні методи випаровування твердого вуглецю і, звичайно, звернули увагу на традиційні методи – випаровування при резистивному нагріванні (нагрівання за рахунок виділення джоулевого тепла) і в дуговому розряді. Саме шляхом резистивного розігрівання у розрідженій гелієвій атмосфері притиснутих один до одного за допомогою пружини графітових стрижнів В. Кретчмер з колегами у перших своїх експериментах випаровували вуглець. Схематично устрій їх установки показано на рис. 6.17 [26].

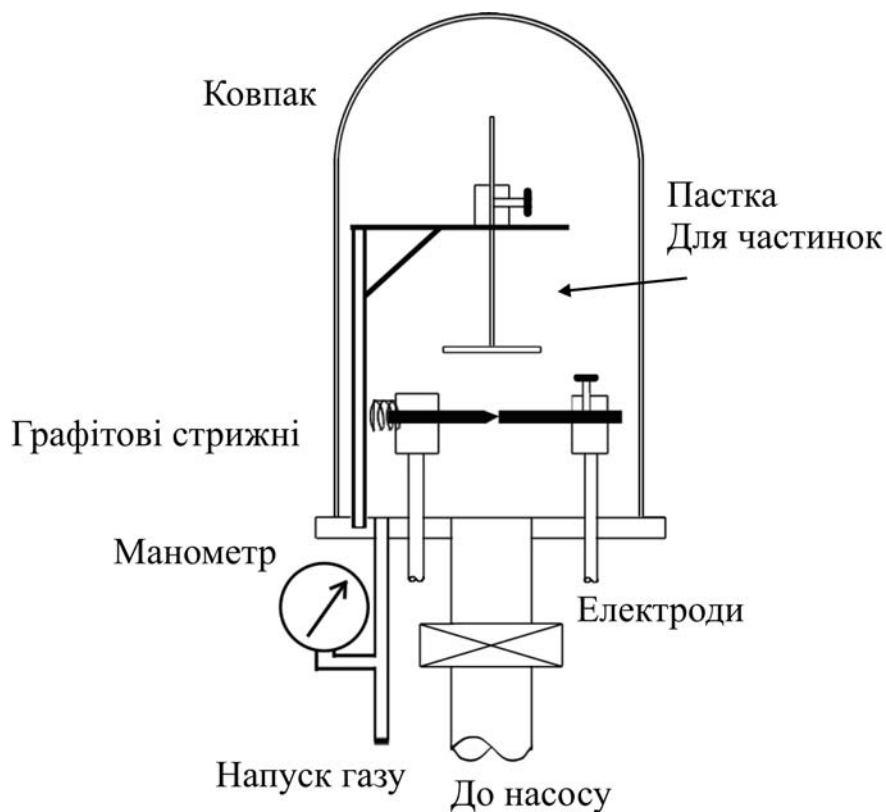


Рис. 6.17. Схема установки Кретчмера

Вуглецева пара конденсувалася на оптично прозорій підкладинці і на ній утворювався наліт сажі, в якому методами спектроскопії були виявлені фулерени [51]. Дещо пізніше їм вдалося виділити фулерени з такої сажі шляхом їх екстракції бензолом [25]. Такий метод отримання фулеренів (випаровування графітових електродів з подальшою конденсацією сажі та екстракцією з неї фулеренів) зараз в літературі часто

називають «метод Кретчмера». Слід зазначити, що в зоні контакту двох притиснутих один до одного електродів може виділятися як джоулева теплота за рахунок протікання струму через контакт (у разі задовільного електричного контакту між електродами), так і теплота дугового розряду, який може виникнути у випадку слабого притиснення електродів і великого контактного опору між ними. Тому крім резистивного випаровування графіту В. Кретчмер з колегами для отримання фулеренової сажі використовували також контактний і безконтактний дуговий розряд між графітовими електродами [52]. Фулерени були абсолютно новим і дуже цікавим об'єктом досліджень. Тому після розробки методу їх отримання в макроскопічних кількостях почався так званий «фулереновий бум», оскільки в багатьох лабораторіях вчені вже могли їх одержувати і досліджувати.

Синтез фулеренів у дуговому розряді (дуговий синтез, ARC synthesis), який є одним з великого сімейства плазмових методів, незважаючи на розробку вже і низки інших методів синтезу, як і раніше, залишається зараз одним з найпопулярніших і часто застосовуваних. Це обумовлено його відносною простотою і високою продуктивністю. У процесі дослідження дугового методу синтезу фулеренів дослідники дійшли висновку про перевагу безконтактного методу отримання дуги. У такому випадку електроди не контактують один з одним, а перебувають на деякій відстані, а дуга стабільно горить в проміжку між ними. Безпосередній контакт між електродами необхідно створити лише на початку процесу з метою запалювання дуги. Далі електроди розводяться на певну відстань, яку, з метою забезпечення стабільного горіння дуги, слід підтримувати сталою. Для цього в дугових установках передбачається пристрій переміщення одного з електродів. Конструктивно дугові установки можуть виконуватися по-різному – з вертикальним або горизонтальним розташуванням електродів, з використанням двох і більше електродів різних розмірів і форми, з обдуванням або без обдування зони дуги буферним газом, з наявністю різного набору пристроїв контролю та автоматизації процесу та інше. Одна з типових схем дугових установок для синтезу фулеренів наведена на рис. 6.18 [53].

Коли дуга живиться постійним струмом, випаровується в основному анодний електрод. Вуглецевий пар виноситься з зони горіння дуги і потім конденсується на поверхні спеціальної камери, яка охолоджується, та інших поверхнях підковпачного пристрою. Якщо в зоні дуги спеціально не забезпечується потік буферного газу, то винесення пари відбувається тільки за рахунок конвективних потоків. У такому випадку значна частина вуглецевого пару конденсується на катоді, утворюючи наріст, – т. зв. катодний депозит. На рис. 6.19 наведені знімки катодних депозитів на катодах різних діаметрів – відповідних діаметру використаного аноду (6 мм, рис. 6.19а) і значно більших за нього (50 мм, рис. 6.19б). Він являє

собою структуру з твердою зовнішньою оболонкою, всередині якої знаходиться м'який вуглецевий матеріал. Значну частину оболонки і внутрішньої частини катодного депозиту складають вуглецеві нанотрубки та інші вуглецеві наноструктури – конуси, цибулини, частинки нанографіту і т. п.

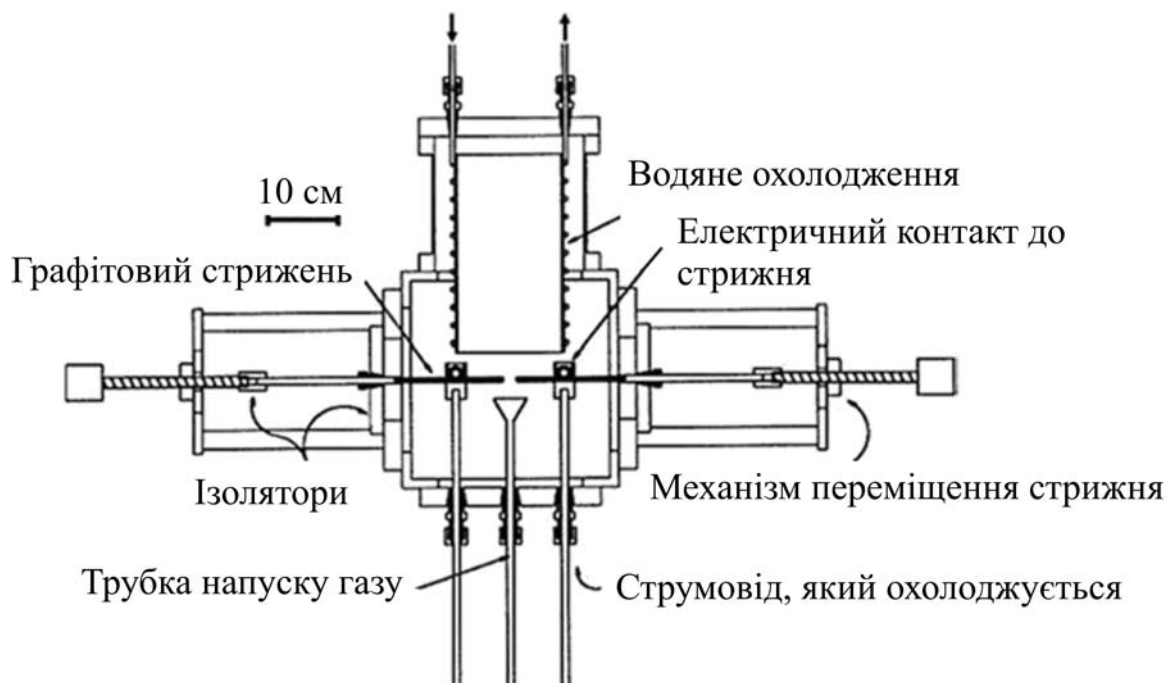


Рис. 6.18. Одна з типових схем дугових установок синтезу фулеренів

Аналіз численних публікацій показує, що вміст фулеренів у продуктах дугового синтезу може коливатися в дуже великому діапазоні – від часток до декількох десятків відсотків. Суміш фулеренів, які містяться в сажі, складається в основному з C₆₀ (близько 90 %) і C₇₀ (близько 10 %), а вміст вищих фулеренів дуже незначний. Швидкість утворення фулеренів у дуговому процесі, а значить і їх кількісний вихід, залежать від багатьох факторів, зокрема, таких як: виду буферного газу та його тиску, електричних характеристик дуги і характеру її прив'язки до аноду, температури плазми і концентрації електронів в ній, умов виносу вуглецевого пару із зони дуги і його подальшого охолодження [54] і т. п.

Вважається, що буферний газ при дуговому синтезі фулеренів необхідний для гасіння енергії атомів вуглецю і зростаючого вуглецевого кластеру. Це необхідна умова для синтезу фулеренів, оскільки атоми вуглецю в дузі мають високу енергію, що перешкоджає утворенню стабільних кластерів. Найбільш придатним буферним газом є гелій, тому що його атоми легкі і володіють при цьому високою ефективністю гасіння коливань збуджених молекул. При використанні аргону або інших інертних газів (криптон, ксенон та інші) вихід фулеренів є більш низьким.

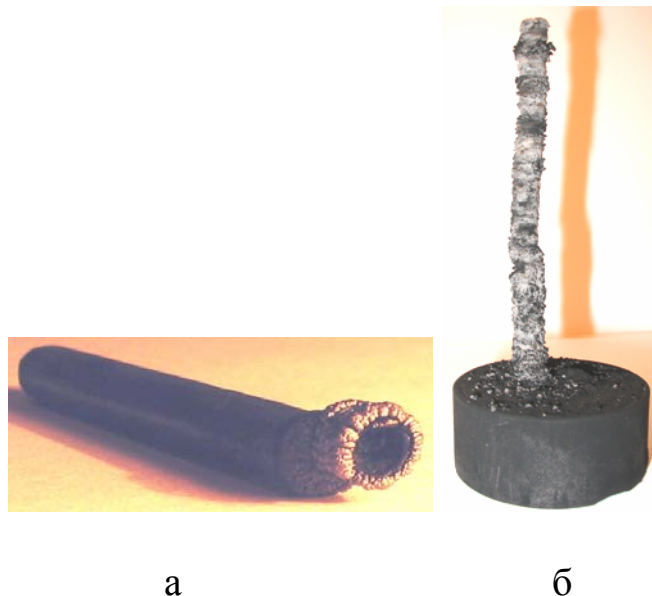


Рис. 6.19. Катодний депозит на катодах різних діаметрів: 6 мм (а) і 50 мм (б). Діаметр аноду, який використовувався в дуговому процесі – 6 мм. Синтезовані в Науковому фізико-технологічному центрі МОН та НАН України (Кропотов О. Ю., Удовицький В. Г.)

Дуговий метод є найбільш придатним також і для синтезу ендометалофулеренів, тобто молекул фулеренів, що містять всередині атоми різних металів. З цією метою необхідно в вуглецеву дугу додати невелику кількість парів необхідного металу. Робиться це шляхом використання композитного електрода, який випаровується в дузі (аноду). Такий електрод виготовляють або пресуванням порошку графіту з необхідними домішками потрібного металу, або шляхом висвердлювання отвору по осі чистого графітового електрода і наступним заповненням його необхідними добавками (порошками чистих металів або їх оксидів, карбідів і ін.). До теперішнього часу вже розроблено багато різних видозмін дугового синтезу фулеренів. Перерахуємо ті з них, які найбільш часто зустрічаються в літературі:

- 1) синтез з комбінованим живленням дуги постійним і змінним струмом;
- 2) синтез в імпульсній дузі;
- 3) синтез з використанням 3-х фазних дугових плазмотронів;
- 4) синтез у плазмових струменях;
- 5) синтез при атмосферному тиску;
- 6) синтез у рідинних середовищах;

Більш докладно з цими видозмінами можна ознайомитися в огляді [54].

Синтез фулеренів може бути виконаний і з використанням індуктивно-зв'язаної плазми, яку в літературі також часто називають просто індукційною плазмою. Плазма цього типу є безелектродною, тому що вона збуджується і підтримується змінним магнітним полем, яке створюється в камері за допомогою індукційної котушки-індуктора, витки

якої можуть знаходитися поза цієї камери. Тому дана плазма є більш чистою порівняно з плазмою, яка генерується за допомогою електродів, що знаходяться в камері синтезу. Безелектродна генерація плазми дає можливість використання будь-яких, навіть хімічно активних прекурсорів. Вони можуть вводитися в реактор у будь-якому вигляді, наприклад, у вигляді дрібнодисперсних твердих частинок, мікрокрапель рідини, пари або газу. До переваг індукційної плазми порівняно з дуговою плазмою слід віднести також можливість введення в неї великої потужності та отримання більшого обсягу плазми при високій відтворюваності і керованості процесу її генерації. До недоліків установок з індукційною плазмою слід віднести їх більш високу складність і дорожнечу, що стосується, насамперед, потужних генераторів збудження, необхідних для їх роботи. Експлуатація таких установок у разі використання в них високих частот і потужностей також пов'язана з труднощами, пов'язаними з необхідністю надійного забезпечення їх безпеки для людей, а також відсутності генерації радіоперешкод.

Аналіз переваг і недоліків технологій синтезу фулеренів з використанням різних видів плазми привів дослідників до висновку про доцільність розробки установок з гібридною плазмою, тобто плазмою, яка збуджується і підтримується різними способами. У такому випадку намагаються використати такі конструктивно-технологічні рішення, які дозволили б максимально використовувати переваги і звести до мінімуму недоліки кожного способу генерації плазми. Перспективні можливості ефективного синтезу фулеренів дає поєднання дугового й індукційного розрядів. Одна з можливих схем установок синтезу фулеренів з гібридною (дуговою та індуктивною плазмою) наведена на рис. 6.20 [54].

У цій установці вуглецевий пар утворювався при випаровуванні дрібнодисперсних частинок графіту, що вводилися з потоком аргону в дуговий розряд постійного струму. Продукти дуги далі надходили в реактор з індукційним розрядом. Вміст фулеренів в отриманій таким чином сажі досягав 7 %.

При взаємодії лазерного випромінювання з речовиною мішені відбувається перетворення енергії оптичного випромінювання в теплову енергію, що при достатній потужності лазерного променя приводить до випаровування речовини мішені. Цей процес отримав назву лазерна абляція. Лазерна абляція графіту досить широко використовується в технології отримання різних вуглецевих матеріалів. Вперше фулерени були штучно синтезовані, як це розглянуто вище, саме методом лазерної абляції графітової мішені. При лазерній абляції графіту як у вакуумі, так і в середовищі буферних газів, утворюється факел т. зв. лазерної вуглецевої плазми. У процесі розширення та охолодження цього плазмового факела і відбувається утворення молекул фулеренів. Тому синтез фулеренів даним методом відносять до плазмових методів синтезу. Одна з перших

установок для синтезу фулеренів з використанням лазерної абляції графіту була описана в [55]. Схематично її будову показано на рис. 6.21. Основним фактором, що перешкоджав ефективному утворенню фулеренів на даній установці, була велика швидкість охолодження плазмового факелу.

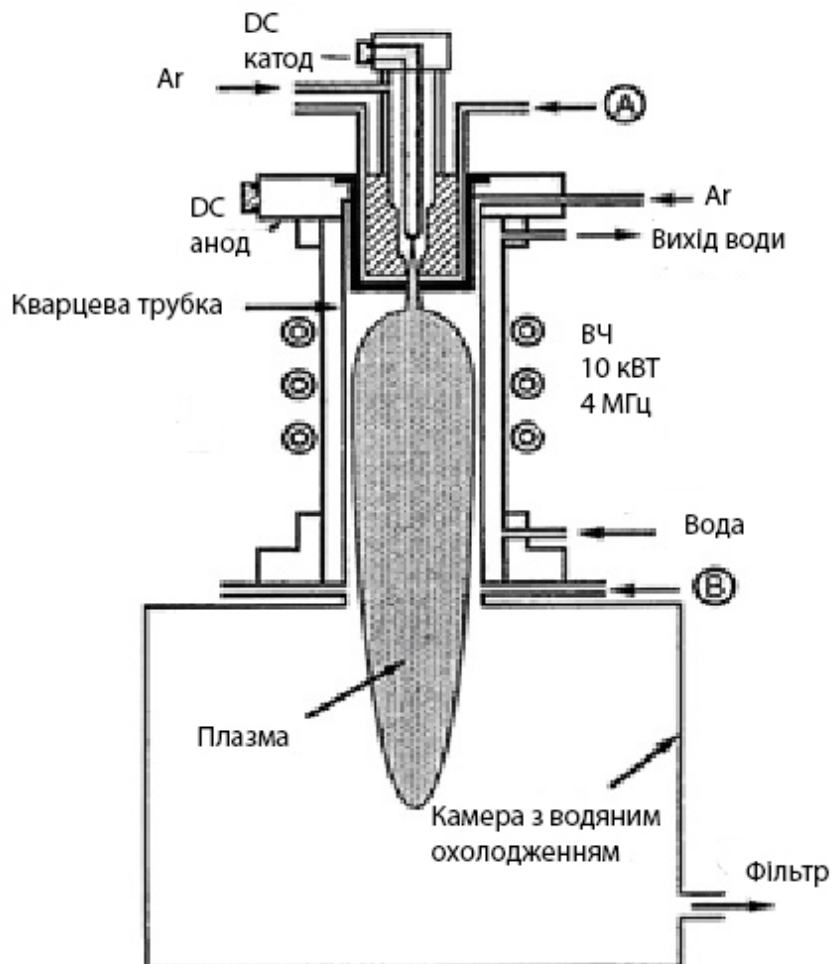


Рис. 6.20. Схема установки синтезу фулеренів з гібридною плазмою – дуговою та індуктивною

Цю трудність автори усунули шляхом поміщення реактора з мішенню в піч, яка забезпечувала зовнішній нагрів реактора до оптимальної для синтезу температури ~ 1200 °С. Отримання фулеренів лазерним методом порівняно з дуговим й іншими плазмовими методами на даний момент вимагає значних витрат енергії. Це є однією з головних причин того, що в даний час лазерний метод синтезу не використовується для великомасштабного промислового синтезу фулеренів, а застосовується в основному з науково-дослідною метою.

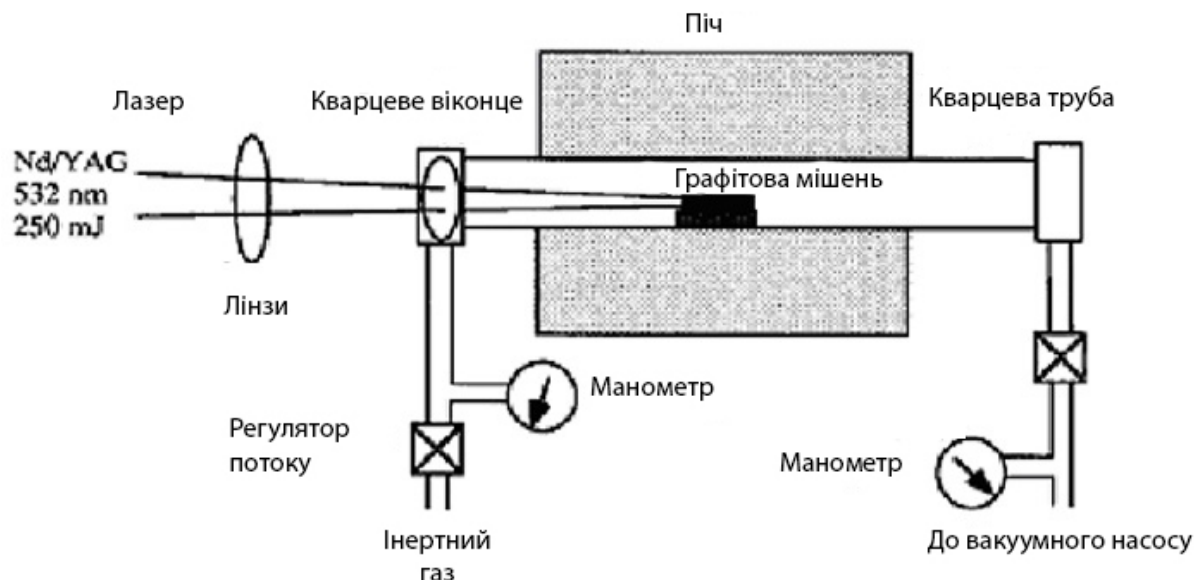


Рис. 6.21. Схема установки синтезу фулеренів методом лазерної абляції графіту

Можливості практичного застосування фулеренів визначаються їх властивостями, а доцільність їх широкого застосування, в першу чергу, залежить від їх вартості. Над вирішенням задачі зниження вартості фулеренів зараз активно працюють багато вчених і інженерів. Значна увага при цьому приділяється пошуку альтернативних методів нагріву вуглецевих матеріалів.

Нагрівання з використанням концентрованого сонячного випромінювання. Використання концентрованого сонячного випромінювання як джерела енергії нагріву різноманітних об'єктів і середовищ давно використовується з різною метою. Перекази, що дійшли з старовини, розказують про те, що під час Другої Пунічної війни Архімед відбив атаки римських кораблів, зумівши підпалити їх за допомогою «палаючого скла». Зробив він це шляхом відображення і фокусування в потрібному місці сонячного випромінювання за допомогою увігнутих дзеркал. Історики сперечаються стосовно правдоподібності цієї події за участю відомого вченого, але те, що сонячну енергію можна використовувати для нагріву різних тіл до високих температур сумнівів не викликає. Як вже зазначалося, відомий хімік А. Лавуазьє, що вніс значний внесок у вивчення вуглецевих матеріалів, ще в другій половині XVIII століття провів досліди зі спалювання різних вуглецевих матеріалів (вугілля, графіту і навіть алмазів) [56].

Для цього він створив спеціальну сонячну піч. Конструктивно вона представляла собою (рис. 6.22) змонтовану на візку систему лінз, яка дозволяла концентрувати сонячне випромінювання в певній точці, куди поміщався реактор з досліджуваним зразком. Досліди А. Лавуазьє зі

спалювання різних вуглецевих матеріалів, на думку деяких науковців, входять до десятки найкрасивіших експериментів в історії науки.



Рис. 6.22. Сонячна піч А. Лавуазьє

Одна з сучасних потужних сонячних печей побудована і використовується з різною науково-технічною метою в горах Східні Піренеї у Франції. Це складна інженерна споруда. У ній система з багатьох дзеркал направляє сонячні промені на велике параболічне дзеркало-відбивач, яке, у свою чергу, концентрує їх у фокусі, в якому розташовано реактор. У ньому є вуглецева мішень у вигляді графітового стрижня, на торець якого спрямовується концентрований сонячний промінь. Стрижень має можливість переміщення таким чином, щоб торець стрижня завжди знаходився у фокусі [57]. Для синтезу фулеренів використовують стрижні з чистого графіту, а для синтезу вуглецевих нанотрубок – з графіту з домішками металів – каталізаторів. При підготовці до роботи реактор відкачується на вакуум. Потім при зниженому тиску в ньому створюють потік інертного газу таким чином, щоб він омивав торець мішені й виносив в задню охолоджену частину реактора пари вуглецю, що утворюються при розігріві сонячним випромінюванням торця мішені. В охолодженій частині реактора пари вуглецю конденсуються й утворюється фулеренова сажа. Даний метод має й істотний недолік, який полягає у високій вартості такої печі і складності її експлуатації, тому що її безперервна робота вимагає також безперервного руху всієї системи дзеркал, точно орієнтованих на Сонце, та узгодженого з його рухом.

Індукційний нагрів. Індукційний нагрів і засновані на ньому індукційні печі вже знайшли широке застосування для вирішення різних технологічних завдань – безконтактної плавки металів, гартування металевих деталей, сушіння матеріалів і т. ін. Здійснюють індукційний

нагрів так. Електропровідна (при синтезі фулерену – графітова) заготовка поміщається в так званий індуктор, який представляє собою один або кілька витків дроту з високою електропровідністю. В індукторі за допомогою спеціального генератора наводяться потужні струми високої частоти. Ці струми створюють навколо індуктора електромагнітне поле. Воно наводить у зразку вихрові струми, які і розігрівають його за рахунок виділення джоулевого тепла.

В Інституті досліджень твердого тіла імені Макса Планка (м. Штутгарт, Німеччина) створена і експлуатується цікава багатофункціональна установка для синтезу фулеренів і вуглецевих нанотрубок з використанням індукційного нагрівання. Її фото наведено на рис. 6.23 [58].



Рис. 6.23. Установка для синтезу фулеренів та вуглецевих нанотрубок з використанням індукційного нагрівання

Як джерело вуглецевої пари в ній використовується графітовий стрижень, укладений в оболонку з нітриду бору. Ця оболонка виконує роль теплового екрану, який призначений для більш ефективного витрачання тепла саме на розігрів графіту. Екран також необхідний для захисту від перегріву кварцевої трубки, в якій змонтовано графітовий електрод з екраном. Типова температура розігріву графіту на даній установці становить 2500 °С. Особливістю даної установки є те, що в ній є і друга індукційна піч для отримання при необхідності парів різних металів та сполук. Такі пари з потоком інертного газу (гелій або аргон) можуть далі змішувати з вуглецевою парою. Це дає можливість проводити на установці синтез ендоедральних фулеренів, каталітичний синтез вуглецевих нанотрубок, а також і інших вуглецевих структур.

Електронно-променевий нагрів. У сучасних вакуумних установках для нанесення плівок досить часто використовуються електронно-променеві випаровувачі. Вони представляють собою емітери електронів (найчастіше такі емітери працюють на основі явища термоелектронної емісії) та електромагнітну фокусуючу систему, яка збирає електрони в промінь, фокусує його і направляє на об'єкт, що випаровується. За допомогою таких випаровувачів можна розігріти матеріал до високих температур, достатніх для випаровування навіть терmostійких металів та інших матеріалів. Синтез фулеренів з використанням електронно-променевого випаровування графіту описаний у [59]. У даній роботі автори відзначили цікаву особливість даного методу синтезу. Як вже зазначалося вище, при використанні дугового та інших методів синтезу в фулереновій суміші фулерени C₆₀ значно переважають над іншими фулеренами. Однак при використанні електронно-променевого випаровування графіту була отримана суміш фулеренів, в якій C₆₀ були лише в незначній кількості, а переважали вищі фулерени – C₇₀, C₇₆, C₇₈ і C₈₄. Ця особливість відкриває можливість виробництва в більших кількостях вищих фулеренів, які є більш рідкісними і дорогими, ніж фулерени C₆₀. Однак у літературі поки ще не описані установки великомасштабного промислового синтезу фулеренів на основі електронно-променевого нагріву.

Синтез при спалюванні вуглеводнів (синтез в полум'ї). Суть методу отримання фулеренів в полум'ї зрозуміла з його назви – за певних умов спалюють різні матеріали, що містять вуглець, і в результаті їх згоряння отримують сажу, яка містить фулерени. Даний метод з самого початку викликав значний інтерес у зв'язку з відносною простотою його практичної реалізації, малою енергоємністю і можливістю масштабування, тобто створення великих установок для промислового виробництва. Встановлено, що на вихід фулеренів істотно впливають такі фактори, як: вид спалюваної вуглецевої сполуки, склад горючої суміші, особливо співвідношення паливо/кисень, температура і тиск у камері згоряння, швидкість горіння та ін. [48, 60].

Як прекурсори для спалювання, що містять вуглець, можуть використовуватися різні газоподібні, рідкі та тверді речовини: бензол, толуол, ксилоли, ацетилен, нафталін, вугілля, біомасу і т. п. Як окислювач при горінні використовується кисень, а як газ-розріджувачі – аргон, гелій, азот, двоокис вуглецю та їх суміші. Особливістю синтезу фулеренів у полум'ї є більш високе, ніж при дуговому синтезі, молярне співвідношення C₇₀/C₆₀ і можливість його варіювання шляхом зміни параметрів процесу. Тому синтез у полум'ї є кращим за інші методи одержання вищих фулеренів. Вміст фулеренів у сажі, за даними різних авторів, сильно відрізняється і може знаходитися в діапазоні від тисячних часток до 20 %. Ще однією особливістю синтезу в полум'ї є утворення в

продуктах згоряння крім сажі та фулеренів також поліциклічних ароматичних вуглеводнів. При відповідних режимах горіння можуть утворюватися також і вуглецеві нанотрубки. Тому даний метод досить часто використовується для виробництва вуглецевих нанотрубок. Досліджується можливість підвищення виходу фулеренів за допомогою різних методів, наприклад, використанням гібридного полум'я типу внутрішня вуглецева полум'яна струмінь в оболонці з полум'я горіння іншої речовини або спалювання в електричному полі і т. д.

Однією з найбільш відомих фірм з виробництва фулеренів та інших вуглецевих наноструктур методом спалювання вуглеводнів є фірма «TDA Research, Inc» (США). На основі розробок та ліцензії даної фірми в Японії побудований і діє завод з виробництва фулеренової сажі методом спалювання вуглеводнів. Потужність даного заводу складає до 40 т/рік з перспективою її істотного збільшення [61].

Синтез з використанням піролізу вуглецевих сполук, CVD синтез.

Під піролізом (від грец. *Pyro* – вогонь і *lysis* – розкладання, розпад) розуміють розкладання або інші перетворення хімічних сполук при нагріванні. Оскільки в основі методу піролітичного синтезу фулеренів лежать перетворення при нагріванні, то він є спорідненим розглянутому вище методу синтезу в полум'ї, в якому також відбуваються перетворення, головним чином, за рахунок нагрівання. Якщо в результаті піролізу утворюються газоподібні сполуки, а потім з них утворюються фулерени, а це найчастіше так і відбувається, то говорять про хімічне осадження з газової фази (англ. – *chemical vapor deposition, CVD*). Унаслідок поширеності та зручності швидкого написання англійська аббревіатура CVD, поряд з аналогічною аббревіатурою PVD (*physical vapor deposition* – фізичне нанесення парів), зараз дуже часто використовується також і в наукових статтях російською та українською мовами, наприклад: CVD синтез, CVD метод, CVD процес і т. п. Виходячи з вищевикладеного, CVD синтез є окремим випадком піролітичного синтезу. Тому стосовно синтезу фулеренів, ці терміни мають дуже близьке змістовне значення і часто використовуються в науково-технічних публікаціях нарівні. Слід зазначити, що каталітичний CVD синтез у різних його варіантах зараз є одним з найбільш поширених методів отримання інших вуглецевих структур – нанотрубок, волокон, алмазних покриттів, сажі і т. п.

Установки для виконання піролізу називають піролізерами. Для нагрівання вуглецевих прекурсорів та проведення піролітичних реакцій у них можуть використовуватися різні способи і конструкції нагрівачів і реакторів. Одним з перших використовувався і зараз також часто використовується нагрів у печах, найчастіше трубчатого типу, з електричними нагрівачами резистивного типу. Досить широкого поширення отримали також сучасні методи нагрівання, які вже розглядалися вище при описі способів сублімації графіту: нагрів і піроліз

у плазмі, нагрів лазерним або мікрохвильовим випромінюванням та інші. У таких випадках говорять про плазмовий піроліз, лазерний піроліз і т. п.

Для піролітичного синтезу фулеренів використовують різні вуглецеві сполуки, наприклад: насичені вуглеводні (метан CH_4 , етан C_2H_6 , пропан C_3H_8 і т. п.), ненасичені вуглеводні (ацетилен C_2H_2 , етилен C_2H_4 , бутадієн C_4H_8 і т. п.), поліциклічні ароматичні вуглеводні (нафталін C_{10}H_8 , флуорантен $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, коранулен $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$, бінафтил $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$ і т. п.), сполуки вуглецю з галогенами (тетрахлорид вуглецю CCl_4 , тетрачлоретилєн C_2Cl_4 і т. п.) [62]. Як газ-носій використовуються гелій, аргон, азот. Для кожного прекурсорю підбирається своя оптимальна температура піролізу, яка може варіюватися в досить широкому діапазоні $\sim 600 - 1200$ °С. Загальний вміст фулеренів у сажі залежить від параметрів процесу і може коливатися також у широкому діапазоні.

Процес термічного розкладання вуглецевих сполук, зокрема – вуглеводнів, є досить складним і складається з багатьох елементарних реакцій, які можуть протікати як одночасно, так і послідовно. При цьому, разом з фулеренами, може утворюватися також велика різноманітність різних вуглецевих і вуглеводневих кластерів і молекул. На даний момент питання, що стосуються механізму синтезу фулеренів будь-яким методом, все ще є не до кінця зрозумілими і дискутуються. Більшість дослідників сходяться в тому, що для кожного конкретного методу синтезу механізм утворення фулеренових молекул може бути різним.

Синтез вуглецевих нанотрубок. Дуговий розряд і лазерне випаровування вуглецевих мішеней зарекомендували себе як успішні методи синтезу нанотрубок у грамових кількостях. Теплове розкладання вуглецевих матеріалів у присутності каталізаторів для отримання ВНТ здається більш відповідним процесом для великомасштабного синтезу.

Вуглецеві нанотрубки можуть рости при різних умовах. Є одна відмінність між двома типами нанотрубок – багатостінні вуглецеві нанотрубки (БСВНТ) ростуть без каталізаторів, тоді як одностінні вуглецеві нанотрубки (ОСВНТ) ростуть лише тоді, коли присутній каталізатор. Але, на відміну від великих каталітично вирощених волокон, де кінці волокна зазвичай декоровані частинками каталізатора, кінці ОСВНТ закриваються без сліду каталізатора. У процесі випаровування і переміщення вуглецевих утворень в середовищі плазми дугового розряду нанотрубки формуються в депозитах, що мають форму прута, які ростуть зі швидкістю приблизно 1 мкм / хв. на поверхні катода. Оптимальними експериментальними умовами для зростання мультистінної нанотрубки є: приблизно 20 В – напруга між електродами, щільність струму – 150 А/см^2 , тиск гелію в камері 500 Торр при постійному міжелектродному проміжку приблизно в 1 мм. Загалом, діаметр анода повинен бути меншим, ніж

катода і обидва електроди повинні ефективно охолоджуватися водою. Температура в міжелектродній області близька до 3500 °С.

Схеми сучасних автоматичних генераторів вуглецевої дуги мають оптоелектронний контроль конфігурації графітового електрода і спектроскопічне обладнання для діагностики плазми. Кращий вихід вуглецевих нанотрубок (ВНТ) і наночастинок у такому процесі, починаючи з випаровування матеріалу аноду, – приблизно 25 ваг. %.

Одностінні нанотрубки були отримані вперше методом дугового розряду при використанні частинок каталізатора поряд з вуглецем, що випаровувався. У цьому випадку просвердлювали отвір у центрі анода і заповнювали його сумішами металевих каталізаторів і порошку графіту (метал становив 1 – 10 ваг. %). Було використано кілька каталізаторів, але більш високий вихід нанотрубок був отриманий для Ni, Co і біметалічних систем, таких як Ni-Y, Co-Ni, Co-Pt. Депозити містять велику кількість зв'язок, що містять 10 – 100 ОСВНТ, поряд з аморфним вуглецем і наночастинками атомів каталізатора. Використання каталізатора Ni-Y (4:1 пропорція) у дуговому розряді забезпечує дуже високий вихід (> 75 %) ОСВНТ. Напівбезперервна процедура синтезу ОСВНТ у водневому дуговому розряді з сумішшю 2,6 ат. % Ni, 0,7 ат. % Fe, 0,7 ат. % Co і 0,75 ат. % FeS дозволяє виробляти більше 1 г нанотрубок на годину.

Інший ефективний спосіб виробництва одностінних нанотрубок ґрунтується на використанні техніки лазерного випаровування (рис. 6.24). Лазерний пучок А вводиться в камеру і фокусується системою дзеркал на графіт-металеву композитну мішень (Б). Інертний газ подається через отвір (В). Продукти збираються на системі мідних дротів всередині кварцової трубки (Г), стикаються з фільтром і пристроєм, що відкачує газ.

Пряме лазерне випаровування композиту перехідного металу – графіту (наприклад, Co-Ni, 1 %; Ni-Y (4,2:1 %; 2:0,5 %)), що становить електродну мішень, у гелієвій або аргоновій атмосфері в грубці, нагрітій приблизно до 1200 °С (або без печі, використовуючи безперервне опромінення 250 Вт CO₂ лазером з довжиною хвилі 10,6 мкм), привело до отримання одностінних нанотрубок з набагато більшим виходом (> 80 %).

Кількість вуглецю, депонованого у вигляді сажі, також мінімізується при використанні двох послідовних лазерних імпульсів: перший для абляції (обтиснення і розігрівання) вуглецево-металевої суміші і другий, щоб зруйнувати великі частинки в абляційній зоні і використовувати їх у зростаючих структурах нанотрубок.

Зображення просвічуючої електронної мікроскопії в'язок ОСВНТ, зроблених методом лазерної абляції з використанням каталізатора Ni: Y (2:0,5 ат.%), наведено на рис. 6.24.

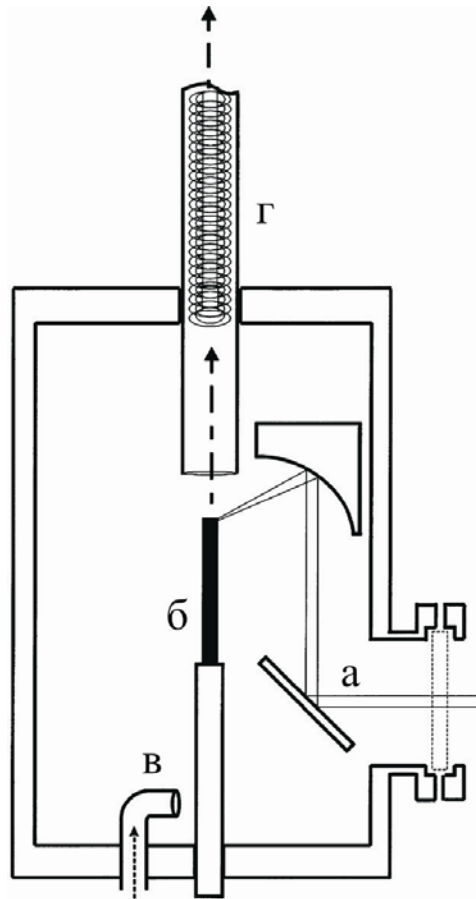


Рис. 6.24. Схема отримання одностінних вуглецевих нанотрубок з використанням лазерної технології [60]

Компоновку індивідуальних ОСВНТ у зв'язки можна спостерігати на рис. 6.25. У методах лазерної абляції і дугового розряду вихід ОСВНТ був високий, коли використовувався каталізатор NiCo, і слідував у такому порядку $NiCo > Ni \sim NiFe \gg Co \sim Fe > Pd \sim Pt$. Низька каталітична здатність Pd і Pt як каталізатора графітизації викликає і низьку каталітичну активність у формуванні ОСВНТ. Висока розчинність Fe в вуглеці, що приводить до низької температури сегрегації частинок Fe в C-Fe розчин, викликає низький вихід ОСВНТ, коли використовувався Fe-каталізатор. Нестійкість кристалічної орієнтації Co на графіті, ймовірно, є тим, що перешкоджає зростанню ОСВНТ через часті змінювання кристалічної орієнтації в умовах каталітичного зростання ОСВНТ. Альтернативно це могло б викликати швидке збільшення частинок Co у суміші C-Co при високих температурах, де ОСВНТ нестабільні. NiCo, Ni і NiF є високоефективними як каталізатори графітизації, мають низьку розчинність у вуглеці і стабільну кристалічну фазу і орієнтацію на графіті. Використання суміші Ni і Y (4 – 6:1) приводить до виходу великої кількості ОСВНТ методом дугового розряду.

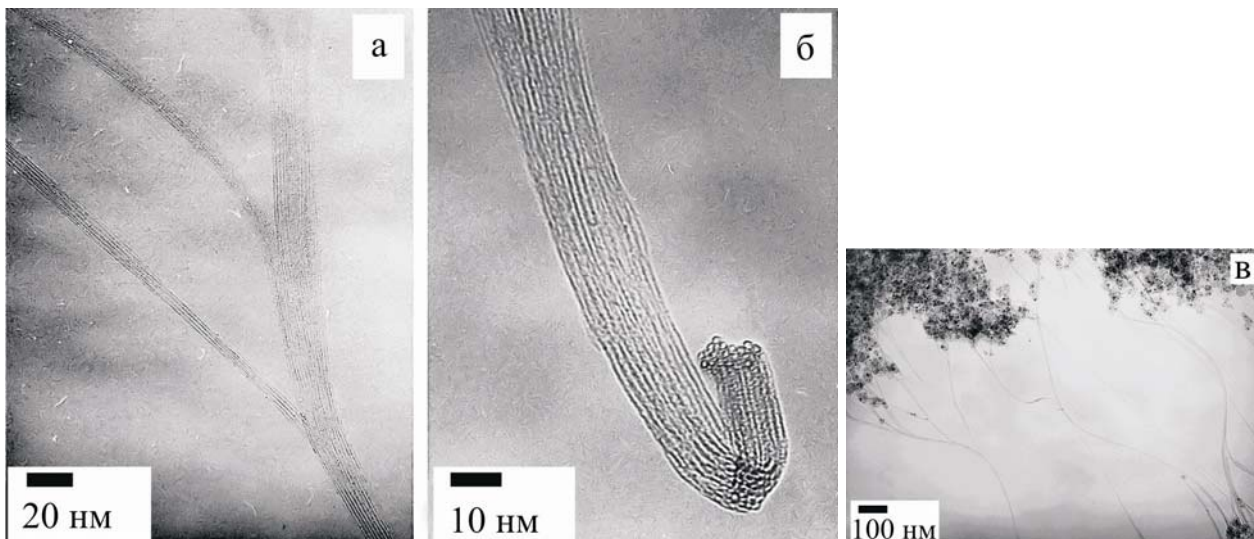


Рис. 6.25. ПЕМ-зображення зв'язок ОСВНТ, отриманих із застосуванням Ni/Y (2:0,5 ат. %) каталізатора: а – формування зв'язок з індивідуальних ОСВНТ; б – перетин такої зв'язки; в – злиття зв'язок у більші [60]

Останнім часом у багатьох публікаціях повідомлялося про виробництво одностінних і багатостінних ВНТ на затравках (рис. 6.26а) каталізатора або з використанням плаваючого каталізатора (рис. 6.26б) методом хімічного розкладання пари (CVD) вуглецево-містких матеріалів. Змінюючи розмір активних частинок на поверхні каталізатора можна варіювати діаметром нанотрубок.

Нанотрубки ростуть від різних каталізаторів, поміщених у підкладинки, в температурному діапазоні 500 – 1200 °С. Отримані шари можуть містити величезну кількість одностінних і мультистінних ВНТ з діаметрами в діапазоні 1,5 – 20 нм. Вони зазвичай організовані у зв'язки розміром менше 100 нм, які можуть бути до декількох мм у довжину. Загальна кількість ОСВНТ у таких 40-нанометрових зв'язках, за оцінками, становить 600 або більше.

Метод плаваючого каталізатора має перевагу більшого виходу, ніж метод, що використовує вкраплений каталізатор, а також забезпечує безперервне виробництво ВНТ. Гексан, ацетилен, СО високого тиску (NiPCO), ксилен найчастіше використовуються як вуглець місткого матеріалу. Каталізатори містять органічні носії, зазвичай фероцен $\text{Fe}(\text{CO})_5$, представлені в газовій фазі, а також є додатковим вуглецевим джерелом.

Прямий синтез довгих зв'язок упорядкованих ОСВНТ методом оптимізованої техніки CCVD виробляється з використанням плаваючого каталізатора у вертикальній печі, де розчин гексану з заданою пропорцією фероцену ($0,018 \text{ г} \times \text{мл}^{-1}$) і тиофена (добавка сірки 0,4 ваг. %) вводився у реактор зі швидкістю $0,5 \text{ мл} \times \text{хв}^{-1}$ після нагрівання реактора до піролізної температури (1150 °С) з воднем як опорним газом, що подається зі швидкістю $250 \text{ мл} \times \text{хв}^{-1}$.

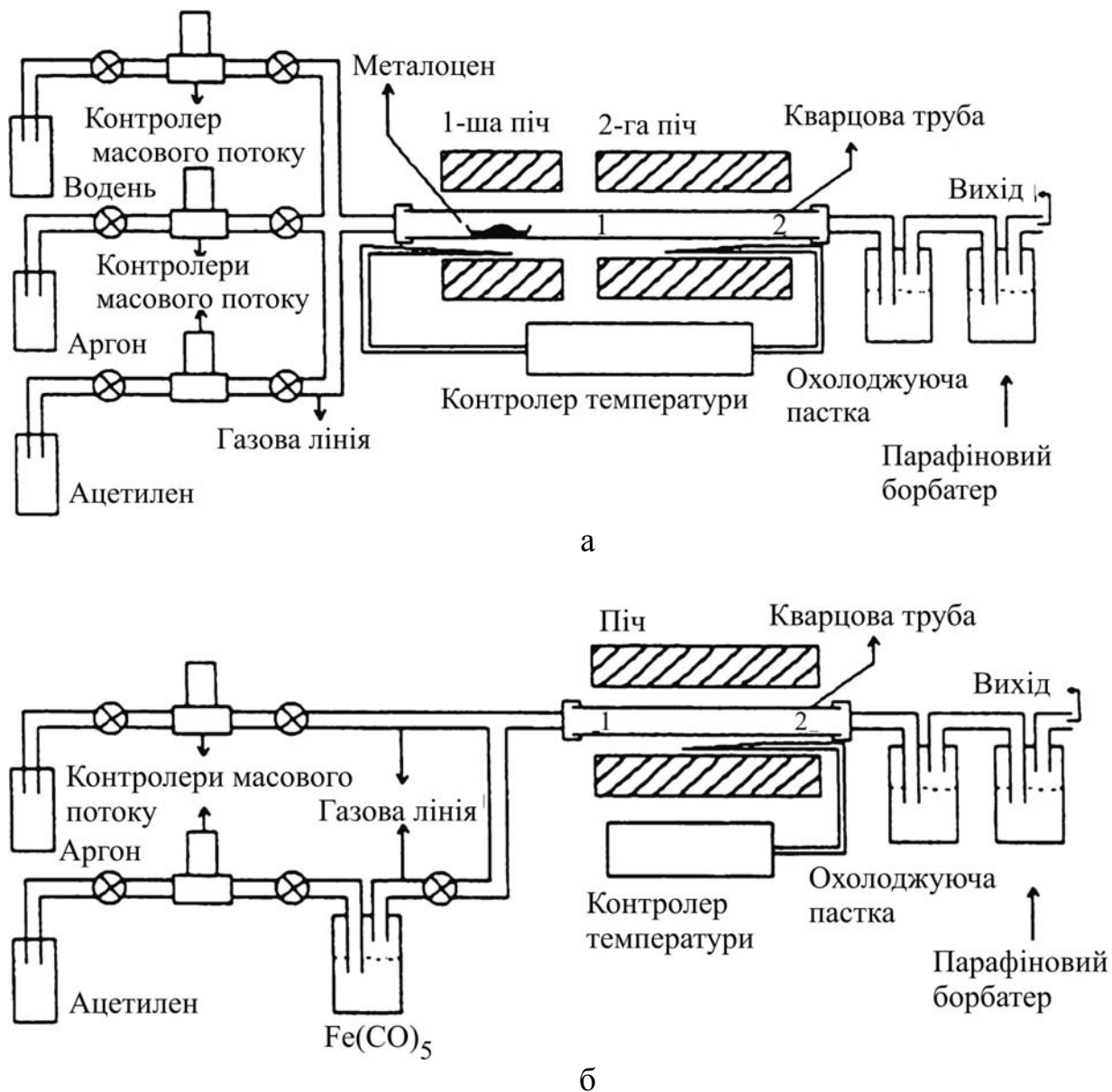


Рис. 6.26. Система піролізу для синтезу ОСВНТ методом CCVD: а – металоценів; б – $\text{Fe}(\text{CO})_5$ з ацетиленом [60]

Під час такої безперервної процедури зростання вихід ОСВНТ досягає 0,5 г/год. Формування дуже довгих (до 20 см) ОСВНТ зв'язок – унікальна особливість вертикального процесу вирощування ВНТ (рис. 6.27). Як правило, фероценоасистований метод розкладання вуглеводнів (бензол, ксилен) дає можливість отримувати ОСВНТ при $T \sim 780^\circ\text{C}$ і суміші одно- і мультистінних нанотрубок при високій температурі ($> 1030^\circ\text{C}$). Використання тиофену сприяло збільшенню виходу ОСВНТ. Як і при інших процесах виробництва, ОСВНТ зв'язки містять домішки (~ 5 ваг. %), що складаються з частинок Fe -каталізатора і аморфного вуглецю. Ці зв'язки, загалом, мають діаметр до 0,3 мм, що більше, ніж товщина людської волосини. Зображення з високою роздільною здатністю від такої одиничної мотузки вказують, що ці зв'язки спрямованих ОСВНТ

організовані в двовимірну трикутну решітку (рис. 6.276). Діаметр ОСВНТ змінюється від 1,1 до 1,7 нм.

Зростання широкої гама деревоподібних вуглецевих структур розміром з мікрон, вироблених CVD методом з метану без використання будь-яких каталізаторів, спостерігався також при температурі гарячої поверхні графіту між 1100 і 2200 °С. Осадження вуглецю при специфічних умовах (наприклад, використання циклів швидкого нагрівання та охолодження) може створювати структури з дуже відмінною морфологією поверхні від зразків поверхні, отриманих за звичайних умов.

Всі процедури очищення ВНТ здійснюються в певній послідовності: попередня фільтрація, щоб позбутися від великих частинок графіту, розчинення, щоб видалити фулерени (в органічних розчинниках) і частинки каталізатора (в концентрованих кислотах), мікрофільтрація і хроматографія, щоб виділити окремі БСВНТ і наночастинки або ОСВНТ і аморфні вуглецеві кластери (див. табл. 6.2).

Як приклад, коротенько обговоримо процедуру очищення ОСВНТ, отриманих розкладанням СО при високому тиску (табл. 6.2). Вихідні трубки НіРСО з низькою щільністю були фізично впресовані в сухий фільтр шляхом нанесення ОСВНТ на тримач фільтра при створенні вакууму в камері.

Кожна ступінь окислення супроводжується обробкою в розчині концентрованої кислоти НСІ протягом 1 – 15 хв. Трубки потім фільтрувалися і висушувалися у вакуумній печі при 100 °С протягом не менше 2 годин.

Процентний вміст металу відповідає процентному вмісту Fe, що обчислюється як $Fe/(C + Fe)$ атомний відсоток із вимірів методом гравіметричного аналізу.

Загальна втрата ваги дорівнює 69,1 %; загальна втрата ваги, виключаючи відпалювання при температурі 425 °С, становила 46,25 %.

Вакуум допомагає зосередити ці легкі об'єкти близько утримувача фільтру. ОСВНТ (зазвичай ~ 100 мг) були поміщені в керамічний човник і вставлені в кварцову трубу печі. Газова суміш 20 % O₂ в Ar (можна використовувати повітря) пропускалася у вигляді бульбашок через воду і через зразок при швидкості 100 см/с. Нагрівання нанотрубок до 225 °С протягом 18 годин супроводжувалося ультразвуковою обробкою протягом ~ 15 хвилин або тривалою обробкою (протягом ночі) у концентрованому розчині НСІ. Трубки в кислотному розчині фільтрувалися через 1,0 мкм пори в тефлоновій мембрані діаметром 47 мм і промивалися кілька разів на деіонізованій воді і метанолі. Проводилася сушка у вакуумній духовці при 100 °С мінімум протягом 2 годин і зважування (термогравіметричним методом). Окислення і кислотний цикл екстракції були повторені при 325 °С протягом 1,5 годин і при 425 °С протягом 1 години. Після висихання у

вакуумній духовці очищені трубки відпалювалися при 800 °С у середовищі Ar протягом 1 години. Втрата у вазі і концентрація металу після кожного кроку очищення приведена в табл. 6.2. Втрата ваги істотно збільшується в інтервалі температур від 325 °С і до 425 °С. Виявлено, що металеві частинки можуть бути розкриті від вуглецевих матеріалів (оболонок) при низькому температурному кроці окислення у вологому Ar/O₂ (або вологому повітрі). Мабуть, тоді руйнується вуглецева оболонка і металеві частинки перетворюються в окис та/або гідроксид. Розширення (щільності для Fe і Fe₂O₃ відповідно становлять 7,86 і 5,18 г/см³) металевої частинки, нижча щільності окислу приводить до розлому вуглецевої оболонки в відкривання та виявлення металу. Це явище визначається здатністю HCl видобувати залізо з вихідного матеріалу лише в умовах вологого окислення Ar/O₂. Вилущена таким чином металева частинка згодом каталізує окислення інших форм вуглецю і ОСВНТ після видалення вуглецевої оболонки.

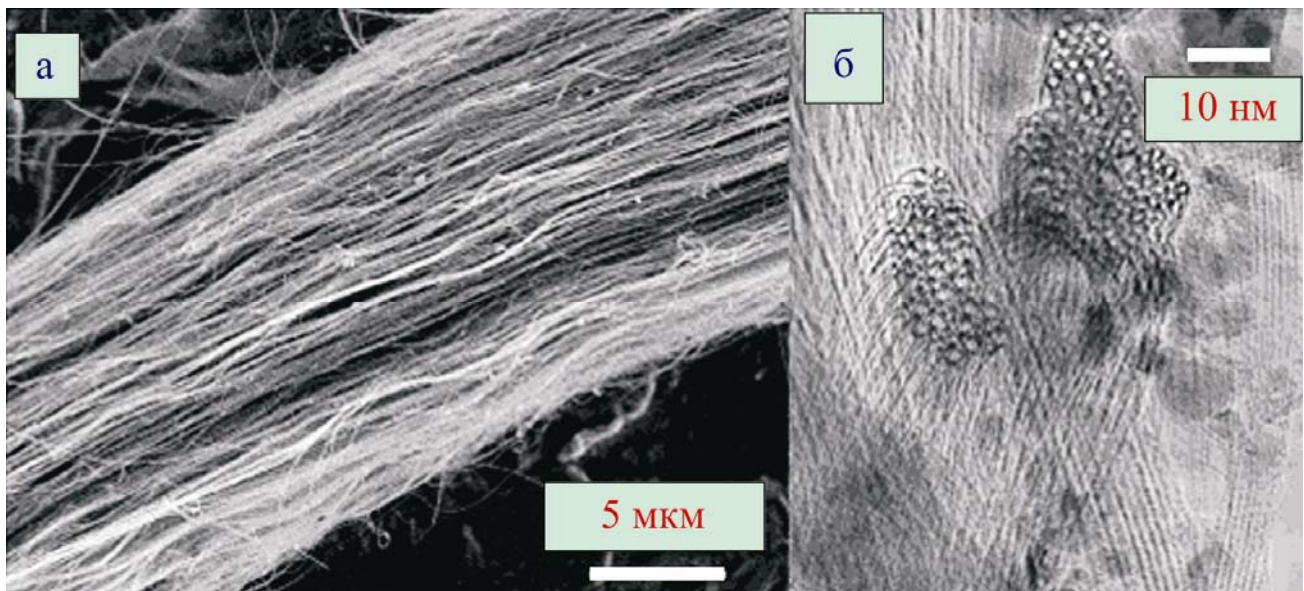


Рис. 6.27. Мікрографічні зображення типової зв'язки з одностінних вуглецевих нанотрубок: а – СЕМ зображення зв'язки, що складається з тисяч в'язок нанотрубок ($D = 1,1 - 1,2$ нм); діаметр мотузки становить близько 15 мкм; б – ПЕМ – зображення високої роздільної здатності перетину зв'язок ОСВНТ, ілюструє їх двомірну трикутну решітку [60]

Формування масивів орієнтованих вуглецевих нанотрубок та їх тонких архітектур. Орієнтовані нанотрубки можуть вироблятися з вуглецевомістких матеріалів різними методами, включаючи теплову активацію або збудження полум'я реагентів (із або без каталізаторів), нанолітографічний підхід та інші методи. Синтез орієнтованих ВНТ є дуже перспективним порівняно з лазерним або дуговим способом, так як в цьому випадку в продуктах синтезу відсутні небажані вуглецеві

наноструктури. Як уже згадувалося, хімічні, фізичні та електронні властивості ВНТ залежать від їх геометрії і структури, які визначені процедурою приготування трубок. Нещодавно були створені масиви ВНТ з різними орієнтаціями і структурою, шляхом регулювання таких параметрів CVD процесу вирощування, як: розмір і тип каталізаторів, тиск реакційного газу і температура процесу. Переплетені БСВНТ синтезувалися на SiO₂ підкладках на наночастинках кобальту. Добре орієнтовані БСВНТ були сформовані на пористому кварці з упродовження частинками заліза, на кремнії, покритим кобальтом, склі, покритим нікелем і залізом; Al₂O₃ і Si₃N₄ або кремнії шляхом термічного CVD методу або плазмо-посиленого CVD. ОСВНТ були вирощені шляхом розкладання газу вуглеводнів, таких як: CH₄ або CO на моноатомних металевих каталізаторах типу Fe, Co, Ni і сплавах типу Fe-Mo і Co-Mo.

Таблиця 6.2

Втрата ваги і концентрація металу після кожного ступеня очищення

Зразок	Метал %	Втрата ваги
(а) вихідні ОСВНТ	5,06	
(б) вихідні ОСВНТ, нагріті до 225 °С у сирому Ar/O ₂ впродовж 18 годин	0,67	33,7 %
(в) нагріті до 325 °С у сирому Ar/O ₂ впродовж 1,5 години	0,05	8,3 %
(г) нагріті до 425 °С у сирому Ar/O ₂ впродовж 1 години	0,03	22,9 %
(д) відпалені в Ar до 800 °С впродовж 1 години	0,03	4,2 %

Було встановлено, що тип каталізатора сильно впливає на діаметр, швидкість зростання, товщину стінок, морфологію і мікроструктуру нанотрубок. Нікель забезпечує найвищу швидкість зростання, найбільший діаметр і найтовстіші стінки, тоді як Со приводить до найнижчого темпу зростання, найменшого діаметру і найтоншої стінки. ВНТ, каталізовані Ni, характеризуються строгим орієнтуванням і найгладшими та чистими поверхнями стінок, тоді як трубки, вирощені з використанням Со каталізатора, покриті аморфним вуглецем і його наночастинками на зовнішній поверхні. Більш тонкі плівки металу каталізатора зазвичай викликають формування менших частинок каталізатора і таким чином сприяють формуванню вуглецевих нанотрубок з меншим діаметром. Ріст і структура ВНТ сильно залежать від температури. Ефект температури на ріст і структуру ВНТ, використовуючи CVD процес, був досліджений за умов застосування заліза, інкорпорованого в кварц, при різних температурах від 600 до 1050 °С з тиском газу в інтервалі від 0,6 до 760 Торр. При низькому газовому тиску ВНТ, вирощені за допомогою CVD,

повністю порожнисті при низькій температурі і подібні бамбуковій структурі при високій температурі процесу. Діаметр ВНТ значно збільшується з температурою. При низькому тиску газу діаметр трубок стає великим, головним чином, через збільшення числа графітових шарів стінок ВНТ, тоді як при високому тиску діаметр стає великим через збільшення одночасно числа графітових шарів стінки і внутрішнього діаметра ВНТ. Ці результати свідчать про те, що температура зростання є критичним параметром при синтезі ВНТ з різними структурами.

Рис. 6.28 зображує типову експериментальну систему для отримання орієнтованих ВНТ з поточним каталізатором.

Велика область вертикально орієнтованих ВНТ синтезувалася на різних підкладках піролізом залізофталоціанінів $\text{FeC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$ (Fe Pc) в потоці Ar/H_2 при $800 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$ у подвійній печі. Масиви орієнтованих ВНТ можуть бути вирощені на частково маскованій / попередньо структурованій поверхні, або використовуючи контактний друкарський процес.

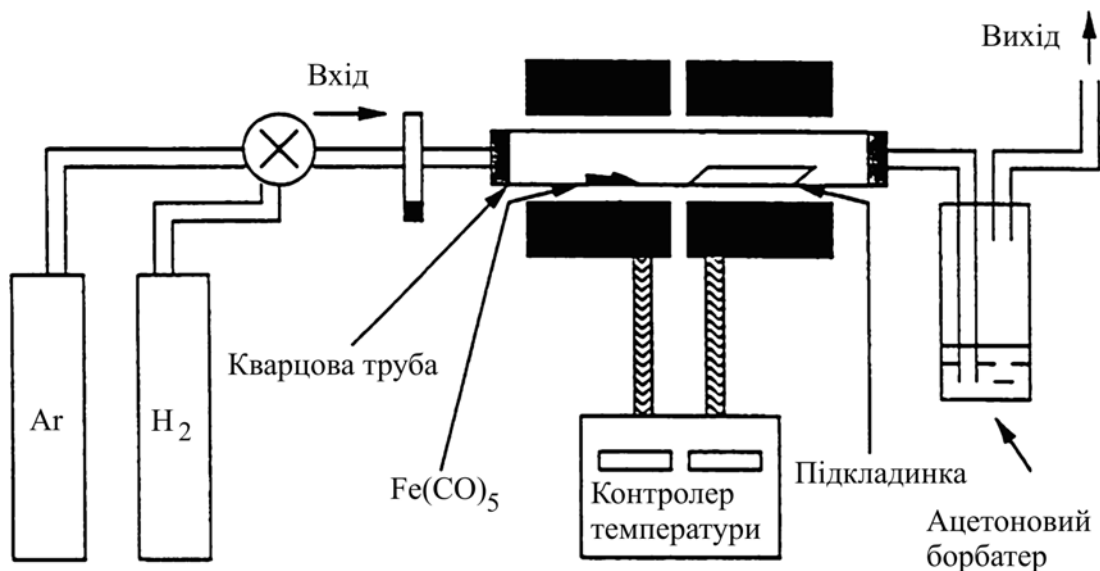


Рис. 6.28. Апаратура піролізу, що застосовувалася для синтезу орієнтованих ВНТ методом поточного каталізатора [60]

Зростання вуглецевих нанотрубок на плоских мікроструктурованих підкладках Si ілюстрований на рис. 6.29.

CVD зростання здійснювався при $800\text{ }^\circ\text{C}$ шляхом піролізу ацетилену. Використовувалася плівка Fe товщиною 30 нм з довжиною сторін $5 \times 5\text{ мкм}$, $10 \times 10\text{ мкм}$ і $20 \times 20\text{ мкм}$ з відстанню між рядами в 15 , 20 і 30 мкм відповідно, яка наносилася на поверхню Si і відіграла роль каталізатора для зростання ВНТ. Потім мікроструктуровані системи вертикально орієнтованих вуглецевих нанотрубок були вирощені на

плоскій поверхні Si з використанням CVD технології. Вертикальне розташування вуглецевих нанотрубок забезпечується за рахунок ван-дер-вальсівської взаємодії між сусідніми ВНТ.

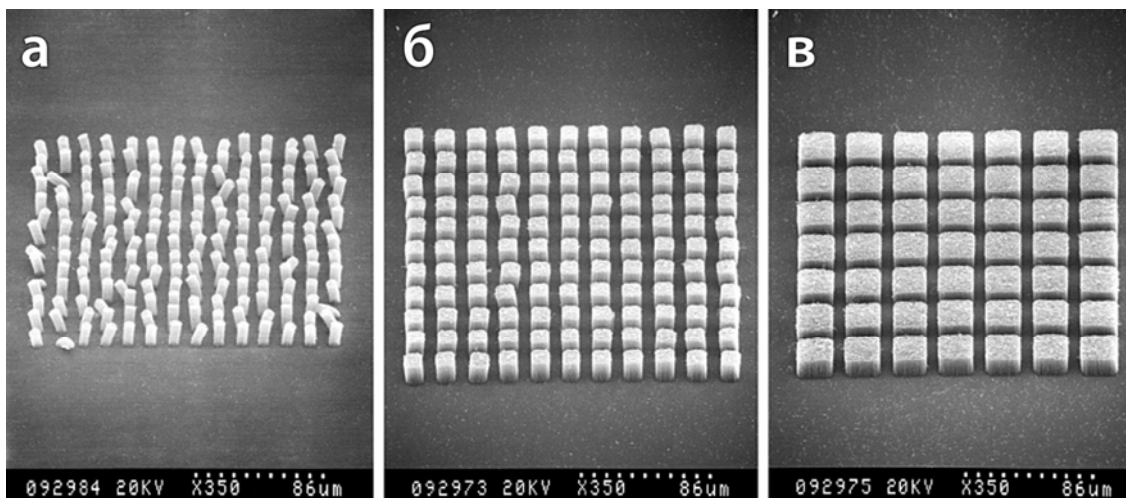


Рис. 6.29. Зростання ВНТ на планарній мікроструктурованій Si підкладинці: а – квадратні структуровані півки Fe з боковим розміром 5×5 мкм і відстанню між квадратами в 15 мкм (ліворуч), б – картина квадратних областей з розміром 10×10 мкм і відстанню між осередками в 20 мкм (у центрі); в – зображення смуг з розміром 20×20 мкм і відстанню між осередками в 30 мкм (праворуч)

Відхилення ВНТ від вертикального положення спостерігається на рисунку в тих місцях, де сили Ван-дер-Ваальса не забезпечують їх орієнтованого положення (краю рядів). Процес виготовлення ВНТ, описаний тут, є досить перспективним для створення радіочастотних підсилювачів, а також електронних гармат з холодною емісією електронів для дисплеїв різного призначення.

Щоб управляти потоком емітованих електронів, використовується затворний електрод. У цьому випадку проста та бажана структура пристрою – це вертикальний діод для польової емісії, що містить вуглецеві нанотрубочні емітери в області канавки (рис. 6.30).

Процес створення канавок використовувався для того, щоб сформувати тріодні структури на основі ВНТ, включаючи осадження декількох тонкоплівкових шарів, структурування (фотолітографічне), травління і осадження Fe каталізатора на дно канавок.

Незважаючи на високий рівень контролю процесів CVD і посиленого плазмою CVD (PECVD), для зростання ВНТ потрібні обробки при температурах вище 500 °C, що значно обмежує вибір можливих матеріалів підкладинки і процесів інтеграції. Для плоскопанельних дисплеїв і вакуумної мікроелектроніки ВНТ повинні бути осаджені на скляних або полімерних підкладинках при температурі нижче 300 °C. Нещодавно це демонструвалося на прикладі низькотемпературного

вертикального зростання (120 °С) орієнтованих ВНТ для польових емітерів на пластмасових підкладках (каптонова полімерна плівка) і на кремнії, використовуючи процес PECVD.

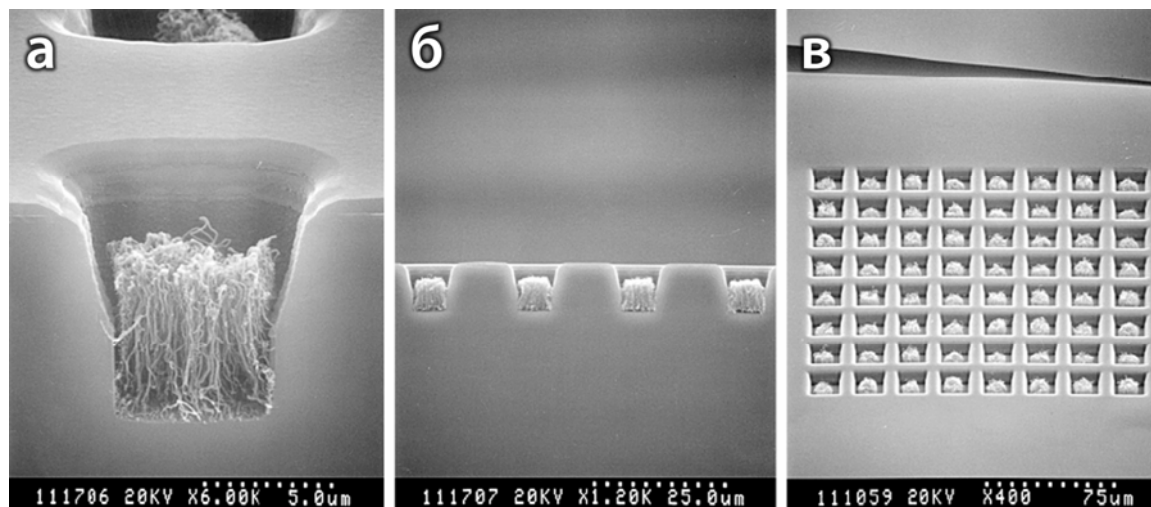


Рис. 6.30. СЕМ зображення системи канавок глибиною 10 мкм з вуглецевими нанотрубками, вирощеними тільки на дні цих канавок: а, б – вид збоку; в – вид зверху

Вимірювання виходу емісії показують низьке поле включення емісії, тобто поле, для якого $\approx 10^{-9}$ А/см² (3,2 В/мкм) і низьке порогове поле (4,2 В/мкм), при якому $\approx 10^{-6}$ А/см².

Інший багатообіцяючий спосіб керувати орієнтованим зростанням ВНТ – це їх синтез на шаблонах. Коли процес CVD зростання виконується, наприклад, у порах (кілька нм у діаметрі) шаблону, вуглецеві нанотрубки формуються в межах кожної пори. Шаблон може бути потім розчинений, витравлений, залишаючи вільно вертикально розміщених безліч орієнтованих ВНТ. Полімери, метали, напівпровідники та інші матеріали були осаджені у пори різних шаблонів. Майже будь-який твердий матеріал може, в принципі, синтезуватися в нанопори шаблонів. Є декілька домінуючих методів, що забезпечують синтез наноструктур у шаблонах: електрохімічне осадження, електролізне осадження, хімічна полімеризація, золь-гель осадження і CVD технологія. Техніка шаблонів дозволяє створення широкого діапазону нових оптичних і електронних пристроїв, мікроелектромеханічних систем (МЕМС), біомедичних хроматографів, датчиків, сенсорів і ефективних польових емітерів.

Синтетичні мінеральні кристали, алюмінофосфат AlPO₄-5, аерогелі кварцу, мезопористий кварц і кремній, і анодні оксиди алюмінію (ААО) є дуже пористими матеріалами, які знайшли широке застосування при синтезі орієнтованих ВНТ CVD методом. Процедура синтезу регулярно розташованих орієнтованих ВНТ на пористому кремнії і на пористому ААО до теперішнього часу добре відпрацьована у низці лабораторій світу.

Найширше зараз застосовується при синтезі наноматеріалів шаблон на основі ААО. Самоорганізована мембрана анодного оксиду алюмінію, виготовлена за певних електрохімічних умов, характеризується пористою структурою з однорідними і паралельними нанопорами (рис. 6.31).

Діаметри цих пор є електрохімічно налаштованим у діапазоні від декількох нанометрів до декількох сотень нанометрів. Це – ідеальний матеріал шаблону для того, щоб створити масиви орієнтованих наноструктур. Отримано щільності пор порядку 10^{11} пор/см², а типова товщина мембрани може варіюватися від 10 до 150 мкм. Після того, як CVD процес завершено, мембрана з ААО може бути хімічно видалена (розчинена) та виявлено ансамбль вільно розташованих табулярних наноструктур із зовнішнім діаметром, близьким до розміру пор. Таким чином, використовуючи ці мембрани, можна створити дуже великі панелі добре орієнтованих ВНТ, які можуть бути застосовані як плоско-панельні дисплеї з холодним катодом.

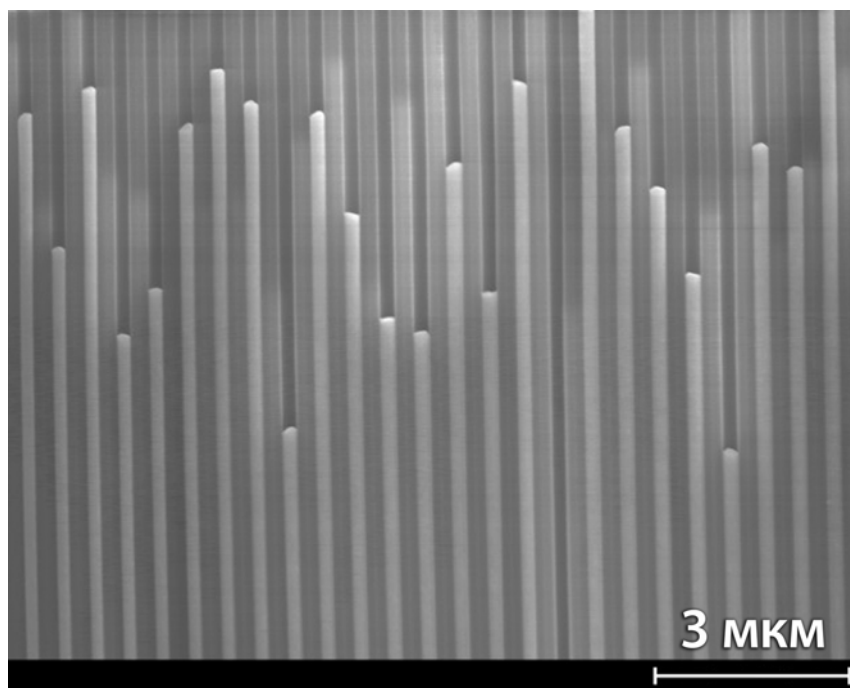


Рис. 6.31. Вид збоку СЕМ – зображення каналів в Al_2O_3 діаметром 500 нм, заповнених сріблом

Використання м'яких літографічних методів для виготовлення структурованих орієнтованих масивів ВНТ відкриває перспективи виготовлення різних нанопристроїв для широкого кола застосувань. Вирощування тривимірних архітектур вуглецевих нанотрубок, які можуть бути інтегровані в мікроелектронні ланцюги або МЕМС, все ще залишається завданням майбутнього. Одновимірні або двовимірні зв'язки та/або переходи з нанотрубками були виготовлені *in situ* в процесі зростання і подальшого наноструктурування. Однак з'єднання нанотрубок

з підкладинкою і/або металевими плівками – це досі критична проблема в реалізації тривимірних приладів на основі ВНТ. Прикладом успішної реалізації такої архітектури є вирощування БСВНТ під тонким шаром Ni, коли під час зростання ВНТ плівка нікелю відривається від підкладинки Si і залишається на торцях трубок. Таке вирощування ВНТ з підйомом плівки дозволяє зв'язати тонкоплівкові металеві області та підкладинку Si через ансамбль нанотрубок, даючи можливість створення тривимірних архітектур нанотрубок.

Фахівці Політехнічного інституту в місті Трой (США) розробили і сформували нанотрубові структури на мікроструктурованих областях кварцу (SiO_2) і кремнієвих поверхнях. Мікроструктуровані Si/SiO₂ системи було зроблено з використанням стандартної фотолітографії, що супроводжується комбінацією вологого і/або сухого травління. Шаблонний матеріал каталізатора не застосовувався у цій процедурі. CVD зростання ВНТ діаметром 20 – 30 нм відбувалося шляхом експозиції підкладинок у середовищі парової суміші ксиліту/фероцену ($\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) при 800 °С. На кремнії зростання ВНТ не виявлялося, проте вертикально орієнтовані нанотрубки чудово ростуть на SiO₂ – мікроструктурованих областях (рис. 6.32).

Кожна з колонок складається з декількох десятків нанотрубок, вирощених у вертикальному напрямі, перпендикулярно до SiO₂ осередкам на Si/SiO₂ шаблоні. Одночасна інтеграція впорядкованих структур нанотрубок з різними геометричними напрямками на загальній підкладинці може бути важливою у виготовленні низки мікро- і наноелектромеханічних пристроїв.

Той факт, що нанотрубки ростуть нормально до поверхні SiO₂, відкриває хороші можливості одночасного зростання масивів ВНТ, мають взаємно ортогональну орієнтацію і навіть масивів, розташованих під кутом один до одного, наприклад, області на поверхні кварцової підкладинки, що не ортогональні з основною поверхнею підкладинки.

Застосування електричного поля при вирощуванні нанотрубок дозволяє управляти їх спрямованим зростанням. Використання цього ефекту і мікроструктурованих областей з твердим каталізатором сумісно з сучасними стратегіями напівпровідникової технології і може зробити свій внесок в інтеграцію нанотрубок у складні архітектури приладів.

Нещодавно був розроблений контрольований метод (каталітичне розкладання ацетилену) синтезу спіральних (котушкоподібних) нанотрубок, в якому масиви орієнтованих нанотрубок використовуються як шаблон, який би мав умови асиметричного зростання ВНТ. Ці спіральні нанотрубки з різним кроком і діаметром катушок виявляють потенційне застосування їх у наноелектроніці і наномеханіці.

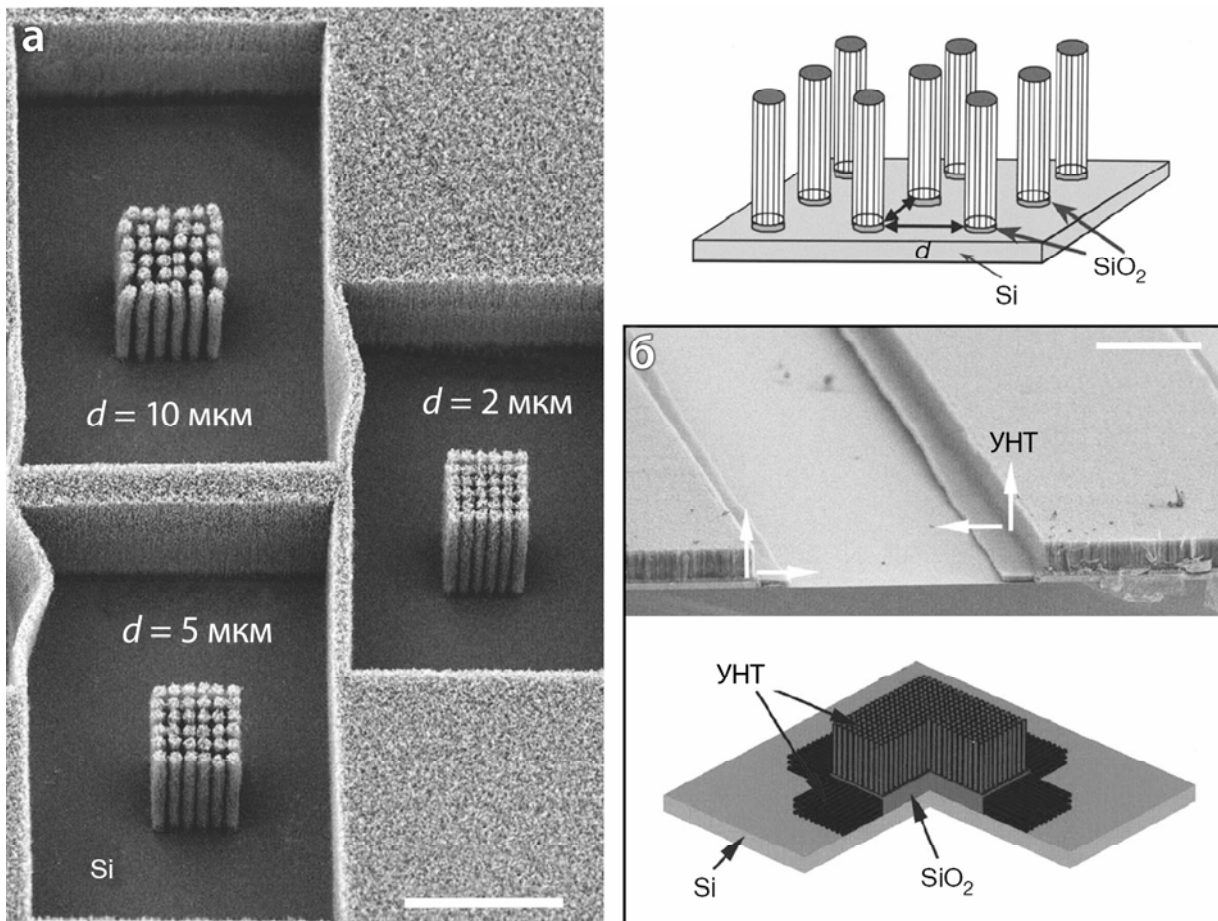


Рис. 6.32. Орієнтоване зростання нанотрубок: а – СЕМ зображення трьох блоків циліндричних стовпчиків (діаметром $\approx 10 \mu\text{м}$) систем орієнтованих ВНТ; б – вертикальне і горизонтальне зростання орієнтованих ВНТ, представлений на перетині структурованої Si/SiO₂ пластини (комірки масштабу $\sim 100 \mu\text{м}$)

6.6. Пучки заряджених частинок низьких і середніх енергій у нанотехнологіях

Проведення досліджень фізичних, хімічних і механічних властивостей матеріалів і об'єктів, структурованих у нанорозмірних масштабах, а також можливість впливати на ці властивості є необхідною умовою при розробці перспективних нанотехнологій. У зв'язку з цим стоїть проблема створення нових видів інструментів, які могли б забезпечити проведення як аналізу структури та елементного складу нових наноматеріалів і нанооб'єктів, так і технологій їх виготовлення і використання. Серед широкого кола фізичних принципів, на основі яких мають розроблятися нові інструменти, особлива увага приділяється сфокусованим пучкам заряджених частинок низьких і середніх енергій. У першу чергу, це пов'язано з тим, що розмір сфокусованого пучка становить від декількох одиниць до десятків нанометрів. Тому за рахунок взаємодії частинок пучка з речовиною можна локально модифікувати його фізичні і хімічні властивості в нанорозмірних масштабах.

Сфальцьовані пучки електронів, які знайшли широке застосування в растровій електронній мікроскопії, в даний час так само широко застосовуються у пучковій електронній літографії (EBL, e-beam lithography) [61, 62]. Сфальцьовані пучки важких іонів, які раніше застосовувалися в основному у вторинній іонної мас-спектрометрії, завдяки здатності розпорошувати атоми оброблюваного зразка використовуються в даний час у приладах FIB (Focusing Ion Beam) для створення тривимірних нанорозмірних структур [63, 64]. Сфальцьовані пучки легких іонів мегаелектронвольтних енергій спочатку застосовувалися в ядерних скануючих мікросондах для локального елементного мікроаналізу речовини. Останнім часом застосування ядерних мікросондів досягло великого прогресу так само і в пучковій іонній літографії для створення тривимірних нанорозмірних структур [65, 66]. Така технологія отримала назву p-beam writing (PBW). Розгляду стану розвитку цієї технології приділяється особлива увага. Розглядаються як проблеми, що стоять при створенні мегаелектронвольтних нанопучків, так і питання, пов'язані з метрологією визначення параметрів пучків, застосуванням різних резистивних матеріалів і загальних принципів технології PBW. Всі аспекти розглядаються порівняно з більш розвиненими технологіями EBL і FIB. Для більшого розуміння можливостей нанотехнологій, пов'язаних зі створенням нанорозмірних структур, розглянуті деякі області застосувань: наноштампування (nanoimprinting), мікрообробка кремнію, біомедичні застосування, мікрофотоніка і мікроструменеві пристрої.

6.6.1. Особливості проходження прискорених заряджених частинок у речовині

Різні типи заряджених частинок, залежно від їх енергії, по-різному взаємодіють з речовиною у твердій фазі. Як ілюстрації на рис. 6.33 представлено три різновиди пучків [66]. Це низькоенергетичні пучки електронів і важких іонів і пучки легких іонів середніх енергій.

Основним механізмом взаємодії низькоенергетичних електронів сфокусованого пучка з речовиною є їх розсіяння на атомарних електронах. У результаті чого первинні електрони багаторазово відхиляються на великий кут, утворюючи класичну грушоподібну форму області іонізації навколо точки дотику первинного сфокусованого пучка. У наведеному на рис. 6.33 прикладі проведені розрахунки з застосуванням комп'ютерного моделювання на основі методу Монте-Карло [67], де сфокусований пучок електронів з енергією 50 кеВ проникає на глибину до 40 мкм у резистивному матеріалі РММА (poly methyl methacrylate) і при цьому відхиляється від осі до 20 мкм.

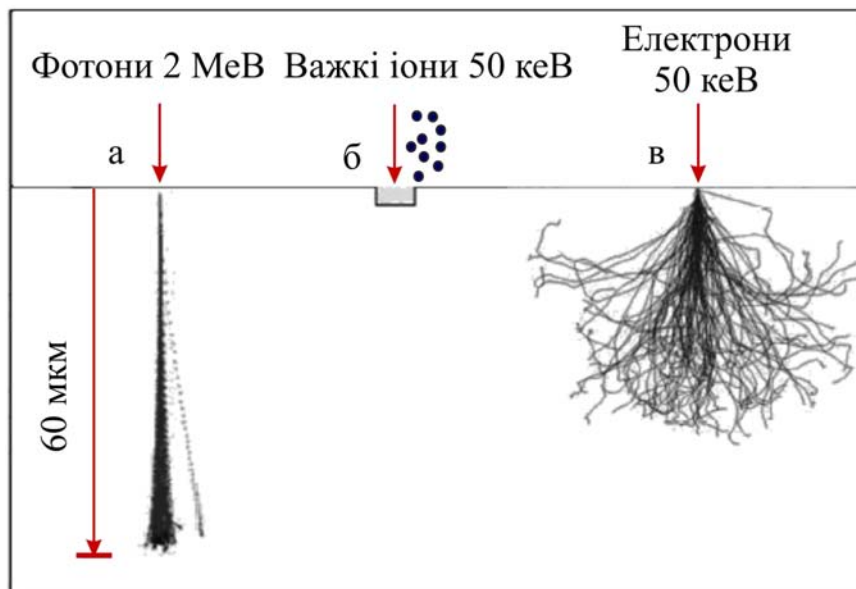


Рис. 6.33. Схематичне зображення взаємодії пучків різних типів заряджених частинок низьких і середніх енергій з речовиною [66]

Ця особливість електронного пучка ускладнює створення тривимірних структур з високим відношенням висоти об'єкта до його характерного поверхневого розміру. Також негативним фактором, що впливає на процес опромінення речовини, є ефект близькості (proximity effect), який полягає у наявності вторинних електронів з досить високою енергетичною складовою, здатних вносити додаткову дозу при опроміненні. Це вимагає внесення корекції при визначенні дози.

Для сфокусованих пучків низькоенергетичних важких іонів характерним механізмом взаємодії з речовиною є розсіяння падаючих іонів на ядрах атомів мішені. За рахунок передачі імпульсу іонів пучка атомам приповерхневого шару матеріалу відбувається їх переупорядкування, що приводить до хімічних і структурних змін, таких як розпорощення атомарних і молекулярних утворень. Процес розпилення, розрахований за допомогою методу Монте-Карло (наприклад, із застосуванням чисельного коду SRIM [67]), показує, що швидкість розпилення для іонів Ga з енергією 30 кеВ становить від 1 до 10 атомів мішені на падаючий іон залежно від типу матеріалу. Однак швидкість розпилення може бути значно збільшена за рахунок подачі молекул хімічно активного газу в область взаємодії пучка з матеріалом, наприклад, хлору.

Сфокусовані пучки легких іонів з енергією декількох мегаелектронвольт можуть взаємодіяти як з електронами, так і з ядрами атомів опроміненого матеріалу. Однак імовірність взаємодії іона з електронами на кілька порядків вище, ніж вірогідність розсіяння на ядрах атомів на першій половині свого шляху. Через значні відмінності у масах іон-електронні взаємодії не можуть значно змінити траєкторію руху

падаючого іона, яка мало відрізняється від прямої лінії, що видно на рис. 6.33. Так як енергія, що втрачається іоном при такого роду взаємодіях мала, з найбільш імовірною величиною на рівні 100 eV, тисячі взаємодій з електронами атомів матеріалу можуть відбуватися доти, поки іон повністю втратить свою кінетичну енергію. У міру втрати енергії і, отже, зменшення швидкості руху ймовірність взаємодії з ядрами атомів матеріалу збільшується і відбувається помітне викривлення траєкторії іона (рис. 6.27). Відмінною особливістю пучків легких іонів середніх енергій порівняно з електронними пучками є практична відсутність вторинних електронів з енергією, здатною значно впливати на дозу опромінення матеріалу (ефект близькості). Глибина проникнення іона для вибраного матеріалу залежить від його енергії і строго визначена, що є важливою властивістю і дозволяє створювати багаторівневі тривимірні об'єкти в одношарових резистивних матеріалах. Розрахунки з застосуванням чисельного коду SRIM показують, що протони з енергією 2 MeV мають глибину проникнення в матеріалі PMMA 60,8 мкм з відхиленням на рівні 2 мкм в кінці свого шляху. Однак розширення пучка на глибині 1 мкм становить лише 3 нм і 30 нм на глибині 5 мкм. Ця властивість дозволяє створювати тривимірні нанооб'єкти з високим відношенням висоти об'єкта до його характерних поверхневих розмірів (ширини) і високою якістю бічних стінок (шорсткість на рівні 3 нм).

6.6.2. Зондові системи формування пучків заряджених частинок

Принципи формування електронного пучка у системах електронної пучкової літографії (EBL) аналогічні скануючому електронному мікроскопу (SEM), де електронний пучок фокусується в плямі на зразку за допомогою електромагнітних лінз з аксіальною симетрією і сканується в необхідній області для отримання зображення. Основні відмінності EBL і SEM полягають у тому, що в SEM вторинні і зворотно розсіяні електрони і характеристичне рентгенівське випромінювання, індуковане електронами пучка, фіксуються за допомогою пристроїв детекторів з метою отримання зображення і елементного аналізу.

У системах EBL важливими є: високоточне позиціонування зразка за рахунок контролю його положення з застосуванням лазерної інтерферометрії, система вимірювання розмірів плями, вимірювання струму за допомогою циліндра Фарадея, забезпеченого інтегратором, здатним вимірювати пікоамперні струми для нормалізації дози, високошвидкісна система скидання пучка під час переміщення зразка, спеціалізоване програмне забезпечення для управління скануванням пучком відповідно до цифрового шаблону, підготовленого з

використанням однієї з САD програм. На рис. 6.34, запозиченому з роботи [68], показана схема комерційної установки JBX-9300FS, що випускається компанією JEOL [69], із застосуванням термопольової електронної гармати. Мінімальний розмір пучка на зразку 4 нм з реалізованим струмом у межах від 50 пА до 50 нА. Частота сканування до 50 МГц, область грубого сканування $500 \times 500 \text{ мкм}^2$, область точного сканування $4 \times 4 \text{ мкм}^2$ (вторинні котушки, що відхиляють) з роздільною здатністю 1 нм.

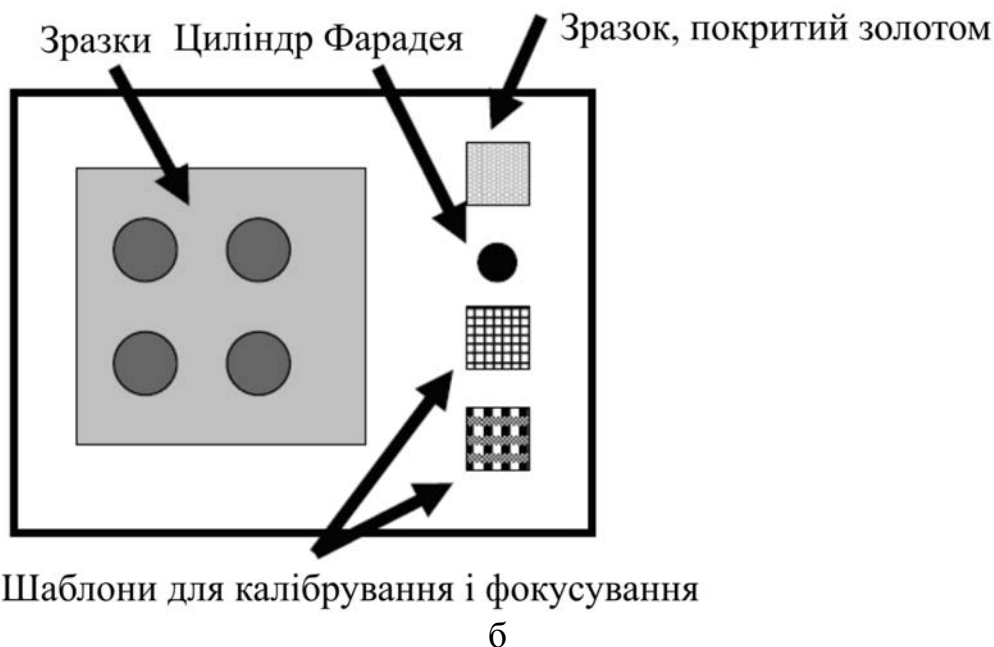
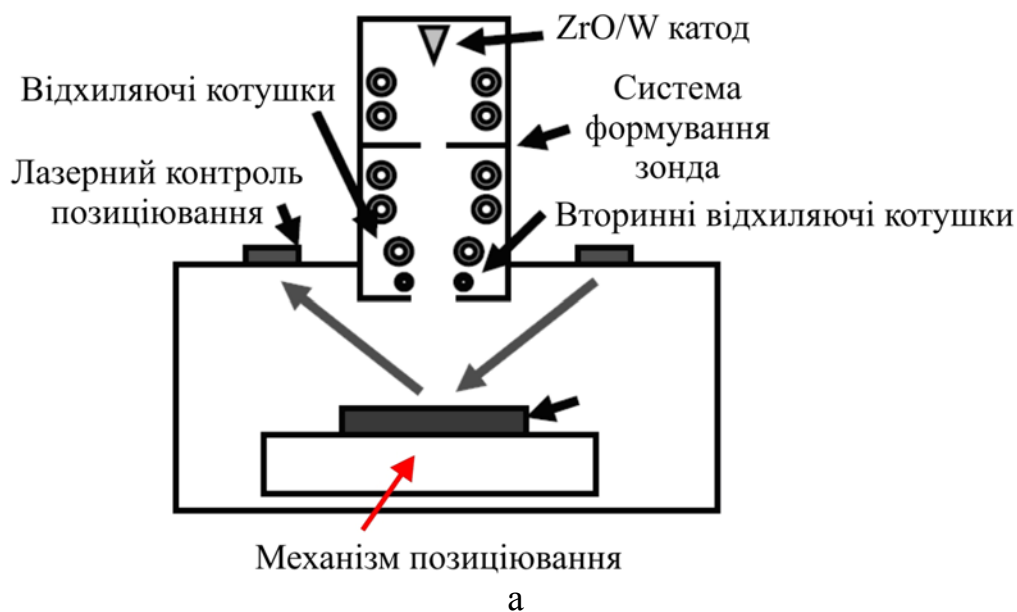


Рис. 6.34. Схематичне представлення EBL системи JBX-9300FS: а – загальний вигляд, б – тримач зразків і допоміжних об'єктів

Загальна схема формування сфокусованого пучка важких іонів низьких енергій у пристроях FIV показана на рис. 6.35.

Тут загальні принципи створення сфокусованого пучка аналогічні системі фокусування електронних пучків, при цьому основною відмінністю є застосування пучка іонів галію (Ga^+) замість електронного пучка. Іонний пучок створюється за допомогою рідинно-металічного джерела (LMIS), де застосування високого електричного поля викликає емісію позитивно заряджених іонів з конічного електрода рідкого галію.

Набір апертур використовується для того, щоб вибрати необхідний струм пучка і забезпечити необхідний розмір сфокусованого пучка. Типова енергія пучка від 30 до 50 кеВ; найкраща розподільча здатність, яка може бути отримана, оцінюється величиною 5 – 7 нм.

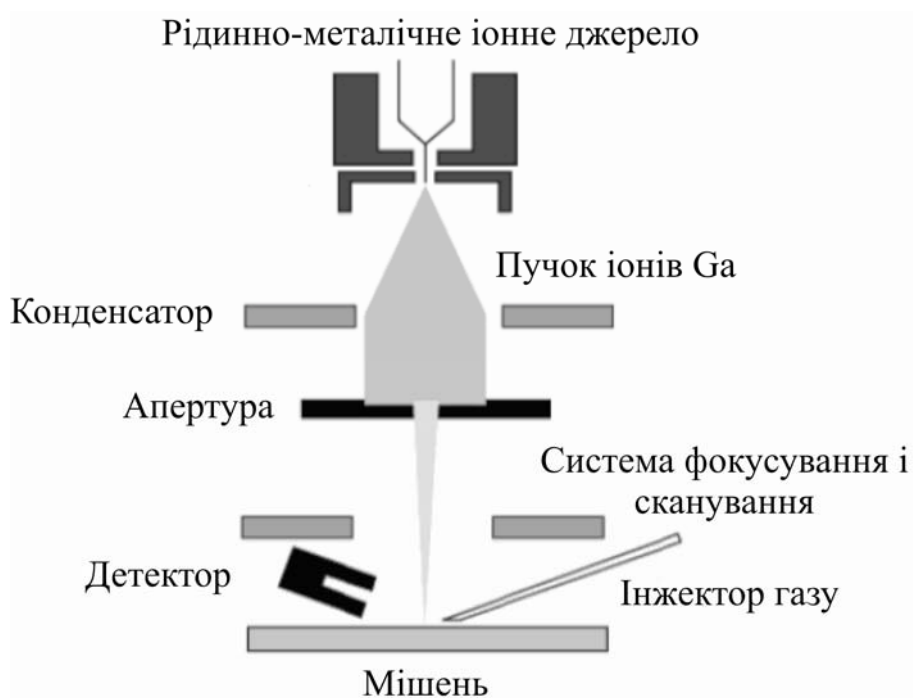


Рис 6.35. Схема формування сфокусованого пучка важких іонів низьких енергій в пристроях FIB

Пучок сканується за зразком, який встановлений у вакуумній камері з тиском на рівні 10^{-7} Мбарр. У процесі зіткнення з поверхнею зразка емітуються електрони і розсіяні атомарні і молекулярні утворення. Детектування вторинних електронів дозволяє отримувати зображення поверхні зразка в растрі сканування. Більш повний опис принципів роботи і застосування можна знайти в роботі [70].

Як і у випадку пристроїв електронно-пучкової літографії, спеціалізований скануючий мікросонд, призначений для іонно-пучкової літографії, складається з іонної гармати, зондоформуючої системи та мішеневої камери (рис. 6.36). Тут іонною гарматою виступає електростатичний прискорювач з аналізуючим магнітом, на виході з якого

створюється пучок прискорених легких іонів (H^+ , H_2^+ , He^+) до енергій декількох МеВ.

Далі відбувається його формування за допомогою системи об'єктного і кутового коліimatorів для того, щоб фокусуєча система, що складається з мультиплета магнітних квадрупольних лінз, забезпечила фокусування пучка на мішені у пляму з мінімально можливими розмірами.

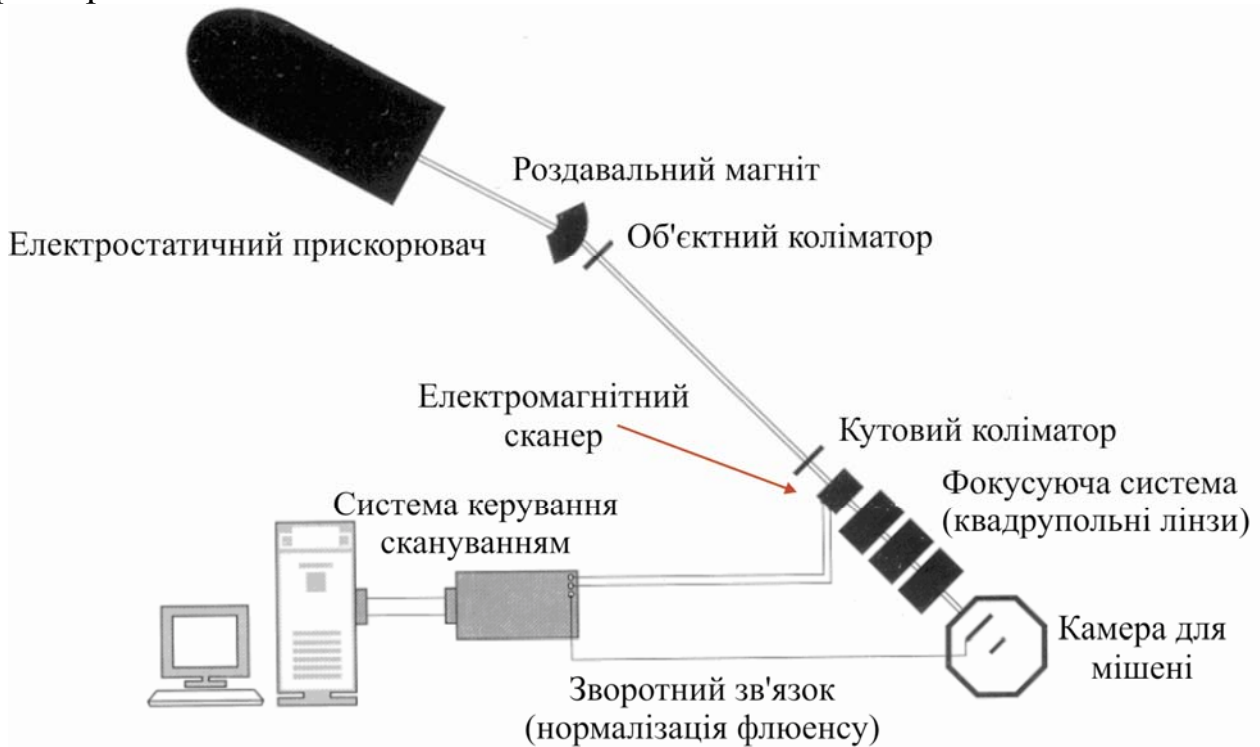


Рис. 6.36. Схема формування сфокусованого пучка легких іонів середніх енергій в ядерному скануючому мікросонді для цілей технології p-beam writing

Зараз найкращі результати отримані на установці Центру іонно-пучкових застосувань (CIBA) національного університету Сінгапуру [71, 72]. Прискорювачем тут застосовано електростатичний прискорювач Singletron™ голландської компанії HVEE [73] з максимальною напругою на кондуктора 3,5 МВ, який забезпечує високу монохроматичність пучка $\Delta E/E = 10^{-5}$ і яскравість близько 70 пА/(мкм²мрад² МэВ).

Фокусуєча система складається з триплета магнітних квадрупольних лінз (OM52) компанії Oxford Microbeam [74] з коефіцієнтами зменшення 228×60 і має довжину близько 7 м (від об'єктного коліатора до мішені). Сканування пучка здійснюється феромагнітною скануючою системою, яка забезпечує растр сканування 0.5×0.5 мкм² з частотою до 10 кГц. Для більш швидкого сканування застосована електростатична система сканування з частотою до 1 МГц і растром сканування 50×50 мкм². Трьохкоординатний (XYZ) механізм переміщення компанії Burleigh Inchworm дозволяє позиціювати мішень у

межах $25 \times 25 \text{ мм}^2$ з точністю 20 нм у замкнутому циклі. На цій мікросондовій установці отримано розміри плями на мішені $290 \times 450 \text{ нм}^2$ зі струмом протонного пучка 50 пА і розмірами пучка іонів $35 \times 75 \text{ нм}^2$ при струмі на рівні 1 фА.

Незважаючи на значний прогрес у параметрах установок ядерних мікросондів і ряд бажаних властивостей сфокусованих пучків іонів мегаелектронвольтних енергій перед аналогічними пучками електронів і важких іонів низьких енергій, перспективи виготовлення комерційних зразків пов'язані, у першу чергу, з розробкою нових схем компоновки мікросондів, які дозволять створити більш компактну установку. У роботах [75, 76] запропонований один з варіантів такого компонування, що дозволяє зменшити розміри установки більш ніж у п'ять разів до п'яти метрів у довжину і поліпшити параметри пучка на мішені.

Величина коефіцієнтів зменшення зондоформуючих систем ядерних мікросондів знаходиться на досить низькому рівні порівняно з SEM. Тому необхідно розробляти нові зондові системи з коефіцієнтами зменшення на рівні 1000 – 10000 на базі принципово нових лінз, що дозволяють зменшити робочу відстань до 5 мм. Системи з такими коефіцієнтами зменшення будуть характеризуватися великими абераціями, тому потрібне застосування нових типів джерел іонів зі значно більшою величиною яскравості. У роботах [77 – 78] розглянуто застосування польового джерела іонів He^+ з яскравістю $10^9 \text{ А/м}^2\text{ср}$, що на сім порядків перевищує яскравість існуючих високочастотних джерел іонів. Однак невисокий сумарний струм такого джерела (близько 100 пА при енергетичному розкиді $< 1 \text{ еВ}$) вимагає розробки принципово нових схем стабілізації високої напруги в електростатичних прискорювачах.

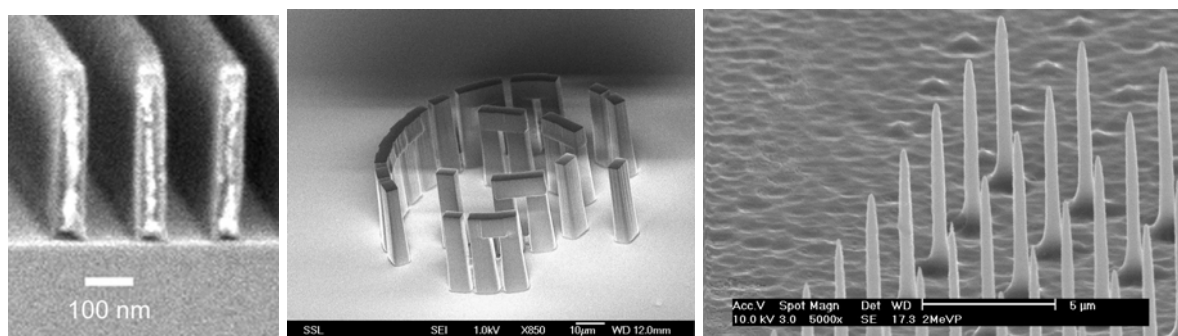
Метрологічні аспекти визначення розмірів пучка на мішені в пристроях використовують сфокусовані добре відпрацьовані електронні пучки. У зв'язку з тим, що вихід вторинних електронів при взаємодії легких іонів з речовиною значно нижче і існує принципова відмінність їх проходження всередині самої речовини порівняно з електронами, тому в даний час дуже гостро стоїть проблема розробки стандартів щодо визначення розмірів пучка $< 30 \text{ нм}$ [79].

6.6.3. Взаємодія прискорених заряджених частинок із резистивними матеріалами

Прискорені заряджені частинки, проходячи в зразку, викликають зміну фізико-хімічних властивостей опроміненої області. При обробці зразка відповідним проявником із застосуванням у деяких процесах електрохімічного травління видалається опромінена область, у цьому випадку резистивний матеріал називається позитивним, і навпаки,

видалення неопроміненої області притаманне негативним резистивним матеріалами. Так в полімерних матеріалах типу РММА проходження в них протонів призводить до розриву полімерних ланцюжків. У результаті опромінення область містить молекулярні сполуки з малою молекулярною вагою, яка видаляється при впливі, наприклад, водного розчину ізопропілованого спирту (IPA) у співвідношенні 3:7 (рис. 6.37а). З іншого боку, в матеріалі SU-8 протони створюють міжмолекулярні поперечні зв'язки, що приводить до збільшення стійкості до хімічного проявника, який видаляє неопромінену область, і тому такий резистивний матеріал є негативним відносно процесу опромінення пучком заряджених частинок (рис. 6.37б) [80].

Радіаційні ушкодження кремнію р-типу приводять до збільшення питомого опору опроміненої області, що дозволяє за допомогою електрохімічного травління утворити в неопроміненій області пористу структуру, яка надалі видаляється за допомогою розчину гідроксиду калію. Така технологія дає можливість створювати тривимірні наноструктури в масивному об'ємі кремнію (рис. 6.37в). Аналогічний механізм створення тривимірних структур застосовується і для GaAs [81].



а

б

в

Рис. 6.37. Зображення тривимірних нанорозмірних структур, отриманих за допомогою технології p-beam writing [81]: а – SEM зображення паралельних ліній, отриманих у шарі РММА товщиною 350 нм; б – мікроскопічна копія монументальної споруди Stonehenge, отримана в одношаровому резистивному матеріалі SU-8, шляхом варіювання енергії протонів; в – масив голок з високим співвідношенням висоти до ширини, отриманих у масивному об'ємі кремнію (кривизна вістря 15 нм)

Основною відмінною особливістю технології з застосуванням пучка протонів порівняно з електронним пучком є те, що у випадку більш легких електронів зі зменшенням розмірів структур необхідно використовувати меншу товщину резистивних матеріалів (рис. 6.40) (як правило, резистивний матеріал наноситься на підкладку з застосуванням центрифуги).

Це є наслідком розсіювання електронів при їх проходженні в зразку і структури при цьому є практично двовимірними. Водночас пучок протонів практично не розширюється в резистивних матеріалах, що в цьому випадку дозволяє створювати тривимірні наноструктури. Важливим чинником є також величина необхідної дози при опроміненні резистивних матеріалів з метою отримання бажаного результату. Для випадку протонів, з оцінки роботи [81], вона на два порядки нижче, ніж необхідно для електронного пучка. У таблиці 6.3 наведені значення дози для різних матеріалів [82].

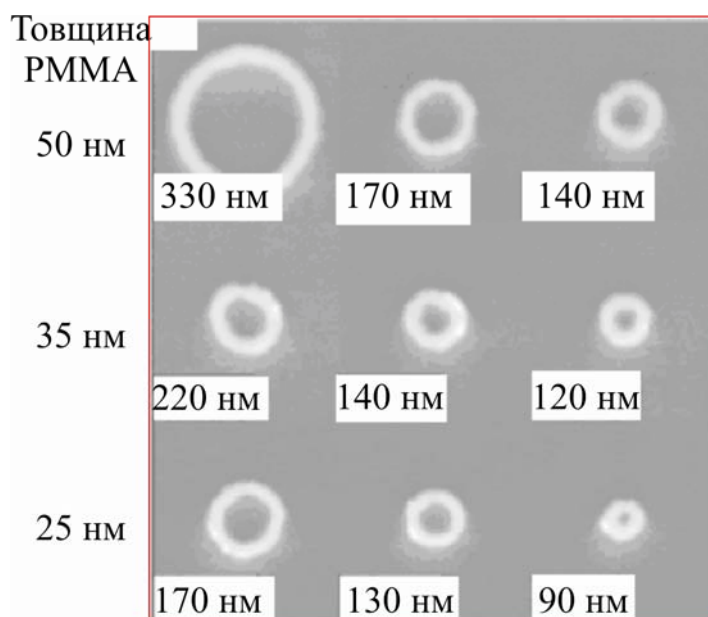


Рис. 6.38. Залежність товщини шару резистивного матеріалу PMMA від поверхневого розміру наноструктури для технології EBL

Таблиця 6.3

Застосування різних резистивних матеріалів у технології PBW

Резистивний матеріал	Тип	Необхідна доза, нК/мм ²	Найменший отриманий характерний розмір
PMMA	позитивний	80 – 150	20 – 30 нм
SU-8	негативний	30	60 нм
HSQ	негативний	30	22 нм
PMGI	позитивний	150	1,5 мкм
WL-7154	негативний	4	800 нм
TiO ₂	негативний	8000	5 мкм
Si	негативний	80 000	15 нм (вістря голки)
DiaPlate	негативний	10	10 мкм
ADEPR	негативний	125 – 238	5 мкм
Forturan	позитивний	1	3 мкм

PADC (CR-39)	позитивний	600	5 мкм
ma-N 440	негативний	200	400 нм
GaAs	негативний	100 000	12 мкм

Як видно з таблиці, залежно від матеріалу і дози, можна отримати наноструктури з характерним розміром 20 – 30 нм для матеріалу РММА, а для кремнію 15 нм.

Контрольні запитання

1. Перерахуйте основні методи отримання наноматеріалів.
2. Які особливості отримання нанопорошків?
3. Що таке компактування?
4. Способи отримання безпористих нанокристалічних матеріалів.
5. Недоліки методу інтенсивної пластичної деформації для отримання нанокристалічних матеріалів.
6. Які методи покладені в основу тонкоплівкової технології отримання наноструктурних плівок і покриттів?
7. У чому відмінності методу магнетронного розпилення від методу вакуумно-дугового осадження?
8. За допомогою яких методів можна отримувати фулерени?
9. Що таке метод Кретчмера, і в чому він полягає?
10. Які різновиди має плазмовий метод отримання фулеренів?
11. Які методи нагрівання і випаровування вуглецю використовуються в технологіях отримання фулеренів?
12. У чому суть отримання фулеренів в полум'ї і CVD синтезу фулеренів?
13. Які відомі методи виділення фулеренів із сажі і поділу їх за молекулярною масою?
14. Які атомні субстанції є ефективними каталізаторами зростання ВНТ, зокрема, масивів орієнтованих ВНТ?
15. Які основні особливості вирощування ВНТ методом дугового розряду?
16. Яка роль шаблонів при вирощуванні масивів орієнтованих ВНТ?
17. Які особливості проходження прискорених низькоенергетичних пучків електронів та іонів, а також пучків легких іонів середніх енергій у речовині? У чому відмінності?
18. Основні відмінності електронної пучкової літографії від скануючої електронної мікроскопії.
19. Відмінні особливості застосування пучка протонів порівняно з електронним пучком для резистивних матеріалів.

Література до розділу 6

1. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. Л. Ремпель. – М. : Физматлит, 2001. – 224 с.
2. Поздняков В. А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов / В. А. Поздняков. – М. : МГИУ, 2007. – 424 с.
3. Суздаев И. П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – М. : КомКнига, 2006. – 592 с.
4. Алымов М. И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / М. И. Алымов, В. А. Зеленский. – 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 B. Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation / B. Gunter, A. Kumpmann // Nanostruct. Mater. – 1992. – Vol. 1. – No. 1. – P. 27-30.
8. Котов Ю. А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников / Ю. А. Котов, Н. А. Яворский // ФИХОМ. – 1978. – № 4. – С. 24-30.
9. Ivanov V. V. Synthesis and dynamic compaction of ceramic nanopowders by techniques based on electric pulsed powder / V. V. Ivanov, Y. A. Kotov, O. N. Samatov et al. // Nanostruct. Mater. – 1995. – Vol. 6, No. 1-4. – P. 287-290.
10. Ген М. Я. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов / М. Я. Ген, А. В. Миллер // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – № 2. – С. 150-154.
11. Champion Y. Preparation and characterization of nanocrystalline copper powders / Y. Champion, J. Bigot // Scr. Met. – 1996. – Vol. 35, No. 4. – P. 517-522.
12. Благовещенский Ю. В. Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии / Ю. В. Благовещенский, С. А. Панфилов // Электрометаллургия. – 1999. – № 3. – С. 33-41.
13. Кипарисов С. С. Оборудование предприятий порошковой металлургии / С. С. Кипарисов, О. В. Падалко. – М. : Металлургия, 1988. – 448 с.
14. Карлов Н. В. Макроскопическая кинетика термохимических процессов при лазерном нагреве: состояние и перспективы / Н. В. Карлов, М. А. Кириченко, Б. С. Лукьянчук // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 3. – С. 223-243.
15. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения / Отв. ред. И. М. Федорченко. – К. : Наукова думка, 1985. – 624 с.

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

1991. – 217 с.

33. Макарова Т. П. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризированных фуллеренов / Т. П. Макарова // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, вып. 3. – С. 257-293.
34. Нащекин А. В. Применение концепции мультифракталов для характеристики структурных свойств композитных пленок фуллерена C_{60} легированных CdTe / А. В. Нащекин, А. Г. Колмаков, И. П. Сошников и др. // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, вып. 14. – С. 8-14.
35. Caricato A. P. Excimer pulsed laser deposition and annealing of YSZ nanometric films a Si substates / A. P. Caricato, G. Barucca, A. Di Cristoforo et al. // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 248. – P. 270-275.
36. Koebe S. Nanocrystalline Sm–Fe composites fabricated by pulse laser deposition at 157 nm / S. Koebe, K. Žužeka, E. Sarantopoulou et al. // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 248. – P. 349-354.
37. Amoruso S. Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum / S. Amoruso, G. Ausanio, C. de Lisio et al. // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 247. – P. 71-75.
38. Белый А. В. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев / А. В. Белый, Г. Д. Карпенко, Н. К. Мышкин. – М. : Машиностроение, 1991. – 192 с.
39. Белянин А. В. Наноструктурированные пленки ZnO для устройств микроэлектроники и оптики / А. В. Белянин, В. А. Кривченко, Д. В. Лопаев // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2006. – № 6. – С. 48-54.
40. Шулаев В. М. Сверхтвердые наноструктурные покрытия в ННЦ ХФТИ / В. М. Шулаев, А. А. Андреев // 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. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк. – Х. : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2007. – 576 с.
43. Ягодкин Ю. Д. Ионно-лучевая обработка металлов и сплавов / Ю. Д. Ягодкин // Итоги науки и техники сер. Металловедение и термическая обработка металлов. – М. : ВИНТИ. – 1980. – Т. 14. – С. 142-185.
44. Аброян И. А. Физические основы электронной и ионной технологии / И. А. Аброян, А. Н. Андронов, Ф. Т. Титов. – М. : Высшая школа, 1984. – 530 с.
45. Золотухин И. В. Новые направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 2000. – 360 с.

46. Кадыржанов К. К. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов / К. К. Кадыржанов, Ф. Ф. Комаров, А. Д. Погребняк и др. – М. : МГУ, 2005. – 638 с.
47. Poate J. M. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams / J. M. Poate, G. Foti, D. C. Jacobson. – New York: Plenum Press, 1983. – 243 p.
48. Реди Дж. Промышленные применения лазеров / Дж. Реди. – М. : Мир, 1981. – 638 с.
49. Ченг Ли Молекулярно-лучевая эпитаксия / Ченг Ли, К. Плот. – М. : Мир, 1989. – 387 с.
50. Сыркин В. Г. CVD метод – химическое парофазное осаждение / В. Г. Сыркин. – М. : Наука, 2000. – 47 с.
51. Локтев Д. А. Методы нанесения износостойких покрытий и оборудование для их реализации / Д. А. Локтев // Стружка. – Декабрь 2004. – С. 6-11.
52. Семикина Т. В. / Т. В. Семикина, Э. Ф. Венгер, В. Н. Комащенко // 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. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов / Ю. Е. Лозовик, А. В. Попов // УФН. – 1997. – Т. 167, № 7. – С. 751-774.
54. Нерушев О. А. Кинетика образования фуллеренов при элетродуговом испарении графита / О. А. Нерушев, Г. И. Сухинин // ЖТФ. – 1997. – Т 67, № 2. – С 41-49.
55. Горелик О. П. Кластерная структура частиц фуллереносодержащей сажи и порошок фуллеренов C₆₀ / О. П. Горелик, Г. А. Дюжев, Д. В. Новиков и др. // ЖТФ. – 2000. – Т. 70, вып. 11. – С. 118-125.
56. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и эмиссионные свойства / А. В. Елецкий // УФН. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401-438.
57. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М. : БИНОМ, 2006. – 293 с.
58. Ткачев А. Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А. Г. Ткачев, И. В. Золотухин. – М. : Машиностроение, 2007. – 316 с.
60. Komarov F. F. Carbon Nanotubes Presents and Future / F. F. Komarov, A. M. Mironov // Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – Vol. 5, No. 3. – P. 411-429.
61. Ressler L. Fabrication on planar cobalt electrodes separated by a sub – 10 nm gap using high resolution electron beam lithography with negative PMMA / L. Ressler, J. Grisolia, C. Martin et al. // Ultramicroscopy. – 2007. – Vol. 107. – P. 985-988.

62. Lee R. A. Optical image formation using surface relief micrographic picture elements / R. A. Lee, W. Patrick // *Microelectronic Engineering*. – 2007. – Vol. 84. – P. 669-672.
63. Gierak J. Design and realization of a very high –resolution FIB nanofabrication instrument / J. Gierak, A. Septier, C. Vien // *Nucl. Instr. and Meth.* – 1999. – Vol. A 427. – P. 91-98.
64. Chyr I. GaN focused ion beam micromachining with gas-assisted etching / I. Chyr, A. J. Steck // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. B 19. – P. 2547-2550.
65. Watt F. Ion beam lithography and nanofabrication: A review / F. Watt, A. A. Bettiol, J. A. van Kan et al. // *International Journal of Nanoscience (IJN)*. – 2005. – Vol. 4, No. 3. – P. 269-286.
66. Watt F. Proton beam writing / F. Watt, M. B. H. Breese, A. Bettiol et al. // *Materialstoday*. – 2007. – Vol. 10, No. 6. – P. 20-29.
67. Hovington P. A new Monte Carlo code inc language for electron beam interactions – part III stopping power at low energies / P. Hovington, D. Drouin, R. Gauvin et al. // *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. A review of focused ion beam applications in microsystems technology / S. Reyntjens, R. Puers // *J. Micromech. Microeng.* – 2001. – No. 11. – P. 287-300.
71. Watt F. The National Nniversity of Singapore high ion nano-probe facility: Performers test / F. Watt, J. A. van Kan, I. Rajta et al. // *Nucl. Instr. and Meth.* – 2003. – Vol. B 210. – P. 14-20.
72. Jeroen A. Proton beam writing: a progress review / A. Jeroen, J. A. van Kan, A. A. Bettiol et al. // *Int. J. Nanotechnology*. – 2004. – Vol. 1, No. 4. – P. 464-477.
73. Mous D. J. W. The novel ultrastable HVEE 3,5 Mv singletron accelerator for nanoprobe application / D. J. W. Mous, R. G. Haitsma, T. Butz et al. // *Nucl. Instr. and Meth.* – 1997. – Vol. B 130. – P. 31-36.
74. Breese M. B. H. An extended magnetic quadrupole lens for, a high-resolution nuclear / M. B. H. Breese, G. W. Grime, W. Linford et al. // *Nucl. Instr. and Meth.* – 1999. – Vol. B 158. – P. 48-57.
75. Ignat'ev I. G. Immersion probe – forming system as a way to the compact design of nuclear microbe / I. G. Ignat'ev, D. V. Magilin, V. I. Miroshnichenko et al. // *Nucl. Instr. and Meth.* – Vol. B 231. – P. 94-100.
76. Сторіжко В. Ю., Пономарьов О. Г., Мірошніченко В. І. // Декларацийний патент на винахід, UA 67341A, G01N23/00, 2003038121 (15.06.2004 Бюл. № 6).
77. Tondare V. N. Quest for brightness, monochromatic noble gas ion sources / V. N. Tondare // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. A 23. – P. 1498-1508.

78. Morgan J. An Introduction to the Helium ion microscope / J. Morgan, J. Notte, R. Hill et al. // *Microscopy Today*. – 2006. – Vol. 14, No. 4. – P. 24-31.
79. Watt F. Proton beam micromachined resolution for nuclear microprobes / F. Watt, I. Rajta, J. A. van Kan et al. // *Nucl. Instr. and Meth.* – 2002. – Vol. B 190. – P. 306-311.
80. van Kan J. A. Resist materials for proton micromachining / J. A. van Kan, J. L. Sanchez, B. Xu et al. // *Nucl. Instr. and Meth.* – 1999. – Vol. B 158. – P. 179-184.
81. Mistry P. New developments in the applications of proton beam writing / P. Mistry, I. Gomez-Morilla, G. W. Grime et al. // *Nucl. Instr. and Meth.* – 2005. – Vol. B 237. – P. 188-192.
82. van Kan J. A. New resists for proton beam writing / J. A. van Kan, A. A. Bettiol, S. Y. Chiam et al. // *Nucl. Instr. and Meth.* – 2007. – Vol. B 260. – P. 460-469.

РОЗДІЛ 7

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Сучасний розвиток фізики і технологій твердотільних наноструктур, що виявляється у безперервному переході топології структурних елементів від субмікронних розмірів до нанометрової геометрії вимагає розробки нових і вдосконалення існуючих діагностичних методів, а також створення нових зразків обладнання для аналізу властивостей і процесів у низькорозмірних системах, у наноматеріалах і в наноструктурах, що створюються штучно. У цьому плані особлива увага приділяється створенню і застосуванню взаємодоповнюючих методів практичної діагностики і характеристики наноструктур, що мають високу роздільну здатність і забезпечують отримання найбільш повної інформації про основні фізичні, фізико-хімічні та геометричні параметри наноструктур і процесів, що протікають у них.

У даний час існує величезна кількість методів діагностики, ще більше методик дослідження фізичних і фізико-хімічних параметрів і характеристик твердотільних і молекулярних структур. Разом з тим, отримання наноструктур, низькорозмірних систем, а також нових наноматеріалів із заданими властивостями, які можуть застосовуватися у сучасній техніці, ставить і нові діагностичні завдання. Для досягнення нового рівня діагностики наноструктур потрібна відповідна адаптація традиційних методів і обладнання, а також розвиток нових, насамперед, локальних (до масштабів 0,1 нм) методів дослідження та аналізу властивостей і процесів, притаманних об'єктам нанометрової геометрії та системам зниженої розмірності.

Методи нанодіагностики мають бути неруйнуючими і давати інформацію не лише про структурні властивості нанооб'єктів, а й про їх електронні властивості з атомною роздільною здатністю. Для розробки нанотехнологій вирішальною виявляється також можливість контролювати атомні та електронні процеси з високою часовою роздільною здатністю, в ідеалі до часу, який дорівнює або менше періоду атомних коливань (до 10^{-13} секунд і менше). Необхідне також дослідження електронних, оптичних, магнітних, механічних та інших властивостей нанооб'єктів на «наноскопічному» рівні.

З урахуванням специфіки наноматеріалів, можна виділити низку методів структурного і хімічного аналізу – електронна мікроскопія, дифракційні та спектральні методи. Нижче подано короткий опис зазначених методів. Наводяться типи діагностичного обладнання, їх технічні характеристики та особливості застосування. Проводиться порівняння й аналіз можливостей різних методів і відповідного експериментального діагностичного обладнання.

7.1. Методи структурного та хімічного аналізу нанооб'єктів

Електронна мікроскопія. Методи мікроскопії служать для отримання інформації про наноструктуру матеріалів, дозволяють визначати розміри частинок, з яких складаються матеріали, спостерігати границі розділення, і таким чином досліджувати структуру різних речовин і матеріалів. Принципи дії сильно відрізняються для різних мікроскопів. Вони включають проходження електронів через зразок (просвічуюча електронна мікроскопія), відбиття електронів від зразка (відбиваюча електронна мікроскопія, мікроскопія повільних електронів, скануюча електронна мікроскопія) і відбиття іонів (польова іонна мікроскопія), сканування поверхні електронним пучком (скануюча електронна мікроскопія) або зондуючою голкою (скануюча електронна мікроскопія, силова атомна мікроскопія). Більшість методів мікроскопії, що використовуються для аналізу матеріалів, забезпечують роздільну здатність нанометрового масштабу, а польова іонна мікроскопія, скануюча тунельна мікроскопія і атомна силова мікроскопія дозволяють отримувати мікроскопічні зображення з атомною роздільною здатністю.

Просвічуюча електронна мікроскопія дає можливість отримати в одному експерименті зображення з високою роздільною здатністю і мікродифракційні картини тієї ж ділянки зразка.



Рис. 7.1. Фотографія просвічуючого електронного мікроскопа з термопольовою емісією JEM - 2100F (виробник JOEL Ltd, Японія)

На рис. 7.1 наведено фотографію мікроскопа JEM-2100F. Мікроскоп оснащений електронною гарматою з польовою емісією катода (FEG), яка дає пучок високої яскравості (у сто разів яскравіший, ніж з катодом із гексабориду лантану – LaB_6) і набагато стабільніший. Він об'єднує безліч додаткових функцій, таких як високочутливе сканування електронним пучком (STEM), система аналізу втрат енергій електронів (EELS), енергодисперсійний спектрометр рентгенівського випромінювання, що забезпечують простий спосіб збору цілого комплексу даних. Усі функції основного блоку, включаючи управління і відображення інформації, автоматизовані, що значно підвищує зручність використання. Система енергодисперсійного спектрометра має детектор новітньої конструкції, що підвищує чутливість аналізу низькоенергетичних областей у три рази порівняно з попередніми моделями EPC JEOL. Мікроскоп має систему побудови тривимірних зображень. Система послідовно, шар за шаром, отримує зображення об'ємного зразка, а потім за допомогою комп'ютерної програми реконструює тривимірне зображення з можливістю огляду з різних сторін. Мікроскоп має роздільну здатність 0,19 нм за точками, а за лініями – 0,1 нм.

Сучасні просвічуючі електронні мікроскопи забезпечують роздільну здатність до 0,1 нм і розмір ділянки, з якої отримується мікродифракційна картина – до 50 нм. За отриманим зображенням можливо робити висновки стосовно будови матеріалу, а за дифракційною картиною – про тип кристалічної ґратки. Цим методом можна проводити і мікродифракційний аналіз.

Залежно від складу матеріалу, в зоні вивчення отримують діаграми у вигляді точок (монокристали або полікристали з зерном, що перевищує зону дослідження), суцільні або ті, що складаються з окремих рефлексів, (дуже дрібні кристалики в зернах або кілька малих зерен). За допомогою мікродифракційного аналізу можливо також визначати орієнтування кристалів і розорієнтування зерен і субзерен. Як приклад, на рис. 7.2 наведено електронномікроскопічний знімок профілю частинок кобальту на підкладці з Al_2O_3 [3].

Просвічуючі електронні мікроскопи з дуже вузьким променем дозволяють за спектром енергетичних втрат електронів, що пройшли через досліджений об'єкт, проводити локальний хімічний аналіз матеріалу, в тому числі аналіз стосовно легких елементів (бор, вуглець, кисень, азот).

Іонно-польова мікроскопія. Інша техніка, що дає роздільну здатність, яка наближається до міжатомних відстаней, це іонно-польова мікроскопія. В іонно-польовому мікроскопі на металеву голку з гострим кінчиком, що знаходиться у камері з високим вакуумом, подається позитивний потенціал. При цьому електричне поле і його градієнт поблизу вістря досить великі, так що залишкові молекули газу при наближенні до нього іонізуються, передаючи електрони голці, а самі заряджаються позитивно.

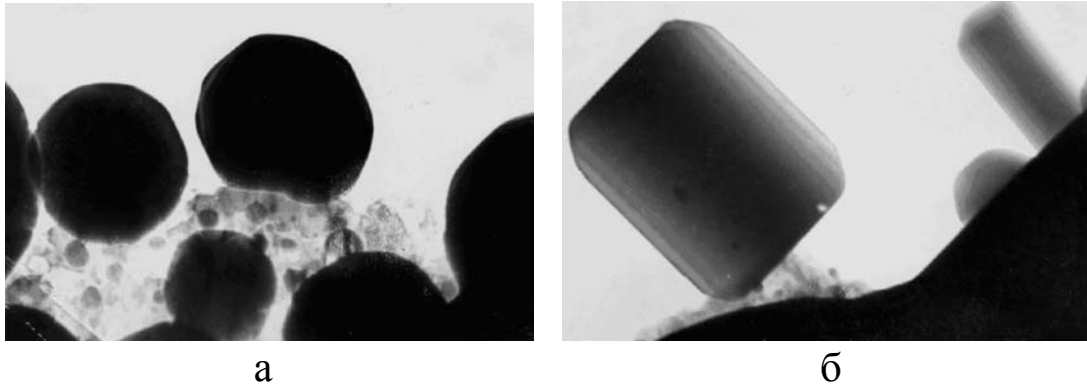


Рис. 7.2. Електронно-мікроскопічний знімок змінювання профілю частинок Со на підкладинці Al_2O_3 : а – вище граничної температури T_g ; б – нижче граничної температури T_g

Ці газоподібні катіони відштовхуються голкою і летять від неї уздовж ліній електростатичного поля на розташовану поблизу фотопластинку, на якій при зіткненнях утворюються засвічені точки. Кожна точка на пластинці відповідає атому на кінчику зонда, так що розподіл точок на фотопластинці являє собою сильно збільшене зображення розподілу атомів на кінчику голки.

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ). Ефективним способом отримання зображення поверхні зразка є сканування поверхні електронним пучком з утворенням растра аналогічно тому, як електронний пучок сканує екран телевізора.

Інформація стосовно поверхні може бути отримана і за допомогою скануючого твердотілого зонда, траєкторія якого проходить окремими, цікавими для вивчення, ділянками поверхні.

Сканування може здійснюватися зондом, який вимірює струм, що створюється електронами, які тунелюють між поверхнею зразка і кінчиком зонда, або зондом, що вимірює силу взаємодії між поверхнею і кінчиком голки. Основне застосування скануючої електронної мікроскопії пов'язане із візуалізацією топографії та карти розподілу елементів на поверхні.

На рис. 7.3 наведені отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії мікротопографії поверхні плівки Au, осадженої на поверхню TiO_2 (110) і відпаленої при 500°C .

Скануюча тунельна мікроскопія. Скануючий тунельний мікроскоп як зонд використовує голку з виключно тонким кінчиком. Цей кінчик підключають до позитивного полюса джерела напруги і наближають до поверхні, яку досліджують на відстані близько 1 нм. Електрони, що належать конкретним атомам на поверхні зразка, притягуються позитивно зарядженим кінчиком і перестрибують (тунелюють) на нього, утворюючи тим самим слабкий електричний струм.

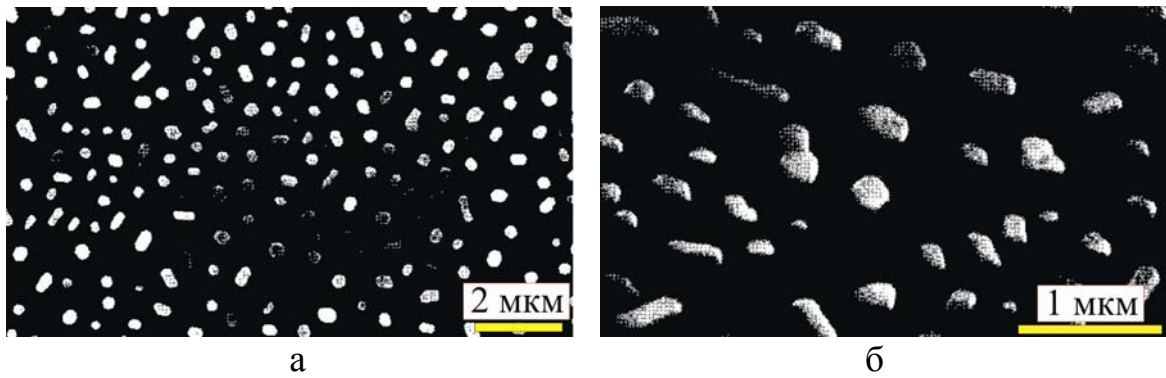


Рис. 7.3. Зображення плівок Au товщиною 120 Å, отриманих скануючою електронною мікроскопією: а – при нормальному падінні пучка; б – під кутом 45° [9]

Обмеженнями методу скануючої тунельної мікроскопії є обов'язковість електропровідності матеріалу зразка, що досліджується, і необхідність високого або надвисокого вакууму і низьких температур (до 50 – 100 К) для отримання високої роздільної здатності. У той же час для роздільної здатності в діапазоні близько 1 нм ці вимоги необов'язкові. На рис. 7.4, як приклад, наведена фотографія квазігексагональної реконструйованої поверхні Pt (100), запозиченої з роботи [9]. Елементарна комірка суперструктури містить понад 30 атомів у напрямі $[01\bar{1}]$ і шість атомів у напрямі $[011]$.

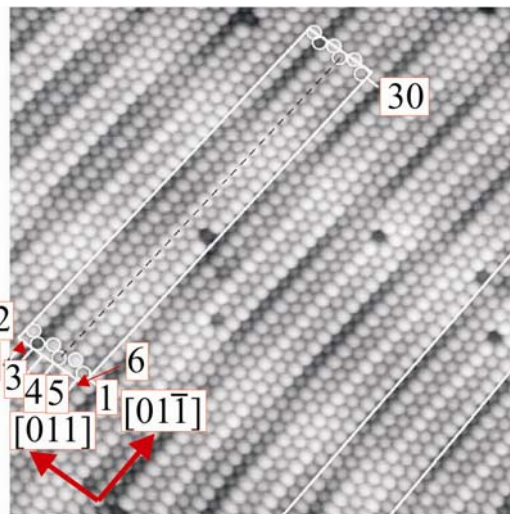


Рис. 7.4. СТМ-зображення квазігексагональної реконструйованої поверхні Pt (100) [9]

Атомно-силова мікроскопія. У цьому методі реєструють змінювання сили взаємодії кінчика зонда (голки) і поверхні, яка досліджується. Голка розташовується на кінці консольної балки з відомою жорсткістю, здатною згинатися під дією невеликих сил, що виникають між поверхнею зразка і вершиною вістря. Ці сили в багатьох варіантах методу можуть бути ван-дер-ваальсівськими (молекулярними), електростатичними або магнітними.

Балка з голкою носить назву кантилевера. Деформація кантилевера вимірюється за відхиленням лазерного променя, що падає на його тильну поверхню, або за допомогою п'єзорезистивного ефекту, що виникає в матеріалі кантилевера при вигинанні [9].

Фундаментальна відмінність між скануючим тунельним та атомно-силовим мікроскопами полягає в тому, що перший вимірює тунельний струм між зондом і поверхнею, а другий – силу взаємодії між ними. Атомно-силовий мікроскоп так само, як і скануючий тунельний мікроскоп, має два режими роботи. Атомно-силовий мікроскоп може працювати в контактному режимі з поверхнею, при якому основну роль відіграють сили відштовхування електронних оболонок атомів зонда і поверхні та в «безконтактному» режимі, коли зонд перебуває на більшій відстані і домінують сили Ван-дер-Ваальса. Як і у випадку скануючого тунельного мікроскопа, застосовується п'єзоелектричний сканер. Вертикальне переміщення зонда у процесі сканування може контролюватися змінюванням інтерференційної картини, створеної пучком світла, що направляється вздовж оптоволокна.

На рис 7.5 наведено фотографію атомно-силового мікроскопа MFP-3D Stand Alone виробника Asylum Research Int., США.



Рис. 7.5. Атомно-силовий мікроскоп MFP-3D Stand Alone (MFP-3D-SA)

На рис. 7.6, як приклад, наведено зображення морфології поверхні іонно-плазмового покриття Ti-Al-N, отриманого за допомогою атомного силового мікроскопа. Радіус вістря ~ 10 нм. Вимірювання проводилися на повітрі.

Очевидна перевага атомно-силової мікроскопії – це те, що вона застосовується для дослідження будь-яких типів поверхонь: провідникових, напівпровідникових і діелектричних. Сучасні прилади дозволяють вимірювати зусилля тертя голки, отримувати карту пружності ділянок досліджуваного матеріалу, здійснювати випробування зносостійкості методом нанесення подряпин. При використанні напівпровідникових алмазних голок за величиною змінювання ємності визначається ємність поверхні зразка, провідність приповерхневого шару, концентрація домішок. Роздільна

здатність на площині (координати x і y) складає близько 1 нм, а за висотою (координата z) – до 0,1 нм. Вузким місцем методу є стійкість матеріалу голки. Однак, для більшості досліджуваних матеріалів, твердості алмазної або фулеритової голки цілком достатньо. Всі три описаних скануючих мікроскопи надають інформацію стосовно топографії та дефектів структури поверхні з роздільною здатністю, близькою до атомної.

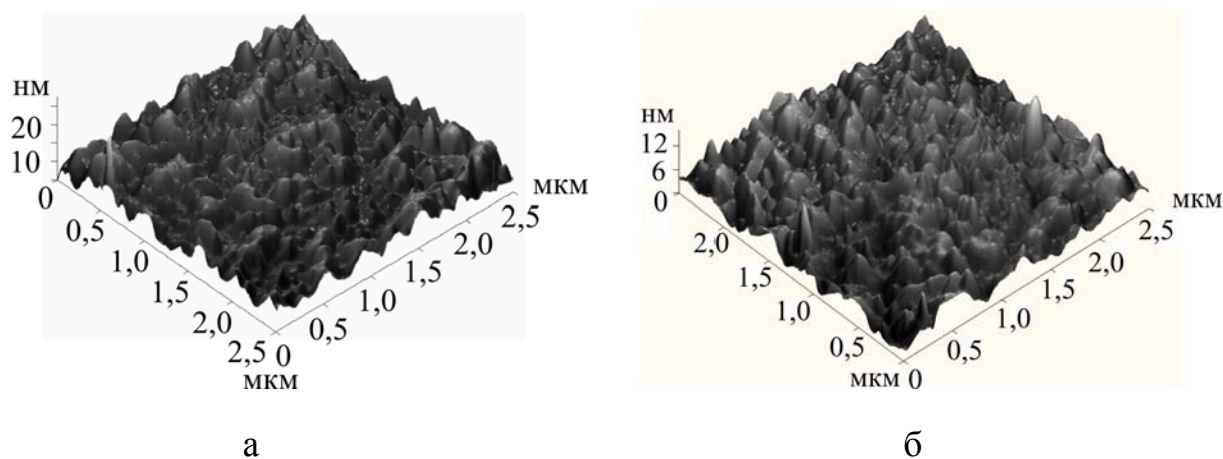


Рис. 7.6. Топографія поверхні покриття на основі (Ti-Zr-Si)N, отримана методом АСМ. Покриття отримано з застосуванням до підкладки потенціалу зсуву: а) $U_{zc} = 100$ В; б) $U_{zc} = 200$ В [10]

Рентгеноструктурний аналіз. Цей метод дозволяє проводити якісний фазовий аналіз, визначати параметри ґратки, атомні зміщення, обчислювати розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), величину мікрвикривлень з високою точністю [5]. Якщо на рентгенограмі виявляються фази, структуру яких даним методом визначити неможливо, то можливо ідентифікувати кожну фазу порівнянням кутів дифракції θ (або міжплощинних відстаней d_{HKL}) із даними для тих фаз, які очікуються в зразку (згідно з результатами елементного аналізу та фазових діаграм). Для цього можна використовувати довідкові таблиці міжплощинних відстаней і відносної інтенсивності ліній, а також комп'ютерну базу даних PCDFWIN. Основна частина картотеки (таблиці) містить спектр значень міжплощинних відстаней і інтенсивностей, упорядкований за спаданням величини d . У ній вказані три значення d для площин, що дають сильні рефлекси (послідовність запису відповідає зменшенню інтенсивності віддзеркалень), а також четверте значення, що відповідає найбільшій міжплощинній відстані, що спостерігається в даній речовині. Крім того, у картці зазначаються: назва, хімічна формула речовини, параметри елементарної комірки, кристалічної системи, просторова група і деякі фізичні характеристики. Картотека ASTM містить понад 25 тисяч еталонних спектрів і щороку до неї додаються 1500 – 2000 еталонів. На рис. 7.7 приведена фотографія сучасного рентгенівського дифрактометра фірми Bruker-AXS, Germany, який дозво-

ляє проводити рентгеноструктурний аналіз кристалічних порошків, визначати якісний і кількісний фазовий склад і структуру твердих тіл, параметри елементарної комірки, мікронапруги в кристалах. Установка оснащена: надшвидким позиційно-чутливим детектором для швидкісної зйомки VANTEC, системою паралельно-променевої рентгенівської оптики, енергодисперсійним детектором Sol-X, температурною приставкою для вимірювання у діапазонах температур 190 – 450 °С, а також пакетом програмного забезпечення для обробки дифрактограм, фазової ідентифікації, кількісного аналізу багатозазних зразків за методом Рітвельда, визначення розмірів кристалітів і мікронапружень за профілем ліній.



Рис. 7.7. Фотографія рентгенівського дифрактометра D8 Advance (Bruker-AXS, Germany, www.bruker-axs.de)

Дифракційний метод дозволяє обчислити розмір зерен, усереднений за об'ємом речовини, яка досліджується тоді як електронна мікроскопія є локальним методом і визначає розмір об'єктів лише в обмеженому полі спостереження. Для визначення величини ДКР застосовують різні методи – метод апроксимації, який лише приблизно може оцінити справжнє дифракційне уширення; метод Стокса дозволяє виділити криву дифракційного уширення без будь-яких припущень у вигляді функції описує профіль лінії; метод гармонійного аналізу. Методом гармонійного аналізу можливо

визначати розмір блоків до 10 – 15 нм і мікрвикривлення, що перевищують $4 \cdot 10^{-4}$.

На рис. 7.8, як приклад, наведені рентгенограми металевого нікелю з розміром зерна $\sim 2 - 10$ мкм і компактованого нанокристалічного нікелю із розміром зерна ~ 20 нм, взяті з роботи [8]. Перехід до наностану Ni приводить до істотного уширення дифракційних ліній. У загальному випадку рентгенівська дифракція не є методом, який може надати інформацію про структуру поверхні, тому що розсіювання від поверхні на п'ять порядків величини слабкіше розсіювання в об'ємі.

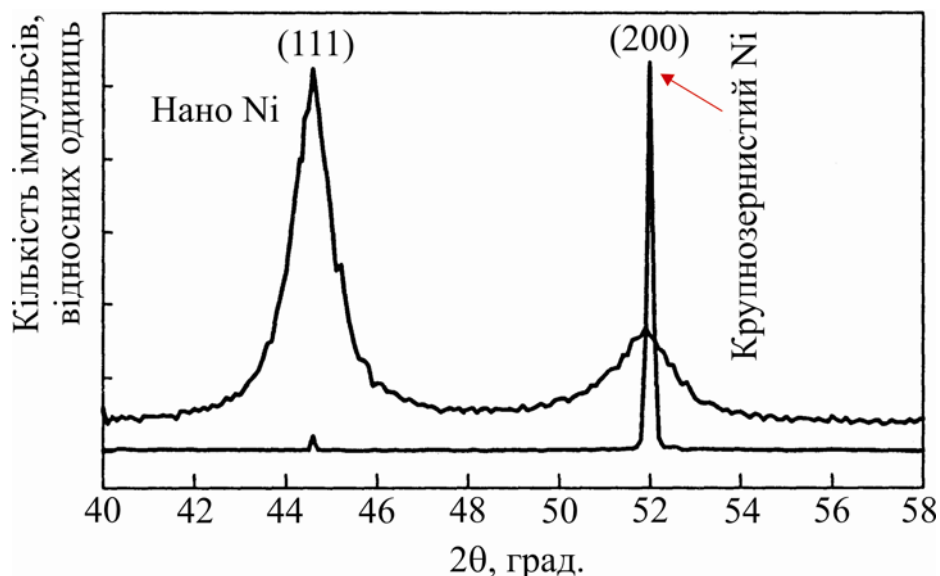


Рис. 7.8. Порівняння рентгенограм крупнозернистого і компактованого нанокристалічного нікелю [8]

У зв'язку з цим дані про структуру поверхні можна отримати при ковзному падінні рентгенівського випромінювання, коли кут падіння дорівнює або менше критичного кута для повного внутрішнього відображення.

Спектральні методи дослідження. Для дослідження поверхні твердих тіл зазвичай застосовують спектральні методи, засновані на аналізі енергетичних спектрів відображених випромінювань, що виникають при опроміненні дослідженого матеріалу електронами. Таких методів відомо кілька десятків. Однак не всі з них мають переважне або особливе застосування в галузі дослідження наноматеріалів. Так, наприклад, широко відомий метод рентгеноспектрального мікроаналізу має при кількісному аналізі діаметр аналізованої ділянки на зразку близько 1 – 2 мкм, а метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії – 2 – 10 мкм. У зв'язку з цим, нижче буде розглядатися низка методів, які, з одного боку, за своїми можливостями становлять інтерес саме для вивчення наноматеріалів, а з іншого – є найбільш ілюстративними і досить широко застосовуються.

Метод вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС). Цей метод є одним із найпоширеніших іонно-зондових методів локального аналізу складу твердих тіл за спектрами вторинної іонної емісії. Аналізу можна піддавати будь-які тверді речовини без будь-якої спеціальної підготовки (метали і сплави, напівпровідники, діелектрики). Реєструються всі елементи від водню до трансуранових. Він дозволяє отримати кількісний розподіл домішок за глибиною у поверхневих шарах різних матеріалів. Аналіз зразка проводиться в умовах високого вакууму. Поверхня зразка бомбардується пучком первинних іонів з енергією 0,1 – 100 кеВ. Стикаючись з поверхнею, первинні іони вибивають вторинні частинки, частина з яких – зазвичай 5 % – залишають поверхню в іонізованому стані. Ці іони фокусуються і потрапляють у мас-аналізатор, де розділяються відповідно до відношення їх маси і заряду. Далі іони потрапляють на детектор, який фіксує інтенсивність струму вторинних іонів і передають інформацію на комп'ютер. Головна особливість методу – дуже висока чутливість. Межі виявлення за концентрацією елементів досягають 10 – 7 %, за масою – 10 – 16 г. Мінімальний об'єм аналізованої речовини – 10^{-14} см³. Фотографія сучасної установки моделі TOF.SIMS-5, що дозволяє методом вторинно-іонної мас-спектроскопії аналізувати розподіл домішок у поверхневих шарах твердих тіл наведена на рис. 7.9.

В установці TOF.SIMS-5 вперше реалізований принципово новий режим пошарового аналізу, що поєднує статичний і динамічний режими ВІМС. Це дає унікальну можливість аналізу ультратонких структур з товщиною від 1 нм до 10 нм, оскільки відсутні ефекти формування перехідних областей, характерні для динамічного режиму ВІМС. У той же час використання коротких аналізуючих імпульсів дозволило істотно знизити довжину пролітної області аналізатора при збереженні високої (10000) розподільчої здатності за масою і значно підвищити частоту повторення імпульсів до 50 кГц. Тому в установці TOF.SIMS-5 досягнута дуже висока шпаруватість розпорошеного іонного пучка і висока швидкість розпилення порівняно з попередніми моделями, що дає можливість проведення пошарового аналізу до глибини 10 мкм, фактично граничної для задач ВІМС.

Метод ВІМС може успішно застосовуватися і для фазового аналізу речовини. Ймовірність іонізації атома залежить від фази речовини, у склад якої він входить, тому навіть при незмінній концентрації струм на детекторі залежатиме від того, яка саме фаза розпорошується в даний момент. Якщо зразок складається з декількох фаз, то за часовими спектрами можливо визначити глибину залягання тієї або іншої фази.

На рис. 7.10, як приклад, наведено спектр мас високотемпературного надпровідного матеріалу – $YBa_2Cu_3O_7$.



Рис. 7.9. Фотографія установки для аналізу за методом вторинно-іонної мас-спектроскопії TOF.SIMS-5 (VG Ionex, Великобританія)

Діапазон інтенсивностей піків на цьому спектрі типовий для ВІМС – спектрів, що отримуються на сьогоднішній день – вони перекривають близько п’яти порядків величини. Небагато методів мають настільки широкий динамічний діапазон, що є однією з переваг методу ВІМС поряд з його високою чутливістю. Присутність молекулярних іонів серед розпоросених із поверхні речовини робить цей метод особливо цінним при дослідженні молекулярних поверхонь і молекулярних адсорбатів, що лежать на поверхнях, так як спектр ВІМС матиме характерну форму, яку можна пов’язати з визначеним сортом молекул, якщо використовувати еталони.

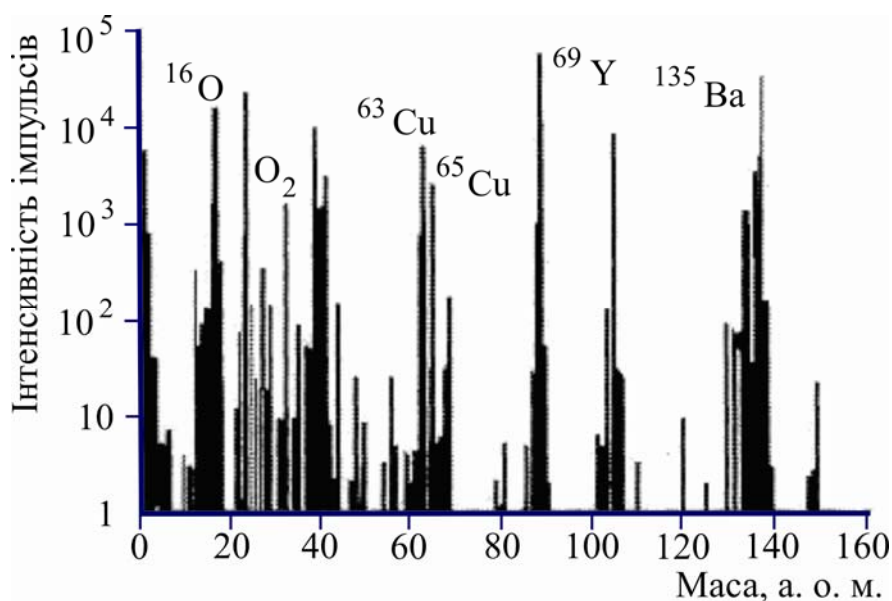


Рис. 7.10. Спектр вторинних іонних кластерів високотемпературного надпровідника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (енергія первинних іонів O^{+2} становила 4 кеВ) [13]

Електронна оже-спектроскопія. Метод ЕОС є одним з найпоширеніших спектроскопічних методів аналізу хімічного складу поверхні. Оже-спектроскопія дозволяє аналізувати склад декількох приповерхневих шарів зразка. Товщина шару, склад якого визначається методом ЕОС, відповідає середній довжині вільного пробігу (глибина виходу) оже-електронів. Глибина змінюється від $\sim 0,5$ нм (при енергії 50 еВ) до ~ 2 нм (при енергії оже-електронів 500 еВ). Таким чином, та частина спектру, яка знаходиться в низькоенергетичній області, є найбільш зручною для виявлення частинок на поверхні. Мінімальна площа аналізу обмежена діаметром електронної плями і становить 0,01 – 0,1 мм. На рис. 7.11 наведено фотографію сучасної установки для оже-спектроскопії фірми «Physical Electronics».



Рис. 7.11. Фотографія установки електронної оже-спектроскопії Scanning Auger Nanoprobe PNI - 680 фірми «Physical Electronics»

Однією з переваг ЕОС є вища ефективність аналізу легких елементів ($Z = 3 - 10$). Межі виявлення практично всіх елементів складають 0,1 – 0,01 % (за масою). Абсолютна чутливість методу досягає 10 – 14 г, або 10^{12} атом/см².

З метою забезпечення чистоти і стабільності стану поверхні зразка вакуум повинен бути не нижче за $1,3 \times 10^{-8}$ Па. Зразок, електронна гармата, аналізатор вторинних електронів і детектор розміщуються в надвисоковакуумній камері. В установках є додаткові іонні гармати для очищення і розпилення поверхневих шарів мішеней, системи термічної обробки, пристосування для розламування або сколювання зразків у вакуумі. Змінювання зразків здійснюється через систему шлюзування. Застосування рас-

трової методики дозволяє проводити двовимірний аналіз поверхні, а в поєднанні з іонним розпиленням – тривимірний аналіз приповерхневих шарів матеріалу.

Спектроскопія зворотного розсіювання Резерфорда. Резерфордівське зворотне розсіювання (РЗР) є одним із методів, що найчастіше застосовуються для кількісного аналізу елементного складу поверхневих шарів. Він застосовується для аналізу дуже широкого кола матеріалів і може бути еталонним для інших методів аналізу. Найточніші результати метод РЗР дає при аналізі елементів, маса атома яких більша, ніж маса атома матриці.

Метод зворотного розсіювання Резерфорда заснований на опроміненні поверхні зразка пучком іонів з енергією від 1 до 3 МеВ (зазвичай використовуються іони He^+ або H^+). Діаметр пучка, як правило, становить від 10 мкм до 1 мм. Спектр РЗР являє собою графік: по осі абсцис відкладено номер енергетичного каналу (n_i), в який потрапляє розсіяний іон з певною енергією, а по осі ординат – кількість іонів (H_i), що потрапляють у канал n_i . Залежно від типу аналізатора (напівпровідникового, магнітного і т. п.) можливо отримати різні характеристики зворотньо розсіяних частинок. Вихід зворотнього розсіювання з поверхні проявляє себе як поверхневий пік. Аналіз інтенсивності поверхневого піка дає інформацію про структуру поверхні. Як зразок на рис. 7.12 приведений спектр РЗР іонів гелію від плівки Al-Ni на молібденовій підкладинці. Цей спектр є одним з основних типів спектрів РЗР і зустрічається в експериментах із застосування методу Резерфордівського зворотнього розсіювання.

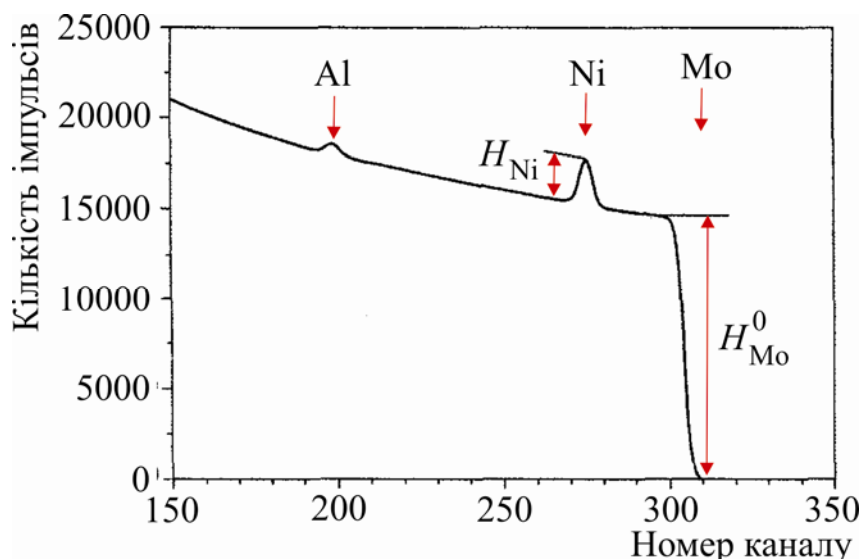


Рис. 7.12. Спектр РЗР від системи плівки Al-Ni на молібденовій підкладинці [13]

За допомогою методу РЗР можливо проводити якісний елементний аналіз зразка, склад дослідженої поверхні, кількісний елементний аналіз,

визначати товщину шару плівки, покриття, розподіл елементів за глибиною (тобто побудова концентраційних профілей).

Подальший розвиток всіляких методів діагностики (зокрема, діагностики, вбудованої в технологію), що враховують специфіку нанооб'єктів та їх характерні розміри, є невід'ємною частиною розвитку високих технологій отримання та аналізу властивостей наноструктур нового покоління.

7.2. Позитронна анігіляційна спектроскопія

Позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС) дозволяє визначати як електронну структуру досконалих кристалів, так і різні недосконалості особливо малих розмірів у твердих тілах і пористих системах, таких як вакансії, вакансійні кластери і вільні об'єми до одного кубічного нанометра [14, 15].

Метод заснований на вивченні особливостей анігіляції позитронів. Анігіляція позитронів (e^+) у речовині відбувається в результаті квазівільних зіткнень з електронами середовища або зі зв'язаних станів. Залежно від властивостей середовища, переважає той чи інший механізм.

Найкращі результати можна отримувати в тому випадку, коли застосовується комплекс методів: вимірювання часового розподілу анігіляційних фотонів (ЧРАФ) і вимірювання кутового розподілу анігіляційних фотонів (КРАФ) [16].

Вимірювання анігіляційних спектрів позитронів дозволяють характеризувати електронну структуру середовища, утворення та еволюцію дефектів, кінетику всередині трекових фізико-хімічних процесів у середовищі, що досліджується. В останні роки кількість позитронних спектрометрів у різних наукових центрах різко збільшується. Це пов'язано з тим, що ПАС, як правило, дає інформацію про будову речовини, яка недоступна для вивчення іншими експериментальними методами. Крім того, ПАС належить до числа неруйнівних методів дослідження – тобто її застосування не виключає подальше вивчення того ж самого об'єкта іншими методами.

Як джерело отримання позитронів використовують радіоактивні джерела позитронів, в яких відбувається реакція β -розпаду [3]. Схема реакції β -розпаду наведена на рис. 7.13.

Так, атомне ядро ${}^z\text{A}$ випромінює позитрон (β^+) і нейтрино (на схемі звичайно його не показують) перетворюється на атомне ядро ${}^{z-1}\text{A}$ іншого хімічного елемента. Однак кінцеве атомне ядро може опинитися в основному або збудженому стані (випромінюються β_1^+ або β_2^+). Збудження атомного ядра знімається шляхом випускання γ -кванту. Наявність таких γ -квантів відіграє важливу роль у методі вимірювання часу життя позитронів у речовині [16].

Для визначення довжини поглинання l (ослаблення) позитронів з радіоактивного джерела в речовині використовують формулу [16]:

$$l = (\mu \times \rho)^{-1},$$

де μ – масовий коефіцієнт поглинання позитронів (ослаблення позитронного пучка); ρ – щільність поглинаючої (ослабляючої) речовини.

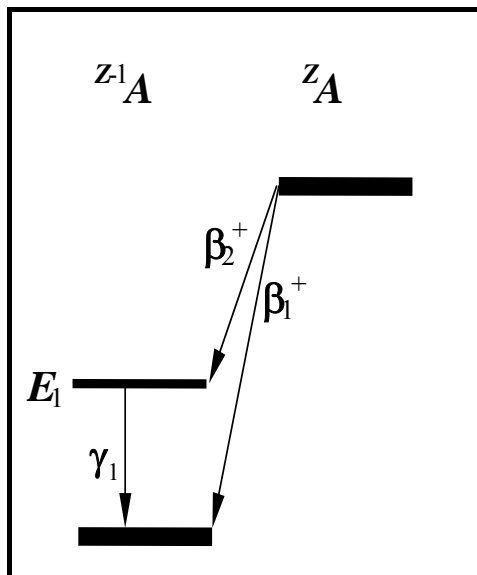


Рис. 7.13. Схема β -розпаду радіоактивного джерела позитронів, що використовується у методі анігіляції позитронів [16]

Пробіг позитронів із радіоактивних джерел у більшості речовин становить десятки або, у крайньому випадку, сотні мікрон.

Значення основних параметрів радіоактивних джерел, що використовуються в дослідженні речовини за допомогою позитронної анігіляції, наведені в таблиці 7.1.

Таблиця 7.1

Основні параметри радіоактивних джерел позитронів [16]

Радіоактивні джерела	Енергія β -розпаду, (E_β , МеВ)	%	Масовий коефіцієнт поглинання позитронів (μ , $\text{см}^2/\text{г}$)	Період напіврозпаданя
^{22}Na	0,54	99,94	41,7	2,6 роки
^{64}Cu	0,65	19,0	31,2	13 годин

Позитронами опромінюють зразки досліджуваних середовищ і експериментально вимірюються параметри анігіляції позитронів у них.

Знання механізму утворення та еволюції позитронного стану в речовині дозволяє встановити зв'язок між параметрами позитронного анігіляційного спектра і характеристиками (типом, концентрацією і розміром) нанодфектів у дослідженій речовині.

Дані літературних джерел свідчать, що точкові радіаційні дефекти з розмірами (діаметрами) від 2 до 10 Å є ефективними центрами захоплення позитронів. У зв'язку з цим, позитронний метод дозволяє ефективно оцінювати концентрації точкових радіаційних дефектів із розмірами ≤ 1 нм, практично недоступних для спостереження за допомогою існуючих на практиці методів. Відзначимо, що саме позитронні методи дозволили прямо встановити той факт, що в різних дефектних твердих тілах точковим дефектам належить переважна роль.

Протягом декількох років високочастотний низькоенергетичний позитронний пучок став ефективним інструментом для спектроскопії дефектів, заснованої на вимірюванні часу життя позитронів у приповерхневому шарі [17 – 19]. Позитрони з радіоактивного джерела термалізуються в тонкому шарі монокристалічного вольфраму і повторно емітують з енергією близькою 3 eV із загальною ефективністю близько 2×10^{-4} . Реемітовані позитрони формують безперервний пучок.

Основний принцип формування імпульсного пучка ґрунтується на стисненні безперервного позитронного пучка в імпульси довжиною 100 псек в області мішені при використанні спеціальних радіочастотних (високочастотних) пристроїв. Тактові сигнали для вимірювання часу життя отримують від одного з анігіляційних фотонів, а відповідні синхросигнали генерує радіочастотна система. Діаметр позитронного пучка в такій системі становить близько 4 мм.

Перша система такого виду була введена в експлуатацію в 1988 році. Вона дозволяла проводити вимірювання часу життя залежно від енергії позитрона, а значить і глибини проникнення у зразок.

З метою підвищення якості вимірювань спектру (зменшення вкладу фонових сигналів, зниження рівня сигналів від зворотного розсіювання), а також збільшення часових інтервалів вимірювання до 20 нсек і досягнення найкращого коефіцієнта заповнення, у 1993 році система була модифікована. Така система дозволяла проводити вимірювання залежно від змінювання температури. Більш детальну інформацію можна знайти в роботі [19]. Схеми установки низькоенергетичного пульсуючого позитронного пучка наведена на рис. 7.14.

Вбудований фільтр Віна запобігає повторному досягненню поверхні позитронами, відбитими у зворотньому напрямі при кутах менших 90° .

Диференційне відкачування забезпечує вакуум поблизу мішені близько 10^{-10} млбар. Крім того, нещодавно встановлена нова система замінування зразків дозволяє досліджувати кілька зразків без порушення вакуумних умов. Нова система регулювання температури дозволяє змінювати температуру зразків від 10 до 600 К. Камера для зразків знаходиться в горизонтальному положенні, що дозволяє досліджувати рідкі матеріали, особливо рідкі метали і сплави.

Окрім можливості здійснювати вимірювання часу життя як функції енергії позитрона, а значить глибини проникнення позитронів у зразок, існує ще одна перевага даної системи порівняно зі звичайною методикою вимірювання часу життя – це відсутність обмежень інтенсивності позитронів завдяки випадковим співпадинням. Один із тактуючих сигналів надходить із високочастотної системи, а кінцевий рівень суміщення еквівалентний швидкості обліку детектора для анігіляційного фотона (єдина швидкість). Швидкість відрахунку може підвищуватися майже необмежено, у разі використання дуже інтенсивного основного джерела позитронів.

Однак профіль дефектів за глибиною складно визначити напрямом. У зв'язку з цим, зразок зазвичай ділять на досить тонкі частини, щоб допустити в них сталість концентрації дефектів і щільності позитронів. Параметри анігіляції підганяють у вигляді функції енергії за допомогою нелінійної процедури, і таким чином отримують розподіл дефектів у напрямі перпендикулярному поверхні.

Для визначення профілю дефектів застосовується пакет програм VERFIT. Він дозволяє здійснювати оцінку даних, отриманих при експериментах з використанням пучків повільних позитронів (van Veen та ін 1990, 1995) [20, 21]. Гаусові криві є аналітичною функцією профілю дефектів або тонкого зрізу з постійною концентрацією дефектів і розглядаються як вхідні дані для спеціальних програм. Як і гаусіан, ступінчаста функція розподілення концентрації дефектів може адекватно описувати експериментальні дані. Досить часто стає можливим визначити, яка функція найкращим чином описує реальний профіль дефекта. Це відбувається через широкий профіль імплантації позитронів і їх дифузії, яка сама по собі є функцією концентрації дефектів.

Ще один алгоритм (програма POSTRAP) для оцінки профілів повільних позитронів за глибиною з метою вимірювання розподілу концентрації дефектів представлений в роботі Aers (1995). Ця програма дозволяє вивчити вплив дефектів і електричного поля на дифузію позитронів. Це дозволяє отримати довільні форми профілю імплантації позитронів.

Так у роботі [22] для розподілу дефектів за глибиною отриманих покриттів використовувався мікропучок повільних позитронів (Halle, Germany). Вимірювався S-параметр залежно від падаючого пучка позитронів, тобто глибини аналізу. Як впливає з робіт, наноструктурні матеріали, отримані компактуванням, є хорошими пастками для позитронів, які

потім анігілюють з двома або трьома компонентами часу життя позитронів T_2 , T_3 , які пов'язують з анігіляцією позитронів межами зерен. З результатів, представлених на рис. 7.15а, б видно, що профілі дефектів (S-параметр) значно відрізняються для різних режимів осадження зразків, наприклад, 504 ($P = 5 \times 10^{-3}$ торр, $U_{zc} = -200$ В) та 508 ($P = 8 \times 10^{-4}$ торр, $U_{zc} = -100$ В).

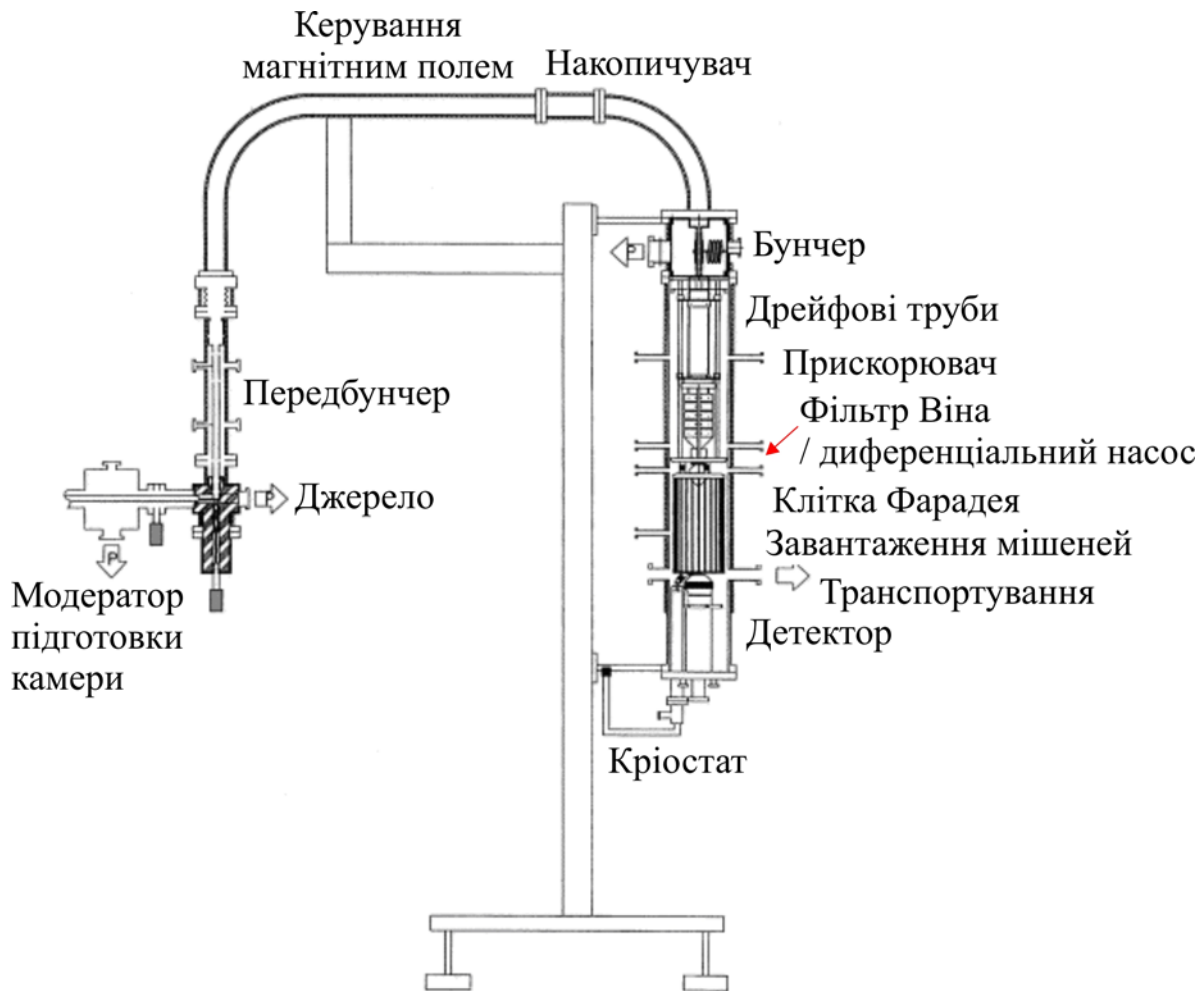
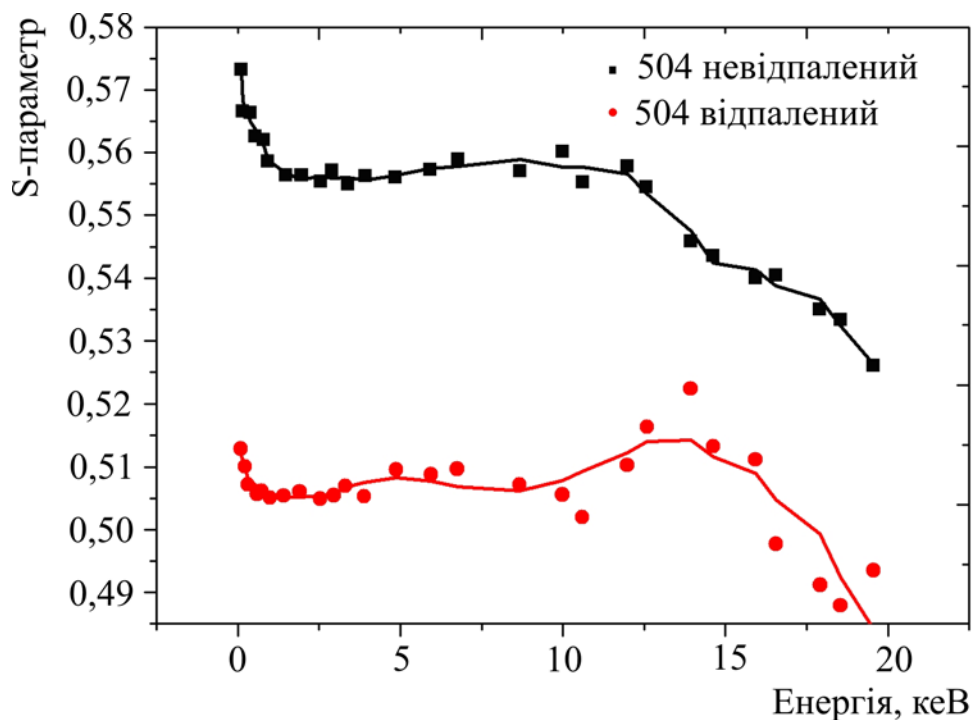


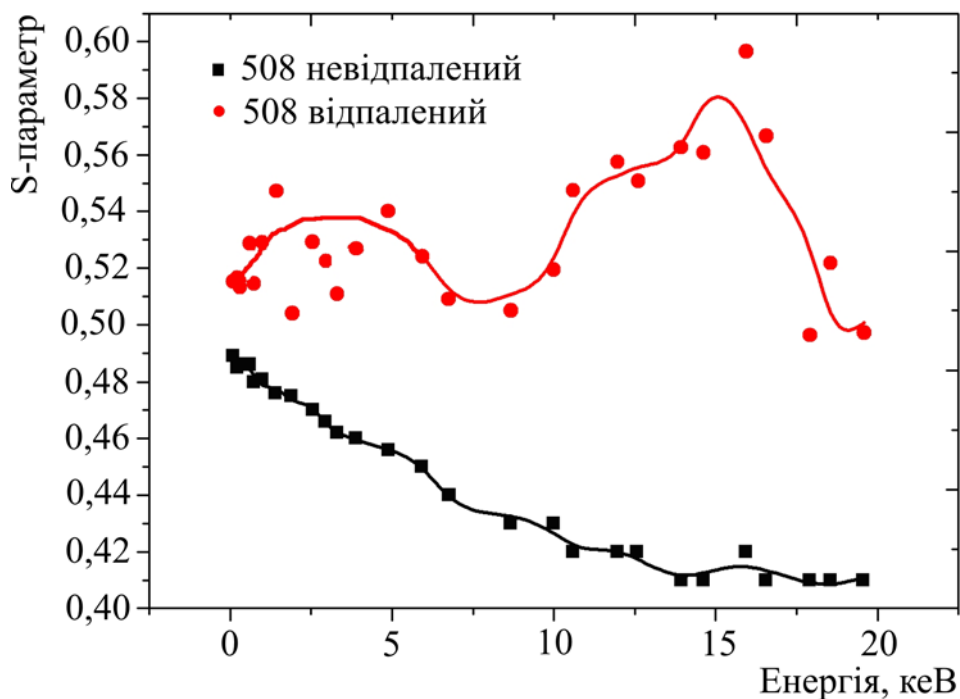
Рис. 7.14. Схематичне зображення поліпшеної установки низькоенергетичного пульсуючого позитронного пучка

Відомо, що відпалювання за температури $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводить до збільшення швидкості дифузії атомів межами зерен, що може привести до формування двофазної наноструктурної системи. Проведене відпалювання у вакуумній камері з тиском 5×10^{-3} Па приводить до змінювання S-параметра. Для зразків серії 504 величина S-параметра після відпалювання зменшується від 0,58 – 0,56 до 0,52 – 0,51 і лише тоді енергія аналізуючих позитронів наближається до 12,5 – 15,0 кеВ, спостерігається підвищення величини S-параметра до 0,53. У разі зразків серії 508 (рис. 7.15б) у покритті майже відсутні чутливі до позитронів дефекти за всією глибиною аналізу покриття і тому величина S-параметра мінімальна і становить 0,49.

Відпалювання за температури 600 °С приводить до того, що величина S-параметра значно зростає до 0,53 у приповерхневих ділянках, потім при збільшенні глибини аналізу за енергії позитронів від 14 до 17 кеВ відбувається зростання S-параметра і наближається до максимально можливого значення 0,59.



а



б

Рис. 7.15. Залежність S-параметра доплерівського уширення анігіляційного піка, виміряного за глибиною покриття (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N у зразках після оса-дження і в результаті відпалювання за температури 600 °С (5×10^3 Па): а – 504; б – 508 [22]

Для зразків серії 508 ($U_{zc} = -100$ В) величина пружної деформації менша, ніж напруження стиснення (1,9 % деформації стиснення). Це стимулює посилення процесу дифузії як атомів азоту, так і кисню поблизу поверхні, тому на залежностях S-параметра видно два піки. Цей результат свідчить, що з'явилися нові канали аннігіляції для позитронів, які з великою ефективністю або з більш високою швидкістю захоплення притягуються дефектами, що з'явилися у результаті відпалювання на міжфазній межі, формуючи квазіаморфні фази нітридів. Про це свідчать результати аналізу за допомогою μ -PIXE, які вказують на те, що на поверхні формується оксидна плівка, через що зростає значення S-параметра. За глибиною відбувався перерозподіл елементів, що свідчить про формування нових фаз на межах зерен.

Приклад визначення профілю дефекту показаний на рис 7.16. S-параметр вимірювався як функція енергії імплантації позитронів у кремнії, імплантованому миш'яком (Gebauer та ін., 1995). Ці дані підганялися за допомогою VERFIT, розглядаючи модель чотирьох пластинок різної щільності дефектів або розподіл дефектів за типом гаусіана.

Крива, що проходить точками даних, отримана за допомогою VERFIT (підгонка за варіацією енергії позитронів). Дані і підгонка для Si, вільних від пасток, вказані як еталон.

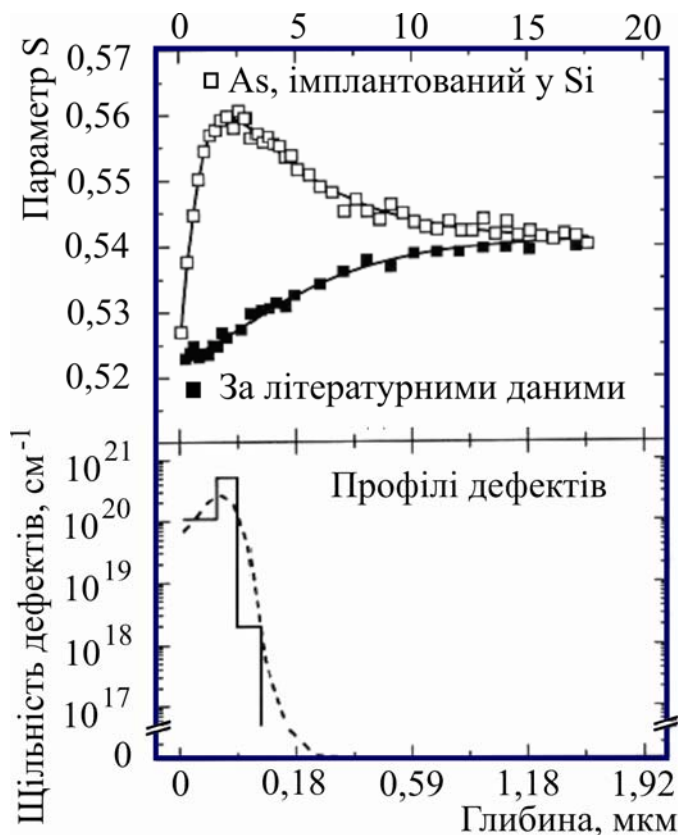


Рис. 7.16. Залежність S-параметра від енергії падаючих позитронів для зразка кремнію, імплантованого миш'яком при дозі 5×10^{13} см⁻² (60 кеВ)

Чотири зрізи з різними густинами дефектів або розподіленням дефектів у вигляді гаусіана обрані як модель для цієї підгонки. Структура шару, яка показала найкращі результати підгонки, представлена у нижній частині рисунка (Gebauer та ін., 1995) [20, 21].

Вищезгадані програми забезпечують отримання відносного числа позитронів, які дифундують назад до поверхні, f_s . Такі експерименти за зворотною дифузиею мають ту перевагу, що швидкість захоплення позитронів на пастках можна визначити також у разі насиченого захоплення позитронів дефектами, навідміну від звичайних методів.

Таким чином, метод позитронної анігіляційної спектроскопії відкриває нові можливості дослідження вільних об'ємів нанометрових розмірів у дефектних твердих тілах і пористих системах (металах, напівпровідниках і іонних кристалах) і нанокристалічних компактованих матеріалах, що застосовуються у нано- і мікроелектроніці.

7.2.1. Позитронна мікроскопія

7.2.1.1. Скануючий позитронний мікроскоп

Результати досліджень, які дозволили створити імпульсний позитронний пучок, були покладені в основу розробки скануючого позитронного мікроскопа (СПМ), з позитронним пучком змінної енергії та діаметром мікронної розмірності. СПМ є комбінацією звичайного скануючого електронного мікроскопа і імпульсного позитронного мікроскопа мікронних розмірів з тривалістю імпульса близько 100 псек. Повна схема установки представлена на рис. 7.17.

У режимі електронного пучка поверхня зразка відображається без особливостей. Цікаві ділянки можуть бути обрані на цьому зображенні неруйнівним способом для подальшого неруйнівного дослідження та аналізу за допомогою позитронного мікроскопа [23 – 25]. Така методика ґрунтується на досвіді попередніх досліджень позитронного пучка і останніх досягненнях в області оптики частинок. Фундаментальна відмінність між системами позитронного й електронного пучка полягає у значеннях щільності потоку. Щільність потоку типового джерела електронів на LaB_6 перевищує щільність потоку даного моноенергетичного пучка на 10^{16} . Однак, використання інтенсивного джерела позитронів покращує це співвідношення на кілька порядків [26]. Однак, зонд, що забезпечує роботу скануючого позитронного мікроскопа, повинен якомога краще супроводжувати (підтримувати) потік позитронів, на відміну від звичайного пучка він забезпечує роботу скануючого електронного мікроскопа, принцип дії якого заснований на вузьких

апертурах і відповідних втратах інтенсивності, у зв'язку з чим для СПМ необхідно застосування повторного уповільнення.

Розробка СПМ вимагає вирішення таких найважливіших задач: забезпечення достатньої просторової та часової розподільної здатності, ефективного використання позитронного випромінювання, достатня механічна і електрична стабільність роботи, низький рівень магнітного фону і прийнятний розмір камери для зразків.

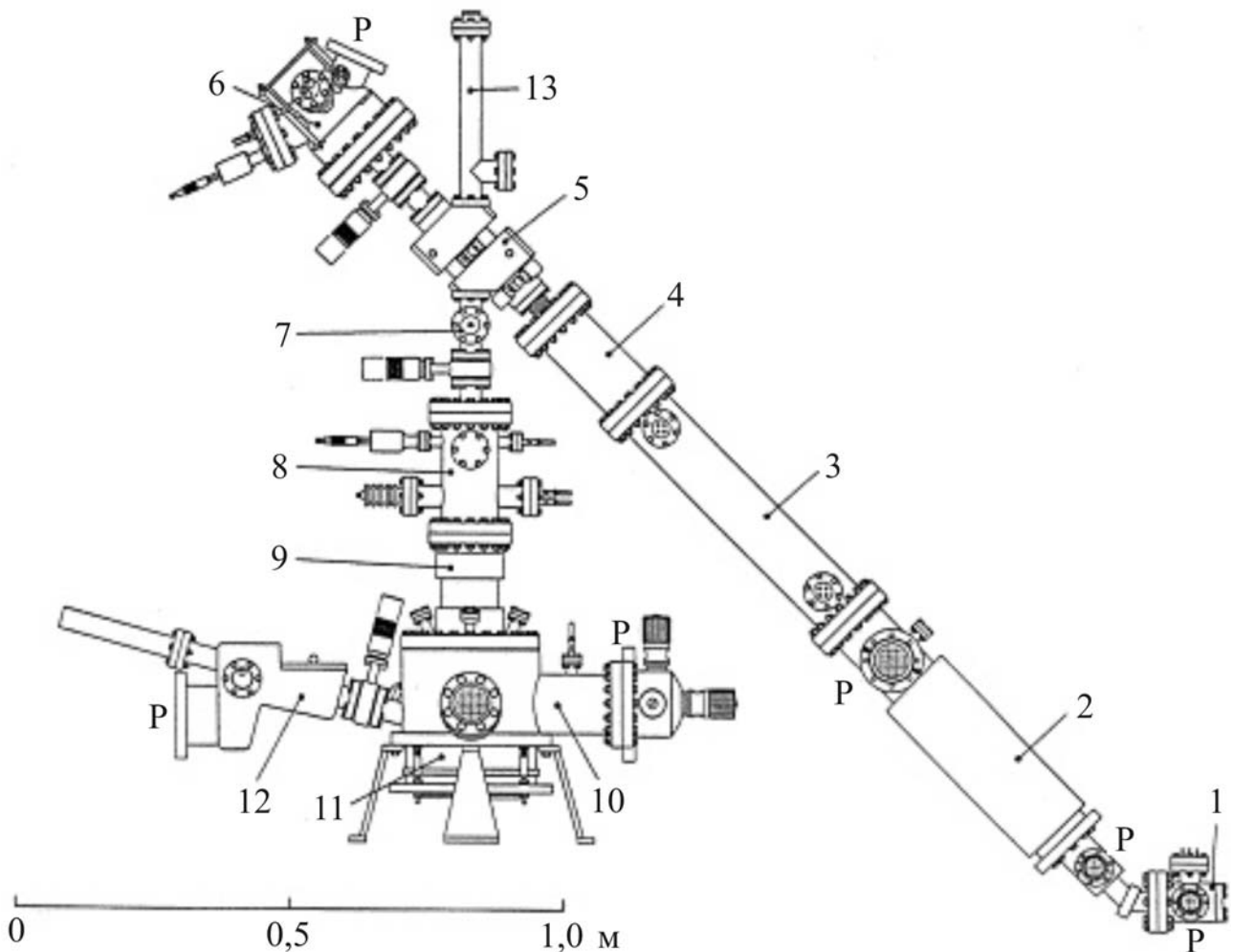


Рис. 7.17. Схема пристрою скануючого позитронного мікроскопа: 1 – джерело випромінювання і сповільнювач; 2 – прольотна труба для формування імпульсів (пилкоподібних); 3 – перший формувач; 4 – прискорювач; 5 – перемикач пучків; 6 – блок повторного сповільнювача; 7 – другий формувач; 8 – головний прискорювач (0,5 – 30 кеВ); 9 – скануючі котушки (відхиляють); 10 – камера для зразків із маніпулятором; 11 – лінза, що формує зонд із детектором, розташованим на центральній осі каналу; 12 – замок; 13 – електронна гармата; P – отвір для відкачування

Дана система працює за умови надвисокого вакууму 10^{-9} – 10^{-10} мбар. Камера для зразків з розмірами $20 \times 20 \times 3$ мм³ може бути поміщена в СПМ за допомогою замикаючої системи. Без втрат просторової

розподільчої здатності найменша площа сканування в режимі позитронів і електронів становить 600×600 мкм². За допомогою маніпулятора камери будь-яка цікава ділянка може бути розташована в межах області сканування. Сповільнювач джерела позитронів з'єднаний з першим і виробляє нескінченний пучок позитронів з кінетичною енергією 20 еВ, який потім направляється у пролітну трубу. У цій прольотній трубі застосовується пилкоподібний сигнал з частотою 50 МГц. Стиснення позитронів нескінченного пучка кожні 20 нсек у пучки шириною 2 нсек. Стиснення у пролітній трубі набагато ефективніше, ніж звичайне: 30 % втрат і порівняно 90 % відповідно. Позитрони, залишивши пролітний простір, прискорюються до 800 еВ синусоїдальним формувачем (резонатором). Перший формувач має конструкцію аналогічну тій, яка застосовувалася раніше у попередній системі [27]. Гаситель шумів пучка, розташований перед входом у формувач, пригнічує фонові сигнали, що виникають завдяки позитронам, які знаходяться поза імпульсу передформувача. Перший формувач знижує величину імпульсу з 2 нсек до 200 псек за допомогою повторного сповільнювача, який являє собою кристал вольфраму, поміщений у кріостат, що працює за умов температури рідкого азоту. Після охолодження кристала вольфраму до 80 К поперечне розсіювання енергії повторно уповільнених (повторно проемітованих) позитронів знижується у три рази, і в решті-решт знижує до 40 % плями на діаметрі. У найближчому майбутньому планується охолодити кристал вольфраму до температур рідкого гелію з метою знизити поперечне розсіювання енергії.

Оптика блоку повторного уповільнення – це комбінація електричних і магнітних лінз, які фокусують вхідний паралельний позитронний пучок на повторний сповільнювач і, крім того, направляють випромінювання повторно уповільнених позитронів у вигляді паралельного пучка з кінетичною енергією 200 еВ [28, 29]. З метою розділення вхідного і повторно уповільненого пучків і наступне направлення їх в оптичну колону, в системі встановлений тороїдний відбивач. На вході в оптичну колону номінальне значення діаметра пучка складає 1,5 мм при ширині імпульсу близько 100 псек. Оптична колона прискорювача забезпечує енергії імплантації від 0,5 до 30 кеВ. Котушки відхилення та камери для зразків і магнітних лінз формують зонд.

На вході прискорювача пульсуючий пучок надходить у велику камеру Фарадея, всередині камери для зразків у магнітному полі лінз формується зонд при напрузі відповідній кінцевій стадії імплантації. Отже, витки відбивача для магнітного поля, що керує скануючим пучком встановлені поза вакуумної камери. Унаслідок дуже великої різноманітності методик вимірювань за допомогою позитронного пучка, камера для зразків повністю відрізняється від аналогів, що застосовуються в скануючому електронному мікроскопі. З метою отримання високої

швидкості підрахунку анігіляційних фотонів, найбільший детектор необхідно поміщати якомога ближче до камери для зразків. З іншого боку, половина простору в передній частині камери має бути звільнена від матеріалу для зупинки спотворень спектра часу життя, які можуть виникати у результаті анігіляції зворотно відображених позитронів на стінках вакуумного обладнання. Основні вимоги до конструкції повинні відповідати однополюсній лінзі з бічними зазорами, яка розташована позаду камери із зразками поза вакуумної камери з детектором випромінювання всередині полюсного башмака центрального поля [29]. Сцинтиляційний кристал, виготовлений з BaF_2 , встановлений безпосередньо на Valvo XP 2020 Q фотомультиметрі, який використовується як детектор позитронів з енергією 511 кеВ. У повторному сповільнювачі розмір плями пульсуючого пучка зменшується до 20 мкм. Щільність фазового простору реемітуючих з цієї плями перевищує щільність на одному з перших сповільнювачів на 3×10^4 . Досі типовий коефіцієнт передачі у фазовому просторі лише на одному етапі повторного уповільнення був усього лише 20 [30]. Це означає, що в даному СПМ один етап повторного уповільнення буде замінений трьома етапами, які необхідні для інших методів [30], при чому кінцева величина інтенсивності буде зменшена у 25 разів. Це поліпшення досягнуто завдяки добре збалансованій системі передачі позитронного пучка, унікальним характеристикам однополюсної лінзи і застосуванню стиснення за часом, все це збільшує у 50 разів коефіцієнт передачі у фазовому просторі.

Зображення, отримане за допомогою електронного пучка, який проходить таку ж оптичну колону, що й позитронний пучок, є швидко одержаним і важливим еталоном для вибраної області, яка потім буде досліджуватися за допомогою позитронного пучка, що забезпечує ідеальне фокусування й юстирування оптичної колони. Зображення сітки з золота, отримане за допомогою електронного пучка, представлено на рис. 7.18.

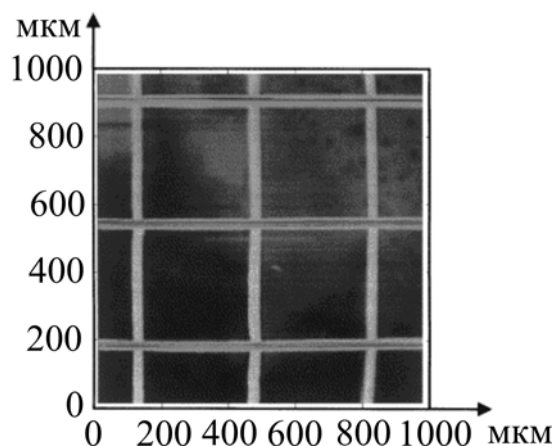


Рис. 7.18. Зображення в електронах сітки з золота з кроком 360 мкм і шириною перемичок 30 мкм

Фактичне формування (модулювання пучка за щільністю) і ефективність повторного уповільнення визначені як 70 % і 23 % відповідно. Просторова роздільна здатність, виміряна для позитронного пучка, становить 1 мкм. Для електронного пучка це значення було дещо менше. Для практичних застосувань необхідно використовувати попереднє джерело позитронів з метою одержання прийняттого часу вимірювань. Типовий спектр часу життя містить 10^6 відліків. Планується використовувати джерело позитронів на ^{58}Co . При зазначеній раніше ефективності використання такого джерела дозволить отримати $5,8 \times 10^5$ позитронів на секунду на мішені і рівень 2×10^4 на секунду на детекторі анігіляційних фотонів. Для дуже інтенсивного джерела позитронів, наприклад, при використанні джерела сконструйованого на реакторі [26, 30] очікується збільшення понад 10^3 .

Представлений у роботах пульсуючий позитронний пучок і скануючий позитронний мікроскоп це перші діючі системи такого типу. Обидві системи розроблені не лише для демонстрації явищ (принципів), а скоріше для загального застосування. Дані розробки відкривають нові можливості для досліджень у мікрометровому діапазоні приповерхневих ділянок, що особливо важливо для фізики твердого тіла та матеріалознавства.

Перспективні розробки Університету Бонна дозволили розробити конструкцію такого пристрою, який є комбінацією скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) з позитронним мікрозондом. До ділянок зразка, отримане за допомогою СЕМ зображення, використовували для подальших позитронних вимірювань з більш високою роздільною здатністю на площині. З цією метою моноенергетичне позитронне джерело інтегрували в оптичну систему промислового електронного мікроскопа (Greif та ін 1997) [20, 21]. Електронна гармата була замінена на магнітну призму для енергетичної фільтрації позитронів. Електричний і позитронний пучки направлялися через цю призму, при цьому в оптичній осі мікроскопа магнітне поле було однаковим (рис. 7.19).

Позитронний пучок направляють через оптичну вісь мікроскопа. Електронний пучок використовується для вибору ділянки досліджень і вимірювання доплерівського уширення.

З метою зниження рівня фонових сигналів, відстань між джерелом і детектором було збільшено, а переривник розміщено у тильній частині на лінії проходження пучка. Новий 50 МГц основний формувач, встановлений на пролітній трубі прискорювача, згодом віддалявся від мішені, залишаючи просторішою камеру зі зразком. Таким чином знижувався вплив зворотного відображення позитронів.

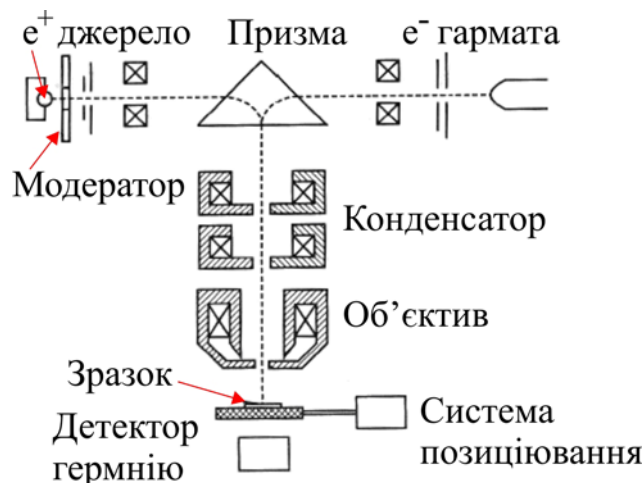


Рис. 7.19. Комбінація скануючого електронного мікроскопа (Zeiss/Leo) і позитронного мікрозонда, реалізованого в Університеті Бонна (Greif та інші, 1997)

7.2.1.2. Просвічуючий позитронний мікроскоп

Перший просвічуючий позитронний мікроскоп (ППМ) був реалізований van House і Rich (1988) [20, 21]. Було досягнуто збільшення в 55 разів при проходженні позитронів через полімерну фольгу. Просвічуючий позитронний мікроскоп може мати і багато нових застосувань порівняно з просвічуючим електронним мікроскопом (ПЕМ). Порівняння формування контрасту у просвічуючому позитронному мікроскопі і ПЕМ може дати цінну інформацію за конкретними елементами на ефективній площі відображення. Знижене малокутове розсіювання позитронів управляється шляхом ефективнішого екранування ядер. Необхідно відзначити, що існує сильне розходження між електронною та позитронною мікроскопією в контрасті амплітуд, яка залежить від атомного числа Z . Таким чином, порівняння механізмів отримання контрастів обох методик може дозволити отримати важливу інформацію про хімічні властивості матеріалів.

Мікроскоп заснований на явищі реемісії позитронів (PRM) використовує ефект негативної роботи виходу позитронного пучка на деяких поверхнях (див. Schultz і Lynn, 1988). При цьому відбувається експозиція поверхні зразка в позитронному пучку з енергією в кілька кеВ. Проникаючі позитрони термалізуються і дифундують, у результаті чого більша їх частина досягає поверхні. Поперечний розподіл реімітованих позитронів використовується для формування зображення за допомогою позитрончутливого детектора, такого як багатоканальна пластина. Темний контраст виходить (проявляється) на цьому зображенні, коли приповерхневі дефекти перешкоджають емісії позитронів. Таким чином, PRM являє собою надзвичайно чутливий інструмент для визначення позитрон-активних дефектів на поверхні і в приповерхневій області. Такий мікроскоп був реалі-

зований у геометрії відбиття (відбиває конфігурації) House і Rich (1988) [20, 21]. Вони отримали просторову розподільчу здатність 2,3 мкм.

На даний момент позитронна мікроскопія знаходиться на ранній стадії розвитку (див. огляд Waeber 1990). Основним недоліком даної методики є відсутність позитронного пучка з достатньою яскравістю й обмеженою просторовою розподільною здатністю, оскільки недоступні точкові джерела позитронів.

Таким чином, метод позитронної анігіляційної спектроскопії відкриває нові можливості досліджень вільних об'ємів нанометрових розмірів у дефектних твердих тілах і пористих системах (металах, напівпровідниках і іонних кристалах) і нанокристалічних компактованих матеріалах, що застосовуються в нано- і мікроелектроніці.

7.3. Механічні випробування твердих тіл на нанотвердість

Структура і властивості поверхні визначають багато службових властивостей виробів. Розвиток і застосування високих технологій інженерії поверхні для модифікації поверхневих шарів дозволяє формувати плівки і покриття, у тому числі нанорозмірні, що мають унікальне поєднання властивостей, що принципово відрізняються від властивостей матеріалів, оброблених традиційними методами. Впровадження нанотехнологій у сучасній електроніці вимагає вимірювання фізичних, механічних і трибологічних властивостей матеріалів, що застосовуються на субмікронному і нанометровому рівні.

На фотографії (див. рис. 7.20) зображена машина Instron 5969 для механічних випробувань зразків.



Рис. 7.20. Випробування делікатних зразків на машині Instron 5969 (www.instron.com)

Для вивчення впливу структури матеріалу на механічні властивості здійснюється комплекс механічних випробувань зразків матеріалів з нанокристалічною структурою. Випробування на розтягування проводяться в основному на універсальній малошумній розривній машині Instron зі швидкістю деформування 0,5 мм/хв і з реєстрацією в режимі реального часу сигналів акустичної емісії (АЕ) за допомогою чотирьохканальної системи DiSP (США). Досліджуються міцність і пластичні властивості, параметри тріщиностійкості матеріалів, а також аналізуються характеристики АЕ: амплітудний розподіл сигналів, швидкість накопичення і сумарне число сигналів емісії на всіх стадіях навантаження.

Випробування на твердість належить до часто використовуваних методів механічних випробувань матеріалів, оскільки з його допомогою можна визначити з відомими обмеженнями кількісні зв'язки з деякими властивостями, поведінкою матеріалу за певних навантажень. Існує велика кількість приладів для вимірювання твердості, серед яких автоматичний мікротвердомір DM-8 фірми Affri (Італія) відповідає високим вимогам, що пред'являються при роботі в лабораторії та на виробництві (рис. 7.21).



Рис. 7.21. Фотографія мікротвердоміра DM-8 фірми Affri

Використання автоматичної системи аналізу зображення PRECIDUR® дозволяє проводити вимірювання в ручному режимі або повністю автоматизувати процес вимірювання мікротвердості. Для даного приладу існує певний набір команд, за допомогою яких можна задавати параметри проведення мікроіндентування з урахуванням особливостей кожної конкретної задачі дослідження. Наприклад, можна задавати напрям індентування, вказувати кількість відбитків, відстань між ними, навантаження на індентор, виробляти індентування на зварному шві, використовуючи метод інтерполяції, проводити дослідження багатофазних ма-

теріалів і т. п. Вбудована цифрова камера дозволяє не лише візуалізувати на моніторі комп'ютера досліджену поверхню зразка, але і проводити фотозйомку залишкових відбитків після мікроіндентування.

Для визначення механічних характеристик – твердості і модуля пружності тонких поверхневих шарів використовується метод безперервного індентування при малих навантаженнях, який отримав назву наноіндентування, оскільки навантаження індентора проходить на глибину від декількох десятків до сотень нанометрів. Методи наноіндентування і мікроіндентування дозволяють вивчати мікромеханічну поведінку і структурну чутливість механічних властивостей на малих зразках, тонких плівках, покриттях [31 – 33]. На рис. 7.22 приведена блок-схема наноіндентометра. Даний прилад в основному оснащується алмазним індентором Берковича, заточеним у формі тригранної піраміди.

За допомогою комп'ютерної програми задають параметри випробувань навантаження, швидкість навантаження, час витримки, швидкість розвантаження.

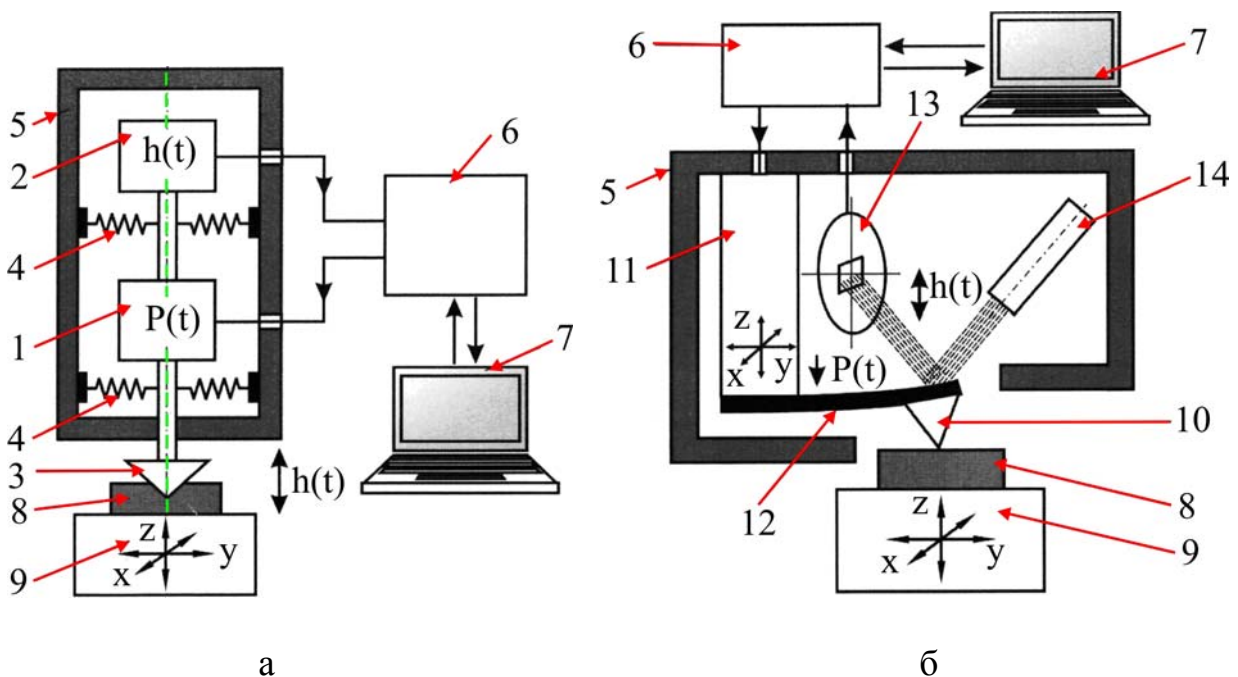


Рис. 7.21. Блок-схема пристрою наноіндентометра (а) і атомно-силового мікроскопа (б): 1 – силовий блок; 2 – датчик реєстрації переміщення пересувного штока з індентором (3); 4 – пружини підвіски штока; 5 – корпус вимірювальної головки; 6 – блок контролера; 7 – комп'ютер; 8 – зразок; 9 – предметний столик; 10 – зонд; 11 – п'єзоелектричний актуатор; 12 – консольна мікро-балка (кантилевер); 13 – чотирьохвіконний фотоприймач (реєстратор переміщень зонда); 14 – лазер [15]

Прилад містить вузол навантаження 1 і прецизійний датчик 2 для реєстрації переміщення індентора 3 на м'яких пружинах 4, конструктивно об'єднаних в одну вимірювальну головку 5, контролерний блок 6 і ком-

п'ютер 7 з пакетом програм для управління всіма пристроями циклами приладу, збору, обробки та зберігання даних. Для вибору місця уколу служить оптичний мікроскоп, а для позиціонування і переміщення зразка 8 – двох- або трьохкоординатний столик 9. У найбільш досконалих приладах столик моторизований і також управляється комп'ютером.

На рис. 7.22 представлений загальний вид нанотвердоміра NANO INDENTER G200 (фірма Agilent Technologies, USA). Повністю автоматизований системою Agilent Nano Indenter G200, призначеною для проведення наноіндентування і скретч тесту в мікро- та субнанодіапазоні в повній відповідності до стандарту ISO 14577 частинам 1, 2 і 3. Наноіндентуванням можна кількісно визначити основні механічні характеристики – твердість і модуль пружності.



Рис. 7.22. Фотографія нанотвердоміра NANO INDENTER G200

Типова експериментальна крива безперервного індентування, залежність навантаження від глибини вдавлення наведені на рис. 7.23. Верхня крива відповідає навантаженню і відображає опір матеріалу впровадженню індентора, а нижня описує повернення деформації після зняття зовнішнього навантаження і характеризує пружні властивості матеріалу.

Так як при звичайному методі вимірювання твердості матеріалу складність пов'язана в основному з вимірюванням розміру відбитка, отриманого при малому навантаженні, то при вимірюванні твердості в методі наноіндентування за глибиною відбитка основною проблемою є обробка отриманої діаграми занурення наноіндентора. Складність полягає в тому, що прилад не вимірює глибину відбитка, а переміщення індентора

h_{max} , яке є сумою декількох складових – глибини контакту h_c , пружного прогинання поверхні зразка на краю контакту h_s [34]. Щоб знайти нанотвердість і модуль пружності зразка за результатами випробувань із записом діаграми навантаження індентора, необхідно знати глибину контакту h_c , при максимальному навантаженні P . Основна складність пов'язана з перебуванням пружного прогинання поверхні на краю контакту h_s (рис. 7.23).

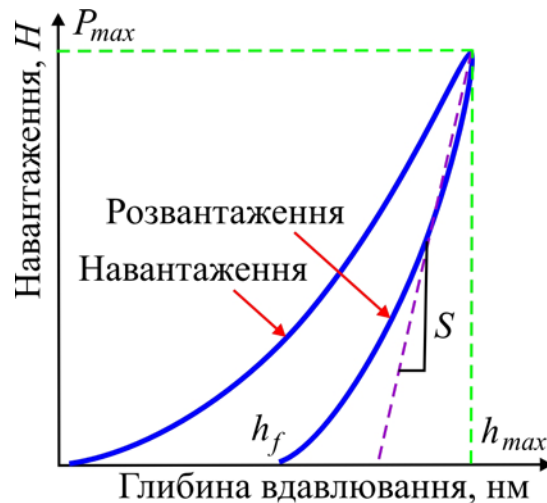


Рис. 7.23. Залежність навантаження від глибини вдавлювання

Пружне прогинання не можливо виміряти, його можливо визначити за методикою Олівера і Фарра з виразу [35]

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

де коефіцієнт $\varepsilon = 1$ для випадку плоского штампа; $\varepsilon = 0,75$ для параболоїду обертання і сфери; $\varepsilon = 0,72$ для гострого конуса. Жорсткість контакту $S = dP/dh$ знаходять за кривою навантаження індентора (рис. 7.24).

У методиці Олівера і Фарра для індентора Берковича при знаходженні h_c величина $\varepsilon = 0,75$ [36]. Знаючи глибину контакту, можна знайти площу проекції відбитка A . Для ідеально гострого індентора Берковича

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

Потім знаходимо твердість за глибиною відбитка при максимальному навантаженні з виразу

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

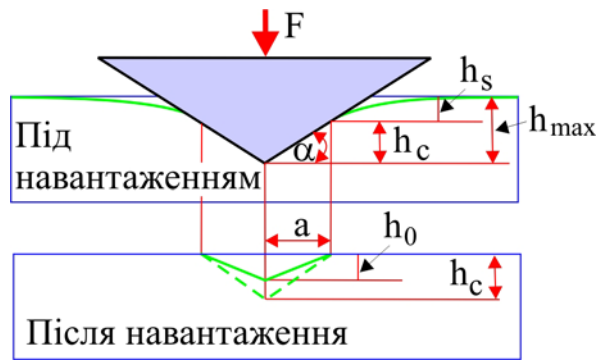


Рис. 7.24. Схема перетину відбитка

За допомогою просторового аналізу і методу скінченних елементів, можна обчислити відношення роботи, витраченої на пластичну деформацію ($W_{\text{повн}} - W_{\text{пружн}}$), до повної $W_{\text{повн}}$ роботи. Зазначене співвідношення не характеризує пластичність матеріалу λ , яку можна розрахувати з одержаних при індентуванні кривих навантаження-розвантаження, обчислюючи роботу індентора як площу під відповідними кривими. Залежність відношення твердості до наведеного модуля Юнга (H/E^*) від відношення робіт, витрачених на пластичну і повну деформацію (характеристика пластичності при індентуванні – λ) матеріалу може бути апроксимована як [34, 37]

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

Обробка діаграм навантаження/глибина індентування дозволяє [38]:

- визначити опір пружнопластичного локального деформування в наноконтакті;
- визначити твердість $H = P/S$ при пружнопластичному контакті (тут P – зусилля впровадження, S – площа відбитка, пов'язана з його глибиною h через геометрію вершини індентора);
- виміряти поглинену в контактній взаємодії енергію;
- встановити пружно-пластичні характеристики матеріалів, які не піддаються пластичній деформації (кераміка, мінеральні та металеві скла, карбіди, нітриди, бориди металів і т. п.);
- визначити характеристики рухливості ізольованих дислокацій та їх скупчень у кристалічних матеріалах;
- визначити коефіцієнт в'язкості руйнування K_{Ic} за розмірами тріщин навколо відбитку і величину сили вдавлювання;
- моделювати процеси зношування і втомлювання в приповерхневих

шарах шляхом багаторазового навантаження однієї і тієї ж області, нанесенням наноподряпин;

- оцінити пористість матеріалу;
- дослідити структуру багатофазних матеріалів;
- вивчити фазові переходи, індуковані високим тиском під індентором;
- визначити модулі пружності, швидкість звуку і анізотропію механічних властивостей;
- визначити товщину, ступінь адгезії і механічні властивості тонких шарів і покриттів;
- дослідити залежність від часу характеристик матеріалу і коефіцієнт швидкісної чутливості механічних властивостей як на стадії занурення, так і на стадії в'язко-прунього відновлення відбиття після розвантаження;
- оцінити величину і розподіл внутрішніх напружень.

Набір вузлів, їх функції та взаємозв'язки в наноіндентометрах та атомно-силовій мікроскопії (АСМ) аналогічні (рис. 7.14б) і розвивалися практично паралельно і одночасно. Розподільча здатність тракту вимірювання переміщення зонда в зазначених системах порівнянні й можуть становити соті частки нанометра. Тому їх часто об'єднують в одному комплексі або навіть в одній голівці, що дозволяє розширити можливості зондових методів і зробити їх одними з найбільш застосованих у сучасних нанотехнологіях. Сукупність методів АСМ і наноіндентування дозволяє здійснити 2D дослідження поверхні в нормальних і латеральних модах і 3D характеристизацію механічних властивостей на заданій глибині (від одиниць до тисяч нанометрів).

Для дослідження рельєфу і структури поверхонь, вимірювання механічних властивостей (твердості і модуля пружності) об'ємних матеріалів і тонких плівок у субмікронному і нанометровому масштабах застосовується скануючий нанотвердомір Nanoscan 3D (рис. 7.25).

В основу приладу покладено принцип скануючої силової мікроскопії. Головною відмінністю є застосування п'єзореzonансного кантилевера камертонної конструкції з високою перегиною жорсткістю кон-солі. Скануючі нанотвердоміри Nanoscan 3D застосовуються для дослідження механічних властивостей і контролю якості поверхонь за наведеними нижче параметрами у відповідному діапазоні значень: твердість до 80 ГПа; модуль пружності до 1000 ГПа; поле сканування за осями XY – до 100 мкм, а за віссю Z – до 10 мкм; п'єзо-кантилевер з індентором – алмазною пірамідкою типу Берковича. Оптична система характеризується високою розподільчою здатністю з відеосистемою, яка дає можливість регулювання збільшення від 260× до 1800×. Розмір зразків за довжиною і шириною до 100 × 100 мм, за висотою до 80 мм і за вагою до 5 кг. Система позиціонування зразків дозволяє переміщати зразок у площині XY до 100 мм із кроком 1 мкм і віссю Z до 80 мм із кроком 40 нм.

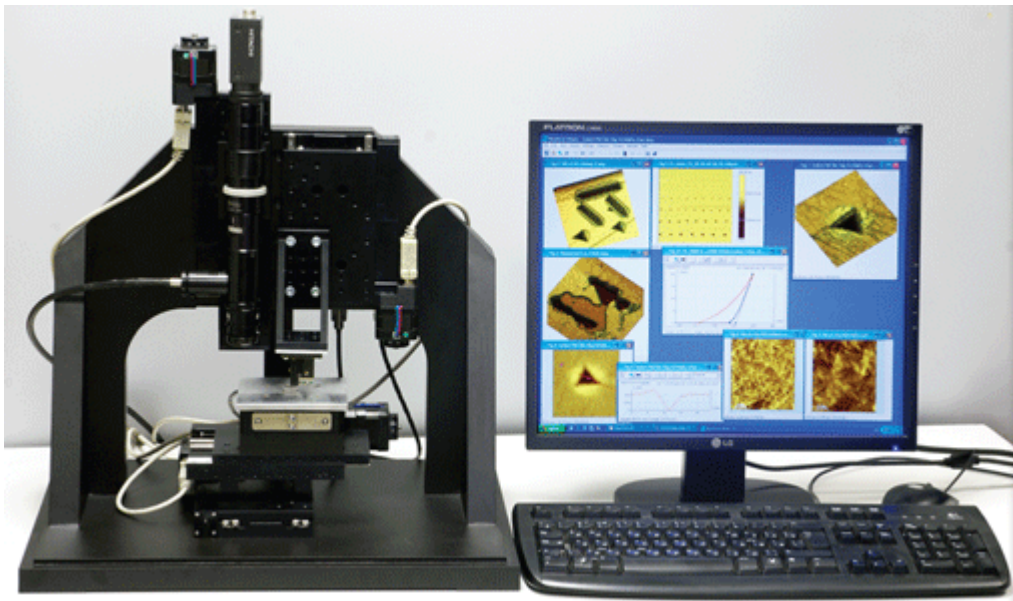


Рис. 7.25. Фотографія скануючого мікроскопа Nanoscan 3D (Російська Федерація)

Завдяки зручності і гнучкості метод наноіндентування дозволяє проводити дослідження механічних властивостей як об'ємних твердих тіл, так і тонких приповерхневих шарів.

Для визначення адгезійної/когезійної міцності покриттів, стійкості до дряпання і визначення механізму руйнування застосовуються скретч-тестери Revetest (CSM Instruments), схема одного з них наведена на рис. 7.26.

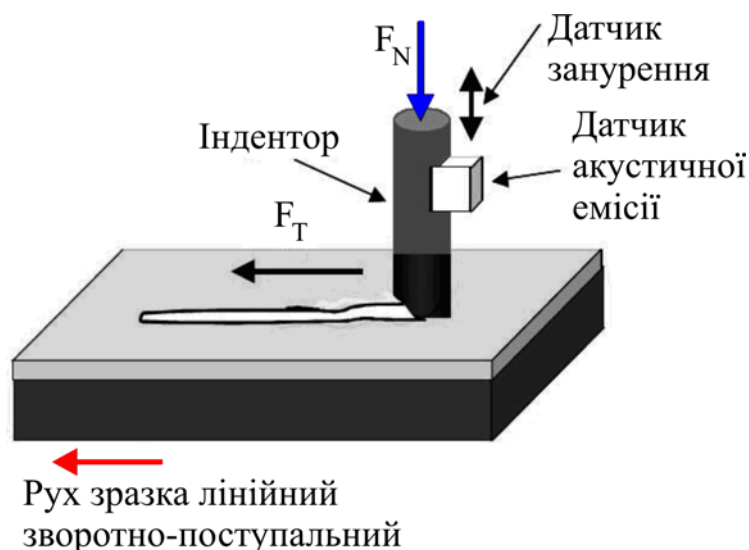


Рис. 7.26. Схема випробовувань на приладі Revetest

На поверхню алмазним сферичним індентором типу «Роквелл С» із радіусом заокруглення 200 мкм наносяться подряпини за умови непере-

рвного зростаючого навантаження і здійснюється реєстрація фізичних параметрів: акустичної емісії, коефіцієнта тертя і глибини проникнення індентора.

Для отримання достовірних результатів необхідно нанесення трьох подряпин на кожен зразок. Момент адгезійного або когезійного руйнування покриття фіксується після випробувань візуально за допомогою оптичного мікроскопа, обладнаного цифровою камерою, а також за змінюванням акустичної емісії, коефіцієнта тертя і глибини проникнення індентора. У результаті випробувань визначалося мінімальне (критичне) навантаження L_c , яке спричиняло руйнування покриття [39]

7.4. Триботехнічні випробовування нанокристалічних матеріалів

Для визначення коефіцієнта тертя і швидкості зношування матеріалу покриттів і контртіла застосовується машина тертя Tribometer, CSM Instruments (Швейцарія) за схемою «кулька-диск» (обертальний рух) або «кулька-пластина» (зворотно-поступальний рух). Випробовування можна проводити як на повітрі, так і в рідинних середовищах. На рис. 7.27 наведена схема випробувань «диск-кулька». Як контртіло застосовується керамічна кулька діаметром 6 мм з Al_2O_3 , SiN, SiC або іншого матеріалу.

Для визначення трибологічних характеристик наноматеріалів при високих температурах використовують високотемпературний автоматизований комплекс (Hightemperature Tribometer, CSM Instruments, Швейцарія) [39], керований комп'ютером (рис. 7.28), за стандартною схемою випробування «кулька-диск».

Зразок встановлюється в тримачі, перпендикулярно площині зразка закріплюється стрижень, на кінці якого знаходиться керамічна кулька. За допомогою регулювання датчика переміщення вибирається радіус кривизни зношування, ще один датчик компенсує силу тертя і дозволяє встановити значення коефіцієнта тертя в певний момент часу. Технічні характеристики і параметри даної машини: діапазон навантажень від 1 до 10 Н; температурний інтервал 20 – 1000 °С; частота обертання 0,06 – 600 об/хв; діаметр зразка 26 – 60 мм; середовище випробування – повітря.

Зразок у вигляді диска обертається з заданою частотою в зоні нагрівання. Контртіло у вигляді сертифікованої кульки закріплено нерухомо у тримачі, який передає йому задане навантаження і пов'язаний із датчиками сили тертя і глибини занурення контртіла. Така схема контакту дозволяє також проводити математичний розрахунок початкових контактних напруг (напруг Герца). Випробовування проводяться згідно стандартам ASTM G99 -959 і DIN 50324.

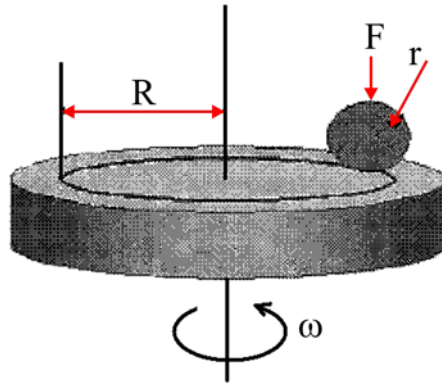


Рис. 7.27. Схема випробовувань «кулька-диск»



Рис. 7.28. Загальний вигляд високотемпературного вузла машини тертя High Temperature Tribometer, CSM Instruments, Швейцарія

Об'єм видаленого матеріалу покриття визначається за перетином до-ріжки зносу на поверхні зразка за допомогою автоматизованого прецизійного контактного профілометра Surtronic 25 виробництва фірми Taylor Hobson.

Для визначення параметрів шорсткості поверхонь виробів, перетин яких у площині вимірювання становить пряму лінію, проводилися вимірювання за допомогою автоматизованого прецизійного контактного профілометра Surtronic 25. Вимірювання лінійного профілю поверхні проходить шляхом вимірювання вертикального відхилення алмазного наконечника (щупа), що переміщається під мінімальним навантаженням з постійною швидкістю в умовах механічного контакту зі зразком. За результатами вимірювань визначається поверхневий профіль уздовж прямої лінії і за допомогою програмного забезпечення розраховуються параметри шорсткості поверхні. Прилад може визначати 35 параметрів шорсткості згідно зі стандартами ГОСТ 2789-73, ISO, ANSI, JIS, DIN.

7.5. Термоаналітичні методи

Термоаналітичні методи використовуються для дослідження хімічних реакцій, фазових та інших фізико-хімічних перетворень, що відбуваються під впливом тепла у хімічних сполуках або (у разі багатокомпонентних систем) між окремими сполуками. Термічні процеси, чи то хімічні реакції змінювання стану або фази супроводжуються завжди більш-менш значним змінюванням внутрішнього тепловмісту системи. Перетворення тягне за собою поглинання тепла – ендотермічне перетворення або виділення тепла – екзотермічне перетворення. Ці теплові ефекти можуть бути виявлені методами термічного аналізу або диференційно-термічного аналізу (ДТА). Перетворення у багатьох випадках пов'язані також зі змінюванням маси зразка, яке може бути, у свою чергу, з великою точністю визначено за допомогою термогравіметричного методу (ТГМ).

Термографічний метод. В основу методу покладено автоматичну реєстрацію змінювання маси зразка залежно від температури або часу. На рис. 7.29 наведена схема установки і крива вимірювання маси зразка від температури.

Диференційно-термічний аналіз. У методі ДТА вимірюється різниця температур ΔT матеріалу і деякого зразка для порівняння (еталона) в режимі нагрівання або охолодження. Суть методу полягає у нагріванні або охолодженні зразка з певною швидкістю і запису часової залежності різниці температур між зразком і еталоном, який не зазнавав жодних змін у розглянутому температурному інтервалі.

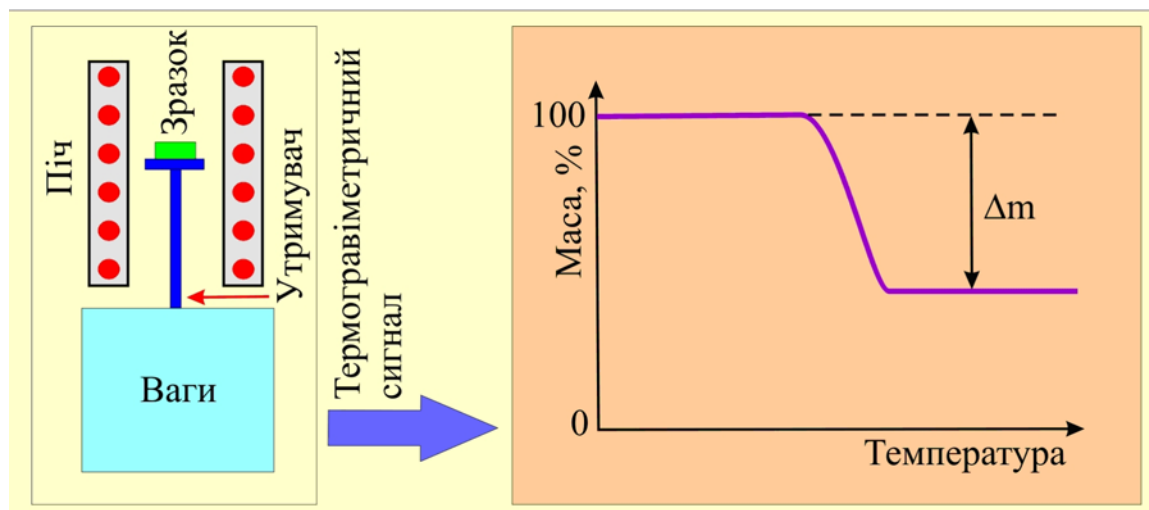


Рис. 7.29. Схема термогравіметричної установки

Метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) близький за суттю до методу ДТА. Методом ДСК вимірюється різниця теплових потоків між зразком і еталоном. Обладнання, що застосовується у методі ДСК дозволяє кількісно визначати змінювання ентальпії зразка як функцію те-

мператури або часу. На рис. 7.30 приведена фотографія диференціального скануючого калориметра DSC 404 F1 Pegasus фірми NETZSCH-Gerätebau GmbH.



Рис. 7.30. Фотографія високотемпературного диференціального скануючого калориметра DSC 404 F1 Pegasus® (<http://www.netzsch-thermal-analysis.com>)

Прилад дозволяє визначати термодинамічні властивості керамічних і металевих високоякісних матеріалів, кількісно визначати теплові ефекти і теплоємності в газовій атмосфері або у вакуумі (10^{-4} мбар), а також термодинамічні характеристики аморфних металів, сплавів з пам'яттю форми і неорганічних стекл. Сенсори ДСК дозволяють виконати надзвичайно точне визначення питомої теплоємності при температурах до $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Система високотемпературного ДСК комплектується різними легко замінними печами для різноманітних застосувань. Завдяки пристрою автоматичного підйому печі і конструкції нагрівальної системи досягається стабільність базової лінії і висока відтворюваність отриманих результатів.

Прилад DSC 404 F1 Pegasus оснащений програмним забезпеченням Proteus® під Windows® XP і Vista®. Програма Proteus® включає все необхідне для виконання вимірювань та обробки отриманих даних. Комбінація простих для розуміння меню та автоматизованих підпрограм дозволяє проводити складний аналіз.

Отримані експериментальні криві являють собою запис залежності диференціального теплового потоку dQ/dT від температури (або часу dQ/dt). Типовий запис кривої ДСК показаний на рис. 7.31.

Пік кривої, спрямований вгору, відповідає ендотермічному ефекту, спрямований вниз – екзотермічному. Площа піку, обмежена кривою ДСК і базовою лінією, прямо пропорційна тепловому ефекту.

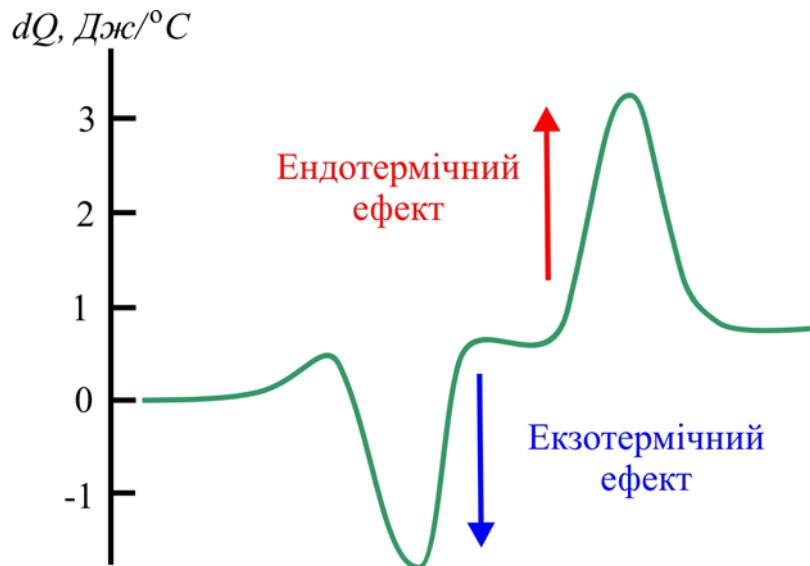


Рис. 7.31. Крива ДСК з екзотермічним і ендотермічним тепловими ефектами

Синхронний термічний аналіз (СТА) – це метод, який поєднує методи диференціальної скануючої калориметрії і термогравіметричного аналізу при одному вимірюванні (рис. 7.32).

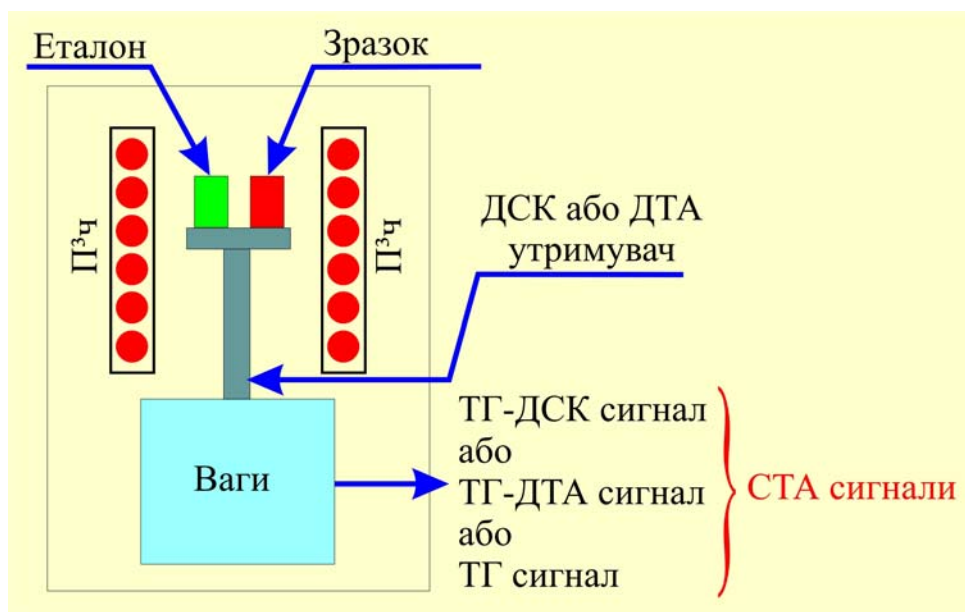


Рис. 7.32. Схема установки синхронного термічного аналізу

Області застосування диференційної скануючої калориметрії дуже різноманітні. ДСК використовується як для визначення теплоти хімічних реакцій, так і для дослідження фізичних змін, що відбуваються у речовині. У хімічній термодинаміці та суміжних з нею галузях науки ДСК застосовують для вимірювання теплопровідності, електропровідності, теплоти випаровування і сублімації, побудови фазових діаграм, дослідження кінетики реакції і т. п. Але найчастіше ДСК застосовують для вимірювання

температур і теплоти фазових перетворень, теплоти хімічних реакцій і визначення чистоти речовин.

Контрольні запитання

1. Що виявляє високороздільна електронна мікроскопія?
2. Якими методами можна вивчати мікроструктуру поверхні твердих тіл?
3. У чому відмінність методів СТМ і АСМ ?
4. Які існують методи визначення хімічного складу поверхні?
5. Що виявляє позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС)?
6. Які матеріали використовують як джерела позитронів? Схарактеризуйте їх основні властивості.
7. Які характеристики наноматеріалів можна вивчати за допомогою методу наноіндентування?
8. Наведіть графік залежності навантаження від глибини вдавлення. Що він характеризує?
9. Перерахуйте механічні характеристики, які можна визначити за допомогою методу наноіндентування.

Література до розділу 7

1. Проценко І. Ю. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів / І. Ю. Проценко, А. М. Черноус, С. І. Проценко. – Суми : СДУ, 2007. – 263 с.
2. Фелдман Л. Основы анализа поверхности тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Маер. – М. : Мир, 1989. – 344 с.
3. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь и др. – Х. : 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 / Б. Я. Пинес. – Х. : ХГУ, 1967. – 476 с.
6. Наумовец А. Г. Взаимодействие быстрых частиц с поверхностью твердого тела / А. Г. Наумовец. – М. : МИФИ, 1979. – 36 с.
7. Анищик В. М. Дифракционный анализ / В. М. Анищик, В. В. Понарядов, В. В. Углов. – Минск : БГУ, 2002. – 170 с.
8. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : Физмалит, 2005. – 416 с.
9. Введение в физику поверхности / К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин и др. – М. : Наука, 2006. – 490 с.
10. Азаренков Н. А. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк. – Х. : 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. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов / А. И. Ковалев, Г. В. Щербединский.– М. : Металлургия, 1989. – 192 с.
13. Углов В. В. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев / В. В. Углов, Н. Н. Черенда, В. М. Анищик. – Минск : БГУ, 2007. – 167 с.
14. Графутин В. И. Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества / В. И. Графутин, Е. П. Прокопьев // Успехи физических наук. – 2012. – Вып. 172(1). – С. 67-83.
15. Позитроника и технологии : возможности изучения нанообъектов в технически важных материалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии / В. И. Графутин, Е. П. Прокопьев, С. П. Тимошенко и др. // Нанотехника. – 2008. – № 4(16). – С. 33-42.
16. Прокопьев Е. П., Тимошенко С. П., Фунтиков Ю. В., Чаплыгин Ю. А. Применение и развитие методов позитронной аннигиляционной спектроскопии для определения размеров нанообъектов в пористых системах, дефектных материалах и наноматериалах / В. И. Графутин, О. В. Илюхина, Г. Г. Мякишева и др. // Математическая физика и моделирование. – 2010. – Т. 2, № 2. – С. 15-42.
17. Suzuki R. Slow Positron Pulsing System for Variable Energy Positron Lifetime Spectroscopy / R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado et al. // Japan Jour. Appl. Phys B. – 1991. – Vol. 30. – P. L532-L534.
18. Willutzki P. An improved pulsed low-energy positron system / P. Willutzki, J. Stormer, G. Kogel et al. // Meas. Sci. Technol. – 1994. – Vol. 5. – P. 548-554.
19. Ghosh V.J. Positron implantation profiles in elemental and multilayer systems / V.J. Ghosh // Appl. Surf. Sci. – 1995. – Vol. 85. – P. 187-195.
20. Krause-Rehberg R. Positron Annihilation in Semiconductors Detect Study / R. Krause-Rehberg, H.S. Lipner. – Berlin : Springer, 1999. – 378 p.
21. Triftshäuser W. Microscopic methods in metals, topics in current physics / W. Triftshäuser. – Berlin : Springer, 1986. – 249 p.
22. Влияние процессов сегрегации и термодиффузии на формирование границ раздела в наноструктурных и многоэлементных покрытиях (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N / А. Д. Погребняк, В. М. Береснев, Д. А. Колесников и др. // ПЖТФ. – 2013. – Т. 39, вып. 6. – С. 16-25.
23. Zecca A. A Pulsed Positron Microbeam / A. Zecca, R. S. Brusa, M. P. Duarte-Naia et al. // Europhys. Lett. – 1995. – Vol. 29. – P. 617-622.
24. Triftshäuser W. A scanning positron microscope for defect analysis in materials science / W. Triftshäuser, G. Kögel, P. Sperr et al. // Nucl. Inst. Meth. B. – 1997. – Vol. 130. – P. 264-269.

25. Triftshäuser G. A high intense reactor based positron source / G. Triftshäuser, G. Kögel, W. Triftshäuser et al. // *J. Appl. Surf. Sci.* – 1997. – Vol. 116. – P. 45-48.
26. Uhlmann K. A new optical column for a scanning positron microscope / K. Uhlmann, D. T. Britton, and G. Kögel // *Meas. Sci. Technol.* – Vol. 6. – P. 932-938.
27. Ghosh V. J. Positron implantation profiles in elemental and multilayer systems / V. J. Ghosh // *Appl. Surf. Sci.* – 1995. – Vol. 85. – P. 187-195.
28. Uhlmann K. A Through the Lens Reflection Remoderator for Positron / K. Uhlmann, D. T. Britton, and G. Kögel // *Optik* 98. – 1994. – P. 5-10.
29. Canter K. F. In: *Atomic physics with positrons* / K. F. Canter, G. R. Brandes, T. N. Horsky and P. H. Lippel. – New York: Plenum Press, 1987. – 153 p.
30. Triftshäuser W. Positron annihilation in near-surface regions and layered structures / W. Triftshäuser // *Vacuum.* – 2000. – Vol. 58. – P. 33-44.
31. Малыгин Г. А. Пластичность и прочность микро и нанокристаллических материалов / Г. А. Малыгин // *ФТТ.* – 2007. – Т 49, № 6. – С. 951-982.
32. Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках / Ю. И. Головин // *ФТТ.* – 2008. – Т. 50, № 12. – С. 2113-2140.
33. Дуб С. Н. Испытания твердых тел на нанотвердость / С. Н. Дуб, Н. В. Новиков // *Сверхтвердые материалы.* – 2004. – № 6. – С. 16-31.
34. Фирсов С. А. Теоретическая (предельная) твердость / С. А. Фирсов, Т. Г. Рогуль // *Док. НАН Украины.* – 2007. – № 1. – С. 110-114.
35. Oliver W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // *J. Mater. Res.* – 1992. – Vol. 7, No. 6. – P. 1564-1583.
36. Oliver W. C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W. C. Oliver, G. M. Pharr // *J. Mater. Res.* – 2004. – Vol. 19, No. 1. – P. 3-21.
37. Cheng Yang-Tse Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation / Cheng Yang-Tse, Cheng Che-Min // *Appl. Phys. Let.* – 1998. – Vol. 73, No. 5. – P. 614-616.
38. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику / Ю. И. Головин. – М. : Машиностроение, 2007. – 496 с.
39. Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей: Труды X Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России», (Москва, 9-11 сентября 2004) / М. И. Петржик, Д. В. Штанский, Е. А. Левашов / М. : ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2004. – С. 311-318.

РОЗДІЛ 8 ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Маючи унікальні властивості, наноматеріали добре себе зарекомендували і вже активно застосовуються у багатьох галузях промисловості.

Нанотехнології вже в недалекій перспективі можуть вплинути на різке зростання вартості валового внутрішнього продукту і значний економічний ефект у багатьох базових галузях економіки [10].

Застосовність того чи іншого матеріалу визначається комплексом властивостей, що включає співвідношення між міцністю, пластичністю, а також в'язкістю. Значний інтерес до об'ємних наноматеріалів обумовлений тим, що їх конструкційні та функціональні властивості істотно відрізняються від властивостей крупнозернистих аналогів. У цьому плані перспективними є дослідження з удосконалення існуючих та розробки нових сталей і сплавів з нанокристалічною структурою.

Приріст міцності властивостей сталей і сплавів за останні десятиліття досягався, головним чином, за рахунок легування і змінювання фазового складу. В останні роки для поліпшення механічних характеристик сталей і сплавів почали застосовуватися й інші підходи, засновані на формуванні у матеріалів мікро- та нанокристалічної структури.

Міцність нанокристалічних матеріалів при розтягуванні істотно перевищує міцність крупнокристалічних аналогів і при цьому зберігається краще співвідношення між міцністю і пластичністю (рис. 8.1).

Для отримання в сталях і сплавах нанокристалічної структури в основному використовуються методи інтенсивної пластичної деформації. Наприклад, широко відома нержавіюча аустенітна сталь 12X18H10T після рівноканального кутового пресування при кімнатній температурі з розміром зерна 100 нм має межу плинності 1340 МПа, практично в 6 разів перевищує межу плинності цієї сталі після термообробки. При цьому пластичність зберігається на досить високому рівні ($\delta = 27\%$). Міцність низьковуглецевих малолегованих сталей із субмікроструктурою при кімнатній температурі в 2 – 2,5 рази вище тих, що серійно випускаються, при збереженні пластичності і високої в'язкості.

Останнім часом значна увага приділяється розробці так званих дисперсно зміцнених оксидами (ДЗО) сталей, до яких відносять сталі дисперсійно зміцнені нанокислотними частинками. Такі сталі характеризуються підвищеними значеннями тривалої міцності і радіаційної стійкості при високих температурах, що дозволяє використовувати їх як конструкційні матеріали ядерних реакторів нового покоління.

При переході до наноструктурного стану спостерігається поліпшення механічних характеристик і у різних сплавах. Наноструктурний чистий титан, отриманий за допомогою методу інтенсивної пластичної деформа-

ції, має вищі властивості міцності ($\sigma_B = 1100$ МПа) та близькі значення пластичності порівняно зі сплавом Ti-6Al-4V, який широко застосовується. Титанові сплави типу VT1, VT8 та інші в наноструктурному стані (розмір зерна ≤ 100 нм) мають характеристики міцності в 1,5 – 2 рази вище при збереженні пластичності порівняно з крупнозернистими аналогами. Така ж картина спостерігається і для відомого жароміцного сплаву RSR Rene 80 при переході до субмікроскопічної структури.

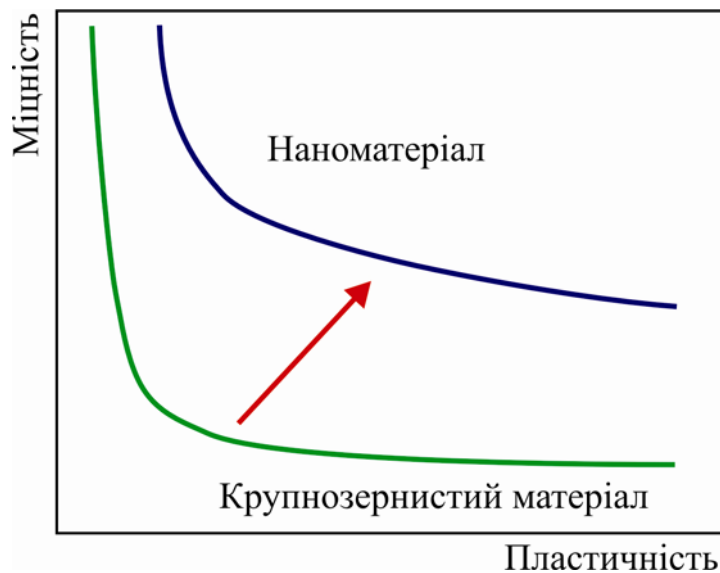


Рис. 8.1. Співвідношення між міцністю і пластичністю для крупнокристалічних і нанокристалічних матеріалів

Зменшення розміру зерна також сприяє появі надпластичності. Наприклад, відносне подовження до руйнування нікелю з розміром зерна 35 нм при температурі 420 °C склало близько 1000 %, а в субмікроструктурному сплаві Al – 3 % Mg – 0,2 % Se при температурі 400 °C отримано подовження 2280 % [10]. В алюмінієвих сплавах з нанокристалічною структурою значно підвищується зносостійкість.

Останнім часом широкого застосування знаходять керамічні матеріали у наноструктурному стані. У широкому розумінні до керамічних матеріалів відносять клас матеріалів, одержаних спіканням дисперсних порошків досить тугоплавких і крихких у звичайних умовах речовин різної фізико-хімічної природи: оксиди, нітриди, карбіди, бориди, силіциди та інші; керамічні матеріали іноді ділять на дві групи: конструкційну і функціональну. До першої групи відносять матеріали, що використовуються для створення механічно стійких конструкцій і виробів. До другої – кера-

міку зі специфічними електричними, магнітними, оптичними та іншими властивостями. Найважливішими компонентами сучасної кераміки є: оксиди алюмінію, цирконію, кремнію, берилію, титану, магнію; нітриди кремнію, бору, алюмінію; карбіди тугоплавких металів, кремнію, бору та інші.

Застосування конструкційної кераміки обумовлено такими характеристиками як висока температура експлуатації, твердість, міцність, корозійна стійкість та інші. Слабке місце кераміки – низька тріщиностійкість і пластичність. Для нанокераміки виявлено підвищення пластичності при низьких температурах, а при підвищених температурах нанокристалічні матеріали можуть проявляти властивості надпластичності.

Серед конструкційної кераміки слід виділити карбіди і нітриди тугоплавких металів (W, Ti, V, Ta та інших) і сплавів на їх основі. Основні області їх застосування – це зносостійкі інструменти та різні деталі (свердла, фрези, прокатні валки, штампи і т. п.). Обсяг їх виробництва постійно зростає. Так лише у 2000 році було вироблено понад 12 тисяч тонн субмікрокристалічних і нанокристалічних твердих сплавів [3].

Багато матеріалів конструкційного призначення базуються на основі оксидної нанокераміки, зокрема на основі ZrO_2 , Al_2O_3 , V_2O_3 , TiO_2 та інших. Серед оксидної нанокераміки особливе місце займає діоксид цирконію. Нанокераміка на основі ZrO_2 забезпечує високу стійкість виробів до агресивних середовищ, має підвищену жароміцність, зносостійкість, термостійкість, стійкість до радіаційного впливу. Так, термін служби плунжерів шахтних насосів з ZrO_2 у десять разів перевищує час експлуатації плунжерів з легованої сталі.

Нанокераміка з діоксиду цирконію може сприяти створенню нових альтернативних джерел енергії. Вже зараз створюються паливні елементи з керамічним оксидним електродом (SOFC) з діоксиду цирконію. Ці елементи дозволяють безпосередньо перетворювати хімічну енергію палива в електричну з коефіцієнтом ефективності 50 – 60 %.

До конструкційних і функціональних наноматеріалів можна віднести і багатошарові композити з нанорозмірними величинами окремих шарів. Подібні наноконкомпозити отримують різними фізико-хімічними методами осадження, товщина шарів в яких змінюється від декількох нанометрів до десятків нанометрів. Багатошаровий наноконкомпозит Mo-W товщиною 50 мкм, що складається з шарів молібдену і вольфраму товщиною 4 нм, має твердість і міцність у 15 разів вищу порівняно з аналогічними характеристиками відповідних сплавів. Вищі значення міцності і характеристики провідності мають багатошарові наноконкомпозити на основі Fe-Al, Fe-Cu з товщиною шарів ~ 20 нм.

8.1. Застосування наноматеріалів у машинобудуванні, двигунобудуванні та автомобільній промисловості

Міцність матеріалу в наноструктурному стані у кілька разів вище міцності звичайного крупнокристалічного матеріалу. На відміну від звичайних методів обробки металів, коли підвищення міцності неминуче призводить до істотного зниження пластичності, при наноструктуруванні матеріал може зберігати пластичність. У наноструктурному стані значні зміни зазнають навіть ті властивості, які раніше вважалися структурно-нечутливими, наприклад, температура Кюрі та намагніченість насичення в магнітних матеріалах, робота виходу електрона. Значно зменшуються температура Дебая та пружні модулі, підвищуються теплоємність, коефіцієнт дифузії, електроопір, демпфуючі властивості. Через зменшення розміру зерен і підвищення коефіцієнта дифузії істотно знижується оптимальна температура та підвищується оптимальна швидкість надпластичної деформації.

Використання наноструктурних матеріалів дозволить одночасно збільшити внутрішнє тертя і міцність.

Підвищена міцність і утомний опір наноматеріалів дозволяє використовувати їх у виготовленні медичних виробів, кріпильних виробів для експлуатації в екстремальних умовах (наприклад, в умовах опромінення в ядерних реакторах) і т. п. Можливість здійснення низькотемпературної надпластичності наноматеріалів відкриває нові можливості для розвитку перспективних технологій надпластичного штампування та формовки, а також інтегральних технологій, які комбінують надпластичну формовку та зварювання тиском, що дозволить істотно розширити асортимент складнопрофільних виробів, що виготовляються для різних галузей промисловості. Одним із прикладів реалізації таких технологій є модель пустотілої лопатки газотурбінного двигуна, виготовленої за інтегральною технологією зварювання тиском із надпластичної формовки зі сплаву ВТ6 при температурі, що не перевищує $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1].



Рис. 8.2. Модель пустотілої лопатки газотурбінного двигуна, виготовленої за інтегральною технологією зварювання тиском із надпластичної формовки зі сплаву ВТ6 при температурі, що не перевищує $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]

Наноматеріали вже активно використовуються в машинобудуванні для збільшення ресурсу різальних і обробних інструментів за допомогою спеціальних покриттів та емульсій; здійснюється впровадження нанотехнологічних розробок у модернізацію парку високоточних і прецизійних верстатів. Створені з використанням нанотехнологій, методи вимірювань і позиціонування забезпечать адаптивне управління різальним інструментом на основі оптичних вимірювань обробленої поверхні деталі та обробної поверхні інструменту безпосередньо при технологічному процесі. Наприклад, ці рішення дозволять знизити похибки обробки від 40 мкм до сотень нанометрів при вартості такого вітчизняного верстата близько 12 тис. доларів і витратах на модернізацію не більше 3 тис. доларів. Аналогічні за точністю серійні закордонні верстати коштують не менше 300 – 500 тис. доларів [2].

Виробництво нікелевих порошків із розмірами кристалітів від 10 до 30 нм, нікелевих пористих стрічок і продукції на їх основі: акумуляторів і генераторів (див. рис. 8.3), фільтруючих елементів і фільтрів з тонкістю фільтрації до 10 нм. Ці фільтри використовуються в атомній промисловості для уловлювання радіоактивних аерозолів, застосовуються в електронній промисловості для чистих кімнат, а також у мікробіологічній, фармацевтичній і харчовій промисловості для стерилізації газів. Фільтри перевершують зарубіжні аналоги за фактичною кількістю стерилізацій і дешевші за ціною.

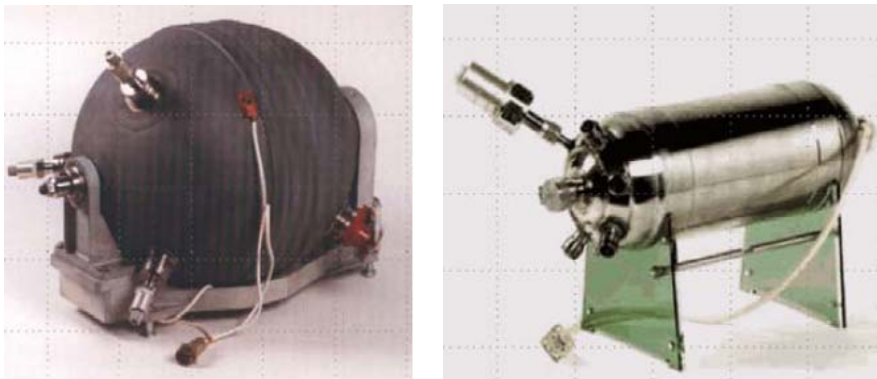


Рис. 8.3. Нікель-водневі акумуляторні батареї

За рахунок застосування наноматеріалів, точнішої обробки та відновлення поверхонь можна домогтися значного (до 1,5 – 4 разів) збільшення ресурсу роботи автотранспорту, а також зниження експлуатаційних витрат втричі (у тому числі витрати палива), поліпшення сукупності технічних показників (зниження шуму, шкідливих викидів).

На початку 2005 року американська компанія Alfair Nanotechnologies оголосила про створення фулереномістких електродів для літій-іонних акумуляторів, що застосовуються в електромобілях з часом зарядки 10 –

15 хвилин. У 2006 році фірма отримала замовлення на такі акумулятори від компанії Phoenix Motorcars, яка планує довести виробництво електромобілів від 10 у 2006 році до 100 000 у 2014 році.

Сферична форма фулеренів поряд з їх виключною твердістю дозволяють використовувати ці нанорозмірні «кульки» як високоефективне тверде змащення. Високі мастильні властивості характеризують також розчини фулеренів у деяких органічних розчинниках, наприклад, толуолі. Додавання фулереномісткої сажі до синтетичних мастил приводить до зниження коефіцієнта тертя до 0,02.

8.2. Використання наноматеріалів в електроніці, оптоелектроніці та приладобудуванні

Із застосуванням наноматеріалів у цих галузях відбувається розширення можливостей радіолокаційних систем за рахунок застосування фазованих антенних решіток з малошумлячими НВЧ транзисторами на основі наноструктур і волоконно-оптичних ліній зв'язку з підвищеною пропускну здатністю з використанням фотоприймачів і інжекційних лазерів на структурах з квантовими точками; вдосконалення тепловізійних оглядово-прицільних систем на основі використання матричних фотоприймальних пристроїв, виготовлених на базі нанотехнологій, які відрізняються високою температурною розподільчою здатністю; створення потужних економічних інжекційних лазерів на основі наноструктур для накачування твердотільних лазерів, що застосовуються в фемтосекундних системах.

Ультрадисперсний (нано-) берилій, розроблений [3] спочатку як перспективний матеріал для виготовлення вікон рентгенівських трубок, пропорційних лічильників гамма-випромінювання, напівпровідникових детекторів електронних гармат, як виявилось, він являє значний інтерес при розробці мікросфер-капсул для водневої мішені лазерного термоядерного реактора (рис. 8.4).



Рис. 8.4. Довгомірна деталь із пористого наноберилію. Довжина трубчастої частини – 600 мм, діаметр – 40 мм, щільність – $0,27 \text{ г/см}^3$. Діаметр фланця – 108 мм, товщина – 8 мм, щільність – $0,40 \text{ г/см}^3$. Міцність при стисненні матеріалу: в трубчастій частині – 24 МПа, у підфланцевій частині – 45 МПа

Фулерити мають фотопровідність у діапазоні довжин хвиль падаючого світла від 280 нм до 680 нм, що дозволяє виготовляти на їх основі фото- та світлодіоди, а також напівпровідникові лазери, що випромінюють не лише у видимому діапазоні світла, а й в ультрафіолетовому діапазоні. Можливо також використання нелінійної оптичної прозорості фулереновмістких розчинів і сполук для створення оптичних затворів – обмежувачів інтенсивності потужного лазерного випромінювання для видимого та інфрачервоного діапазонів. Порогова інтенсивність таких затворів обіцяє бути у кілька разів нижча, у зв'язку з чим зараз застосовуються пристрої зазначеного призначення.

8.3. Застосування наноматеріалів в інформатиці

Застосування наноматеріалів в інформатиці тягне за собою багатократне підвищення продуктивності систем передачі, обробки та зберігання інформації, а також створення високопродуктивних пристроїв з новою архітектурою і наближенням можливостей обчислювальних систем до властивостей об'єктів живої природи з елементами інтелекту; адаптивний розподіл управління функціональними системами, спеціалізовані компоненти яких здатні до самонавчання і координованим діям для досягнення мети.

8.4. Використання наноматеріалів в енергетиці (у тому числі атомній)

Наноматеріали використовуються для вдосконалення технології створення паливних і конструкційних елементів, підвищення ефективності існуючого обладнання та розвитку альтернативної енергетики (адсорбція і зберігання водню на основі вуглецевих наноструктур, збільшення в кілька разів ефективності сонячних батарей на основі процесів накопичення й енергоперенесення в неорганічних і органічних матеріалах з наношаровою і кластерно-фрактальною структурою, розробка електродів з розвиненою поверхнею для водневої енергетики на основі трекових мембран). Крім того, наноматеріали застосовуються в тепловиділяючих і нейтронопоглинаючих елементах ядерних реакторів; за допомогою нанодетекторів забезпечується охорона навколишнього середовища при зберіганні та переробці відпрацьованого ядерного палива та моніторингу всіх технологічних процедур для управління якістю збирання й експлуатації ядерних систем; нанофільтри використовуються для розділення середовищ у виробництві та переробці ядерного палива.

Одним із нових напрямів застосування наноматеріалів є воднева енергетика, зокрема, отримання, накопичення і зберігання водню. З цією метою розробляється низка нових наноматеріалів для вирішення завдання

каталітичного перетворення вуглеводнів у воднево-містке паливо. Використання матеріалів з нанокристалічною структурою як каталізаторів гетерогенних хімічних процесів приводить до збільшення каталітичної активності в 2,5 – 4 рази, що дозволяє підвищити ступінь конверсії вуглеводневої сировини у водневе паливо. Наприклад, на основі системи Ni-Al можуть бути виготовлені каталітичні покриття з утворенням інтерметалідів Ni_3Al з нанокристалічною структурою і високою питомою поверхнею (до $10 \text{ м}^2/\text{г}$), що забезпечує високу каталітичну активність каталізатора. Випробування показали, що ступінь конверсії водневого палива збільшується до 75 %, що 10 – 15 % вище, ніж у відомих аналогів.

Наноккомпозити є також ефективним матеріалом для створення конструкцій накопичувачів і зберігання водню. Одним з ефективних матеріалів-геттерів є інтерметаліди системи Ti-Al. Додаткове введення ніобію у систему Ti-Al приводить до підвищення адсорбції водню за рахунок утворення нанорозмірних фаз типу Ti_2AlNb з орторомбічною кристалічною решіткою, в результаті чого відбувається підвищення поглинання водню у п'ять разів.

Розроблені також радіаційностійкі наноматеріали. Наприклад, у 1994 році на 2-й Міжнародній конференції з наноматеріалів уперше були наведені результати досліджень, які свідчать про вищу, порівняно з крупнокристалічними об'єктами, радіаційну стійкість нанокристалічних зразків ZrO_2 і Pd за умов опромінення іонами Kr, при цьому підкреслено роль поверхонь розділення як стоків для радіаційних дефектів. На рис. 8.5 показана залежність щільності радіаційних дефектів, що фіксуються за деформаційним контрастом у просвічуючому електронному мікроскопі, від розміру зерен в опромінених зразках ZrO_2 і Pd. Аналіз результатів свідчить, що при розмірі зерен менше 15 нм (ZrO_2) і 30 нм (Pd), дефекти не виявляються, тобто вони виходять міжзеренними кордонами за межі зразків і/або регенерують на межах зерен. Різниця в розмірах бездефектних зерен ZrO_2 і Pd відображає вищу дифузійну рухливість точкових дефектів у паладії, порівняно з оксидом цирконію.

У таблиці 8.1 наведені результати впливу опромінення іонами на прискорювачах і нейтронами в реакторних умовах на наноматеріали (знасув на один атом).

Для порівняння наводяться також результати для крупнокристалічних зразків. Позитивний вплив наноструктури на зниження частки аморфізації, радіаційного зміцнення і розпухання зафіксовано для наноструктурних феритних, ферито-мартенситних і аустенітних сталей типу MA957, 14YWT, M93 і SUS316L, а також для нітридних плівок (TiN, VN, CrN) та інших об'єктів.

Оскільки боровмісткі порошки в нанорозмірному стані приводять до зростання коефіцієнта поглинання нейтронів у 1,5 рази і коефіцієнта роз-

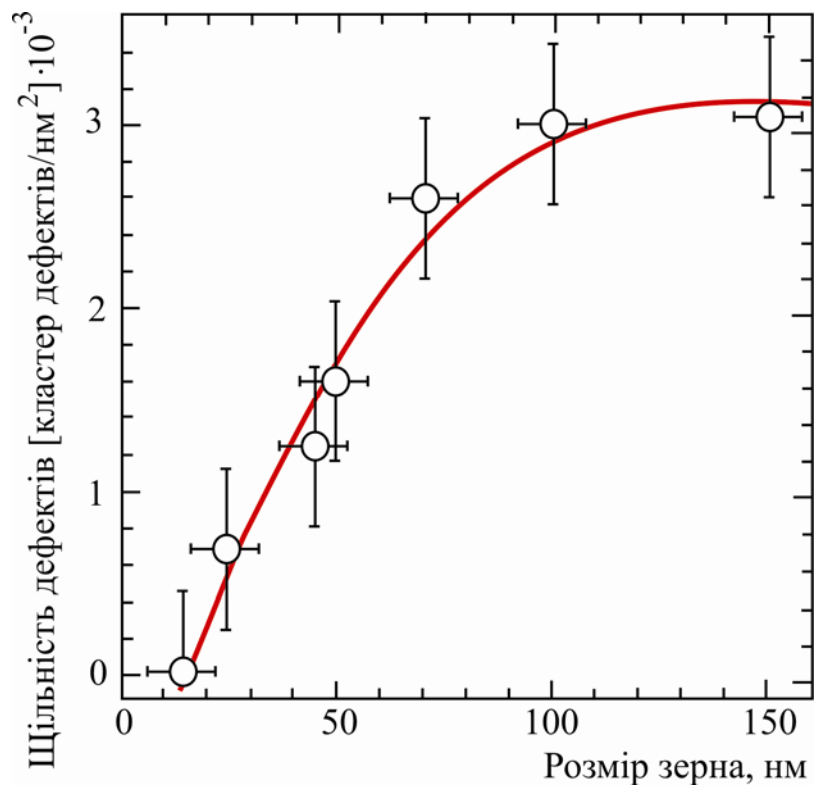
сіювання гамма-випромінювання на 30 – 50 %, то використання в Науково-дослідному і конструкторському інституті монтажної технології (НДКІМТ) і Московському інженерно-фізичному інституті (МІФІ)) нанопорошків W_4C або WN спільно з нановольфрамом у композитах (рис. 8.6) дозволяє отримувати універсальні радіаційно-захисні матеріали [5].

Таблиця 8.1

Вплив опромінення іонами на прискорювачах і нейтронами в реакторних умовах на наноматеріали [4]

Об'єкт	Розмір зерна, нм	Умови опромінення			Результат	
		Іон; нейтрон	Енергія (E), MeV; температура, K			Доза (зна; іон/см ²)
$MgCa_2O_4$	4 – 12	Kr	0,3	100	12 – 96 зна	Нанокристали стійкі до аморфізації
	$\sim 10^4$					Аморфізація починається з дози 12 зна
TiNi	31 ± 6	Ar	1,5	293	0,2 – 5,6 зна	Аморфізація не спостерігається
	$8 \cdot 10^4$					Аморфізація починається з дози 0,4-2,5 зна
3C-SiC	36	Au	4	293	$10^{13} - 10^{15}$ іон/см ²	Аморфізація починається з дози 10^{14} іон/см ²
	$\sim 10^3$					Аморфізація спостерігається при дозі 10^{13} іон/см ²
W-0,3%TiC	50–200	He	3	823	до $2 \cdot 10^{19}$ іон/см ²	Блістерінг спостерігається при дозі $2 \cdot 10^{19}$ іон/см ²
	Стандартний W					Блістерінг спостерігається при дозі $2 \cdot 10^{18}$ іон/см ²
W-0,5%TiC	50–200	Нейтрони	> 1	873	$2 \cdot 10^{20}$ іон/см ²	Радіаційне зміцнення не спостерігається
	Стандарт-					Твердість підвищується на 20%

	ний W					
Нанокристали ZrO_2 у аморфній матриці SiO_2	~ 3	Xe	1	293	0,3 – 0,9 зна	Аморфізація починається при дозі 0,3 зна і закінчується при 0,9 зна
Монокристал ZrO_2	$\gg 10^4$	Xe	0,4	293	680 зна	Аморфізація не спостерігається
Нанокристали Cu у аморфній матриці SiO_2	$\sim 2,5$	Sn	5	76	10^{14} іон/см ²	Спостерігається аморфізація



а

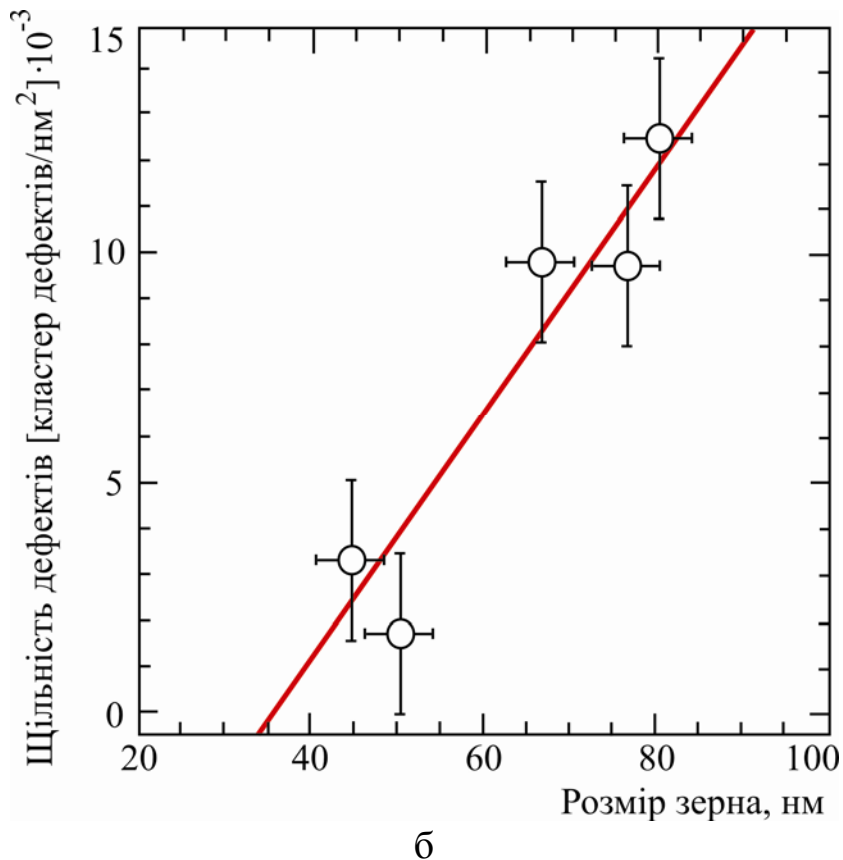


Рис. 8.5. Вплив розміру нанокристалітів на концентрацію радіаційних дефектів в оксиді цирконію (а) і у паладії (б), опромінених іонами Кг

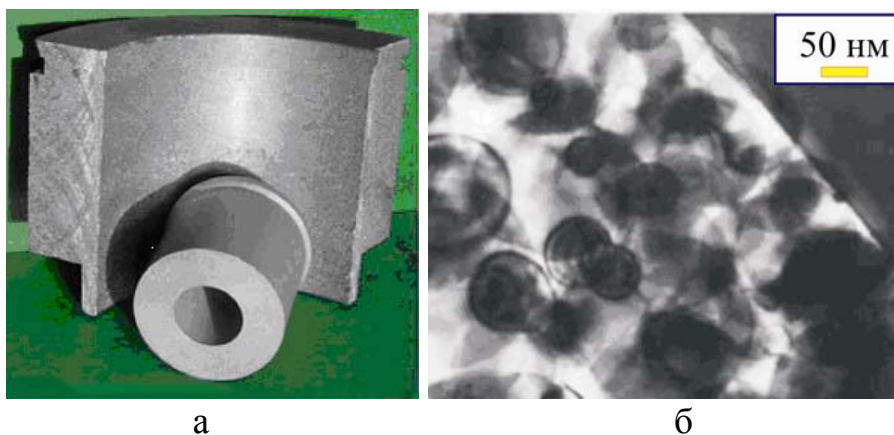


Рис. 8.6. Алюмінієві матричні композити, що містять бор, (боралкоми): а – загальний вигляд, б – структура матеріалу під мікроскопом

Дослідні зразки з розробленого нанокомпозиту піддавали радіаційним випробуванням шляхом гамма і нейтронного опромінення. За результатами проведеного дослідження запропонована нова конструкція транспортного універсального контейнера ТУК-84, яка застосовується в даний час і дозволяє знизити вагу ТУКа на 20 – 30 %, що веде до збільшення його завантаження на 10 – 30 %, тобто може бути зменшений потрібний парк ТУКів і, отже, вартість обслуговування відпрацьованого ядерного палива

(ВЯП) може бути значно знижена. Використання міцного алюмінієвого сплаву як основи збільшує теплопровідність нейтронозахисних матеріалів, а високотверді зміцнюючі наночастинки з B_4C або BN підвищують міцність композитів без зниження нейтронозахисної здатності і жорсткості ТУКів, що створює необхідні умови для безпечного зберігання і транспортування ВЯП.

Нанотехнології для атомної галузі почали застосовуватися у колишньому СРСР вже в 70 – 80 роки ХХ століття. Вчені в той час ще не використовували префікс «нано», хоча розроблені матеріали були засновані на якісному змінюванні властивостей при переході до нанометрових розмірів. Можна виділити низку найважливіших досягнень у цьому напрямі.

Високощільне ядерне паливо з нанодомішками. Однією з умов підвищення ефективності роботи АЕС є збільшення глибини вигорання ядерного палива. Досвід показує, що однією з умов забезпечення глибокого вигорання палива є створення крупнокристалічних структур ядерного палива з контрольованою пористістю. Крупнокристалічні структури ядерного палива утримують газоподібні і летючі продукти поділу, перешкоджають переміщенню осколків розподілу границями зерен, у результаті чого істотно знижується пошкоджуваність оболонки тепловиділяючого елемента. Для досягнення крупнокристалічного стану при пресуванні паливної кераміки (UO_2 , $(U, Pu)O_2$, $(U, Pu)N$) до неї додають ультрадисперсний порошок UO_2 з розмірами нанокристалітів ~ 40 нм. У результаті знижується температура спікання паливної кераміки, підвищується щільність і збільшується розмір зерна (рис. 8.7).

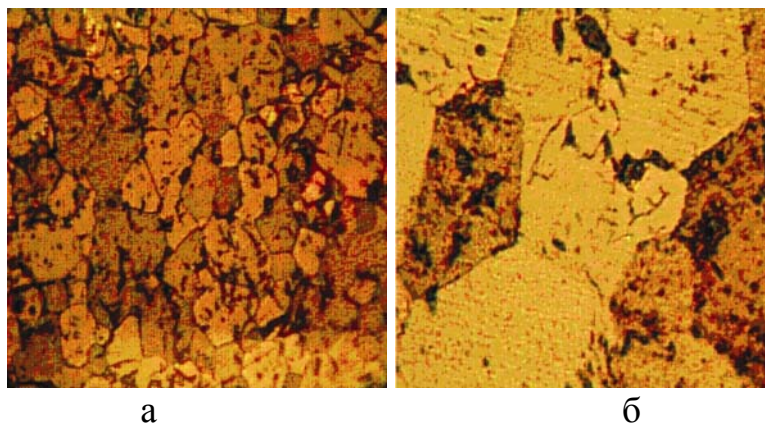


Рис. 8.7. Стандартна мікроструктура (а) та мікроструктура ядерного палива, отримана з використанням нанодомішок (б)

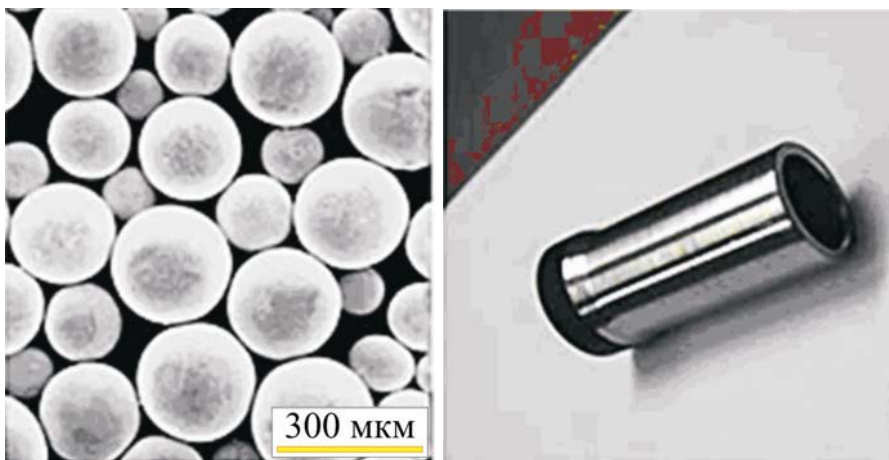
Активация процесів спікання за рахунок нанодомішок може бути одним із напрямів створення технології нових видів уран-плутонієвих оксидів і нітридів ядерного палива для інноваційних ядерних реакторів на швидких нейтронах.

Нанодисперсні ДЗО-сталі. Збільшення ефективності роботи та терміну служби перспективних реакторів на швидких нейтронах вимагає, перш за все, підвищення ступеня вигорання палива до 18 – 20 % без зниження параметрів теплоносія. Це, в свою чергу, висуває підвищені вимоги до матеріалів оболонок тепловиділяючих елементів, які повинні задовольняти таким характеристикам:

- мати високу межу міцності і низьку повзучість при температурах до 700 °С;
- мати високий опір корозії відносно до теплоносіїв при підвищених температурах і мати хімічну сумісність з паливом;
- мати високу радіаційну стійкість до нейтронного опромінення.

Один зі шляхів вирішення даної проблеми – це зміцнення нового класу феритно-мартенситних сталей частинками оксидів нанометрового розміру (ДЗО-сталі). Даний напрям інтенсивно розвивається в країнах, що мають розвинену інфраструктуру атомної енергетики (Росія, США, Японія, Китай, Франція та ін.)

У Росії розроблено низку ДЗО феритно-мартенситних сталей для ядерних реакторів на швидких нейтронах, у тому числі і на основі сталі ЕП- 450 (Fe-13Cr-2Mo-Nb-VBO, 12С), яка використовується як штатний матеріал тепловиділяючих збірок реактора БН-600 (див. рис. 8.8.).

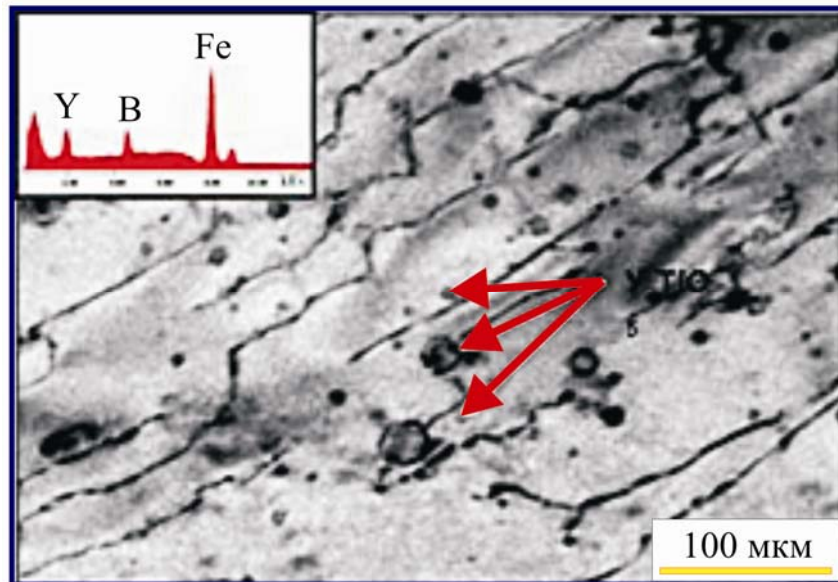


а

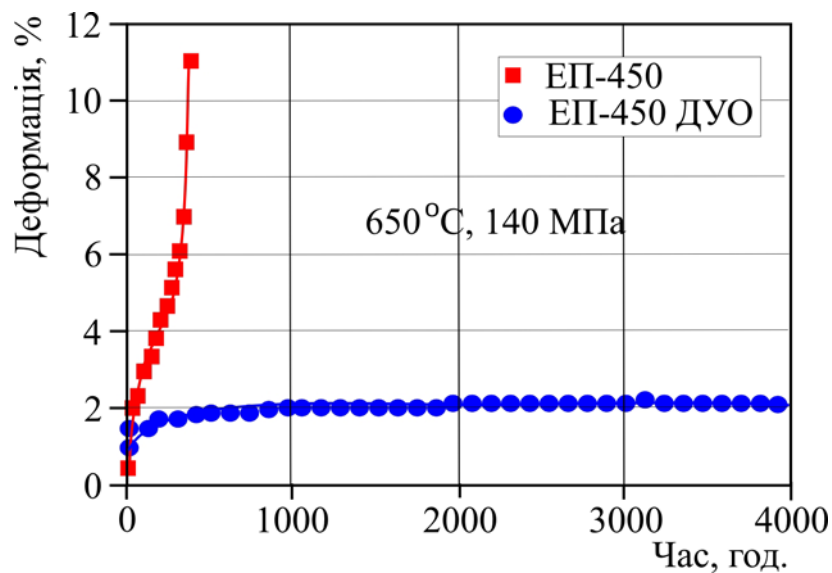
б



в



Г



Д

Рис. 8.8. Наноструктуровані дисперсно-зміцнені оксидами сталі: а) матричний порошок; б) трубна заготовка; в) особливо тонкостінні труби; г) наноксиди у сталі EP-450 ДЗО; д) термічна повзучість сталей EP-450 та EP-450 ДЗО.

Сталь EP-450 ДЗО містить до 0,5 мас.% оксиду ітрію, розташованого усередині зерен у вигляді частинок з розмірами 5-10 нм. Термічна повзучість сталі EP-450 ДЗО при температурах 650 – 700 °С значно нижче порівняно зі звичайною сталлю.

Найкращі характеристики за опором повзучості досягаються при утворенні максимальної кількості рівномірно розподілених нанокластерів розміром 1 – 2 нм. Дослідні трубні заготовки зі сталі EP-450 ДЗО показали збільшення до 10 разів тимчасових характеристик жароміцності і високу радіаційну стійкість.

В Японії проведені попередні дослідження жароміцних властивостей і радіаційної стійкості високохромистих ДЗО сталей з вмістом 0,37 мас.% нанооксидних частинок V_2O_5 з розмірами ~ 5 нм. Деякі результати досліджень показані на рис. 8.9.

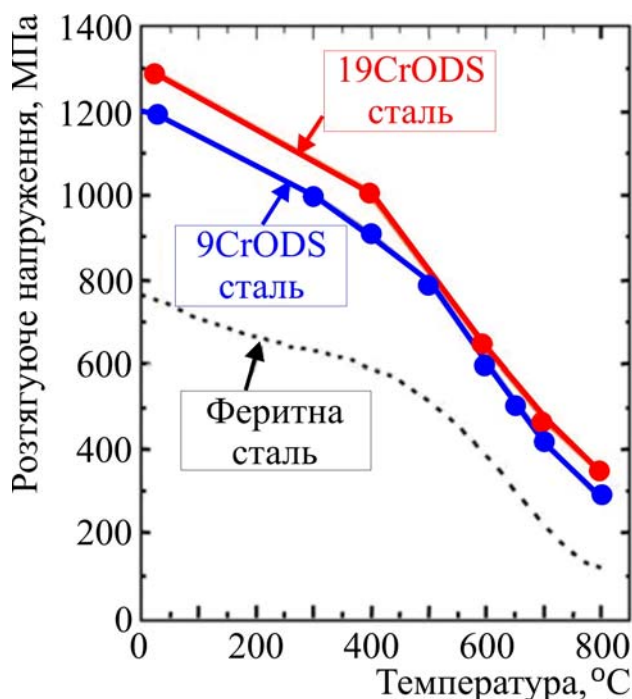


Рис. 8.9. Залежність межі міцності при розтягуванні від температури ДЗО-сталей і звичайної сталі

Видно, що межа міцності ДЗО сталей при 700 °C більш ніж у два рази вище сталі зі звичайною структурою, а межа тривалої міцності при 700 °C за 10 000 годин становить 120 МПа. Дослідження радіаційного впливу не показали прояву ламкості у ДЗО сталях після опромінення (рис. 8.10).

Вражаючі характеристики ДЗО сталей як за механічними властивостями, так і за радіаційною стійкістю, змушують дослідників замислюватися про використання подібних сталей у термоядерній енергетиці як матеріалу першої стінки і бланкета термоядерного реактора. Мікроструктурні дослідження ДЗО сталей після радіаційного впливу показали, що опромінення приводить до гетерогенного розподілу дислокаційних петель і підвищенню їх щільності. Зі збільшенням дози опромінення зменшуються щільність і розмір оксидних включень, збільшується їх розчинність у матриці.

Припускають, що основні механізми впливу нанооксидних частинок на властивості ДЗО-сталей проявляються в такому:

- нанооксидні частинки сприяють більш однорідному формуванню та рівномірному розподілу Cr_2O_3 в сталях, що збільшує їх корозійну стійкість;

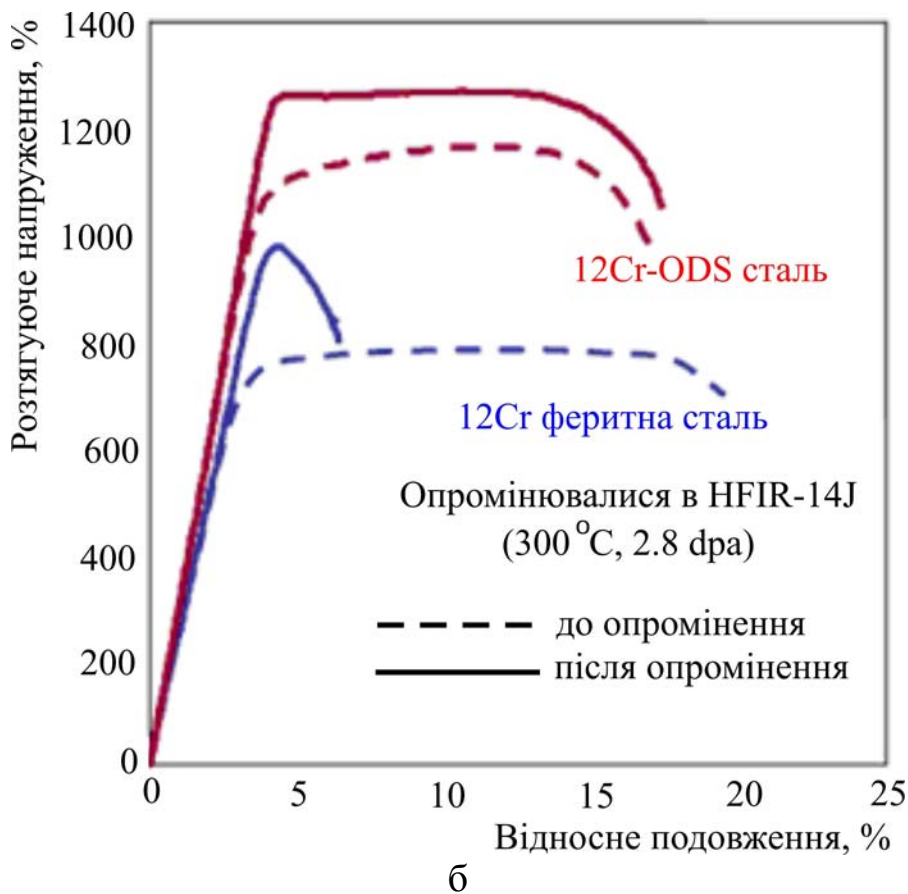
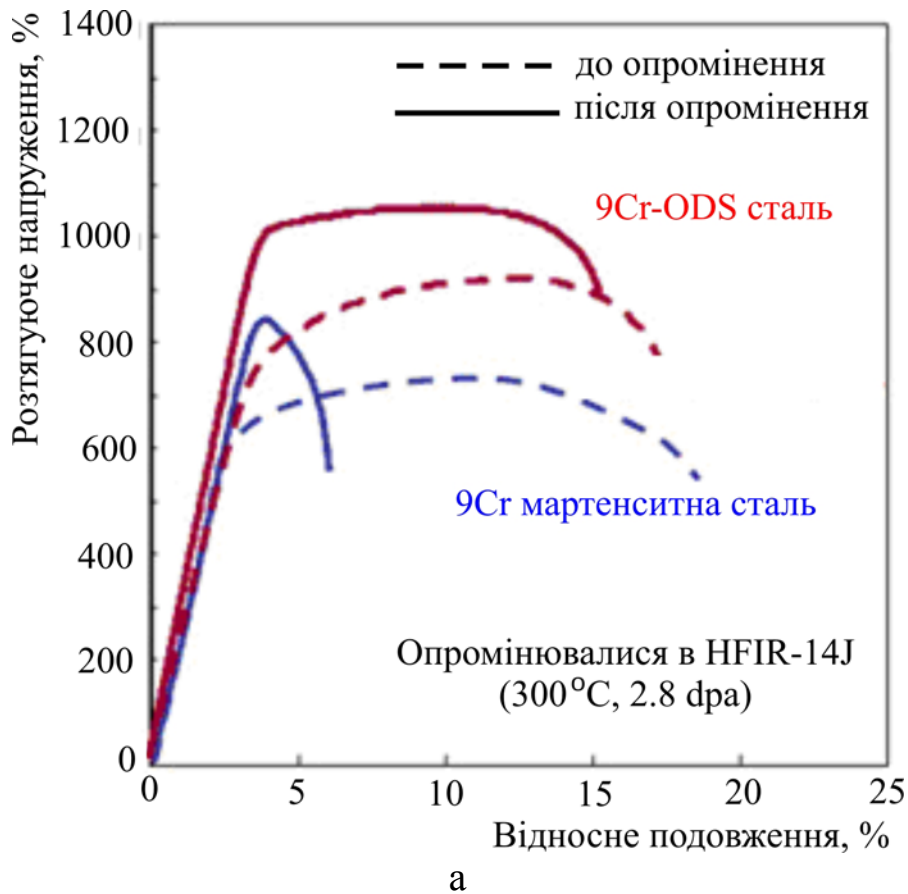


Рис. 8.10. Вплив радіаційного опромінення на кривій розтягування ДЗО сталей і звичайних сталей: а) мартенситна сталь, б) феритна сталь

- придушують фазовий розпад, що гальмує ефекти ламкості в результаті старіння;
- загальмовують рух дислокацій, що приводить до зміцнення ДЗО-сталей.

У результаті збільшується опір корозії, підвищуються високотемпературна міцність і радіаційна стійкість сталей.

У деяких матеріалів реакторного призначення виявлено новий ефект – формування після опромінення впорядкованої наноструктури з нових фаз з періодом у декілька нанометрів. У результаті, на відміну від звичайної деградації властивостей конструкційних матеріалів, пов'язаної з появою крихкості при радіаційному впливі, опромінення цих сплавів призводить до збільшення характеристик міцності при збереженні в'язкості при високодозовому опроміненні. Сплави подібного класу вже використовуються для особливо відповідальних елементів ядерних реакторів.

Виявлене явище може з'явитися початком розвитку нового напрямку радіаційного матеріалознавства – створення конструкційних матеріалів, які «позитивно» реагують на фактор радіаційного впливу.

8.5. Застосування наноматеріалів у сільському господарстві

Застосування нанопрепаратів стероїдного ряду, суміщених з бактеріородопсіном, показало істотне (в середньому 1,5 – 2 рази) збільшення врожайності практично всіх продовольчих (картопля, зернові, овочеві, плодово-ягідні) і технічних (бавовна, льон) культур, підвищення їх стійкості до несприятливих погодних умов. Наприклад, у дослідях на різних видах тварин показано різке підвищення їх опору стресам і інфекціям (падій знижується в 2 рази щодо контрольних груп тварин) і спостерігається підвищення продуктивності за всіма показниками в 1,5 – 3 рази.

8.6. Застосування наноматеріалів у медицині та охороні здоров'я

Нанотехнології забезпечують прискорення розробки нових медикаментів, створення вискоелективних нанопрепаративних форм і способів доставки лікарських засобів до осередка захворювання. Широка перспектива відкривається і в галузі медичної техніки (розробка засобів діагностики, проведення нетравматичних операцій, створення штучних органів). Загально визнано, що ринок охорони здоров'я є одним з найзначніших у світі, в той же час він слабо структурований і в принципі «не насичуваний», а вирішувані завдання мають гуманітарний характер.

Вуглець є основним елементом у живих організмах, тому його використання з біомедичною метою не викликає негативних явищ. При взаємодії вуглецевих наноматеріалів з тканинами і кров'ю, на відміну від ме-

талів, не відбувається проникнення активних іонів в організм і відсутні шкідливі побічні реакції імунної системи.

Ендопротези, призначені для заміни втрачених внутрішніх органів, постійно стикаються з їх середовищем і схильні до корозії. Швидкість корозії металів, що використовуються в протезуванні (нержавіючої сталі, титану), і металокераміки невелика, але навіть у цьому випадку продукти корозії можуть бути небезпечні, приводячи до запуску патогенних імунних процесів [6]. Тому застосування фулерен-металевих плівок для покриттів ендопротезів представляється досить перспективним.

Знищення клітин ракових пухлин за допомогою впливу на них хімічними речовинами і радіоактивним випромінюванням давно використовується при лікуванні онкологічних захворювань. Однак при цьому пошкоджуються і нормальні клітини, виникають важкі наслідки. Використання ендофулеренів як капсул для буквально декількох атомів хімічно- або радіоактивної речовини дозволяє за допомогою нанороботів вибірково доставляти активний препарат у потрібне місце і здійснювати локальний вплив на ракові клітини.

8.6.1. Медичні нанороботи

Нанороботи з успіхом можуть використовуватися з медичною метою. Будучи нанорозмірними керованими об'єктами, вони можуть проникати в найтонші капіляри кровоносної системи, видаляючи атеросклеротичні бляшки і прочищаючи судини, руйнуючи тромби і відновлюючи нормальний потік крові, омолоджуючи у такий спосіб організм, і позбавляючи людину від інфарктів та інсультів. Такі пристрої можуть руйнувати і видаляти камені в нирках, лікуючи людей від сечокам'яної хвороби. Більш того, адресно доставляючи необхідні лікарські препарати у важкодоступні куточки організму, вони здатні позбавити людину від розвитку багатьох хвороб.

Медичні нанороботи, оснащені нанолазерами, будуть здатні проводити найтонші безкровні операції на судинах головного мозку, серцевих клапанах і інших життєво важливих органах.

8.6.2. Селективна хімію- та радіотерапія

Знищення клітин ракових пухлин за допомогою впливу на них хімічними речовинами і радіоактивним випромінюванням давно використовується при лікуванні онкологічних захворювань. Однак при цьому пошкоджуються і нормальні клітини, виникають важкі наслідки. Використання ендофулеренів як капсул для буквально декількох атомів хімічно- або радіоактивної речовини дозволяє за допомогою нанороботів вибірково до-

ставляти активний препарат у потрібне місце і здійснювати локальний вплив на ракові клітини.

Отримано матеріали на основі скла, кераміки, вуглецю для застосування в кістковому ендопротезуванні в травматології, щелепно-лицевій хірургії, стоматології. Створено новий клас матеріалів – біоситалів, які мають біологічну активність і здатність зрощуватися з живою кістковою тканиною.

Розроблено кілька типів полімерних матеріалів з підвищеною біосумісністю. На основі нових типів гідрогелів створені матеріали, які не мають аналогів, що застосовуються в офтальмології як штучний кришталік. Розробляються і досліджуються нові медичні препарати, косметичні засоби, полімерні і неорганічні матеріали медичного призначення.

Традиційним напрямом є розробка поліфункціональних сорбційних матеріалів: синтезовано понад 80 марок селективних сорбентів, що використовуються при гемо- та ентеросорбції, в системах екологічного моніторингу та інше.

Незважаючи на те, що зараз поки не існує інструментів, здатних так витончено маніпулювати атомами, деякі практичні кроки у цьому напрямі все ж зроблені. Раз у раз у новинних розсилках з'являються повідомлення про винахід того або іншого пристрою, здатного маніпулювати якщо не одиничними атомами і молекулами, то невеликими кластерами, що вже дуже непогано.

Одним із лідерів у цьому напрямі є компанія Zyvex, яка вже протягом декількох років випускає MEMS системи з чотирьох скоординованих між собою наноманіпуляторів із трьома ступенями свободи кожен, призначених для захоплення, вимірювання, позиціювання і збирання мікро- і нанорозмірних зразків. Пристрій забезпечує як грубе позиціювання кожного маніпулятора на 12 мкм за всіма трьома осями з розподільчою здатністю 100 нм, так і точне позиціювання з розподільчою здатністю менше 5 нм. Маніпулятори являють собою мікропінцети різної конфігурації, що забезпечують мікрозбирання, маніпуляцію і аналіз частинок розміром до 500 нм.

У Російській Федерації створено нанопрепарат – «ФОСФОГЛІВ». Розроблена також ін'єкційна форма лікарського препарату «ФОСФОГЛІВ» з використанням наночастинок. Наносистема лікарського засобу «ФОСФОГЛІВ» являє собою частинки діаметром не більше 50 нм і містить соєвий фосфатидилхолін і гліциризинову кислоту.

При клінічному застосуванні препарату відзначається його інгібуюча дія на реплікативну активність вірусів гепатиту В і С, а також позитивний вплив на імунний інтерфероновий статус. Ремісія при лікуванні гепатиту з використанням препарату склала 70 %. «ФОСФОГЛІВ» має дуже низьку токсичність, не викликає алергічних реакцій, стійкий при зберіганні.

Отримують препарат емульгуванням активних компонентів у водному розчині мальтози під тиском 1500 атм. Потім відбуваються процеси ультрафільтрації та ліофілізації розчину в флаконах. Основна маса частинок має розміри близько 40 нм.



Рис. 8.11. Нові полімерні матеріали для офтальмології а) та імплантати для кісткового ендопротезування на основі скла, ситалів і кераміки б)

Зараз ФОСФОГЛІВ – сертифікований лікарський препарат з групи гепатопротекторів, має також протівірусну активність.

Фосфатидилхолін у складі засобу, діючи на зразок «мембранного клею», відновлює структуру пошкоджених мембран гепатоцитів, відновлюючи функцію печінки.

Крім створення нових лікарських форм багато розробок йдуть шляхом конструювання наносистем, здатних доставляти ліки безпосередньо до органів і клітин-мішеней. Покращений транспорт ліків в осередок розвитку патологічного процесу дозволяє домогтися підвищення ефективності вже існуючої лікарської терапії. Обсяг продажу в США ліків з системою поліпшеної доставки в теперішній час складає 20 % від загального обсягу ринку фармпрепаратів. За останні 20 років досягнуті суттєві успіхи в розробці фосфоліпідних транспортних систем.

Так, фосфоліпідні наночастинки (міцели / ліпосоми) досі мають низку переваг перед іншими, наприклад, полімерними наночастинками. Вони нетоксичні, можуть біодеградувати, не викликають алергічних реакцій, завдяки своїй будові і складу мають високу спорідненість до мембран клітин, що дозволяє доставляти ліки всередину клітини. Наразі у світі існує 10 – 15 сертифікованих наносистем, використовуваних як переносників ліків, а на фармацевтичному ринку – кілька десятків препаратів, в основному, протипухлинних, забезпечених фосфоліпідною системою транспорту (ліпосоми), наприклад: дауноміцин і доксорубіцин, вінкристин, аннамі-

ціні третиноїн. Більшість препаратів знаходяться на останніх стадіях клінічних випробувань.



Рис. 8.12. Наноманіпулятор фірми Zyvex (www.zyvex.com)



Рис. 8.13. Фотографія видів препарату «ФОСФОГЛІВ»

8.7. Використання наноматеріалів в екології

Перспективними напрямками є використання фільтрів і мембран на основі наноматеріалів для очищення води і повітря, опріснення морської води, а також використання різних сенсорів для швидкого біохімічного визначення хімічного та біологічного впливів, синтезу нових екологічно чистих матеріалів, біосумісних і біодеградуючих полімерів, створення нових методів утилізації та переробки відходів. Крім того, істотне значення

має перспектива застосування нанопрепаративних форм на основі бактеріородопсина. Дослідження, проведені з натуральними зразками ґрунтів, уражених радіаційно і хімічно (у тому числі і чорнобильськими), показали можливість їх відновлення за допомогою розроблених препаратів до природного стану мікрофлори і родючості за 2,5 – 3 місяці при радіаційних поразеннях та 5 – 6 місяців при хімічних.

8.8. Використання наноматеріалів у військовій промисловості

Останнім часом нанотехнології широко використовуються при виготовленні розвідувальних і бойових пристроїв. В Японії і США вже розроблено зразки «цифрового паперу» – це тонкі і гнучкі плівкові масиви наоелектронних схем [10].

Австралійські вчені запропонували робити з нанотрубок бронезилети. Вони мають пулевідштовхуючі властивості: під дією кулі нанотрубки прогинаються, а потім відновлюють свою форму. Інноваційні технології з застосуванням наноматеріалів намагаються широко використовувати у військовій індустрії. Так, вчені пропонують застосовувати вуглецеві нанотрубки, які дають змогу військовій техніці бути практично невидимою. За рахунок використання сучасних технологічних нововведень, морські кораблі і авіаційний транспорт у майбутньому, можливо, стануть невидимими для радарів, бо поглинатимуть різні спектри випромінювань.

Камуфляж військової техніки майбутнього, можливо, використовуватиме технології нанотрубок (рис. 8.14).

За словами експертів, про унікальні технічні характеристики вуглецевих нанотрубок фахівці знають достатньо давно. Дивовижні параметри таких нанотрубок поєднують високу міцність, електропровідність і здатність поглинати різні види випромінювань. Розташовані за спеціальним способом трубки з вуглецевого волокна здатні поглинати широкий спектр світлових хвиль – починаючи від радіохвиль і закінчуючи ультрафіолетовим випромінюванням. Така здатність поглинання робить поверхню з нанотрубок практично невидимою і для радарних установок, і для людського ока.

Фахівці німецької військової компанії «Rheinmetall» розробили унікальний бойовий лазер, здатний знищувати не тільки великі літальні об'єкти, але й невеликі цілі. Більша частина великих компаній, зайнятих розробками бойових лазерних систем, – «Raytheon», «Northrop Grumman», а також «Boeing» зайняті розробками лазерів, призначених для знищення великих об'єктів. Лазерна система німецької компанії здатна відстежувати і знищувати навіть невеликі реактивні снаряди і безпілотні літальні засоби

з малими розмірами (рис. 8.15).



Рис. 8.14. Сучасний камуфляж з нанотрубок



Рис. 8.15. Нова німецька лазерна зброя від компанії «Rheinmetall»

Згідно з даними, озвученими експертами в галузі новітніх озброєнь, фахівці компанії «Rheinmetall» продемонстрували дієвість нової лазерної установки. Такі системи лазерів можна встановити на військові транспортні засоби, вони здатні вражати практично будь-які цілі, що наближуються. Для лазерної зброї не стане перешкодою невеликий розмір літальних апаратів, який раніше здавався нерозв'язуваною проблемою. Також нові лазерні установки здатні знищувати різні вибухові пристрої, що встановлюються терористами поблизу автомобільних магістралей.

Керівництво австралійських військових сил дало завдання вченим розробити тонкі гнучкі енергетичні батареї, які кріпитимуться на каску, бронежилет або інше оснащення солдатів, включаючи намети і бойову техніку (рис. 8.16).



Рис. 8.16. Портативна сонячна батарея у вигляді пластини кріпиться на шоломі

Зростання військово-технологічної промисловості приводить не тільки до спрощення багатьох завдань для бійця, але ще й до збільшення навантаження на нього. Вага обмундирування може доходити до 50 кілограмів. Стандартні акумулятори та зарядні пристрої збільшили б і без того чимале навантаження на солдата. А без переносних джерел енергії наразі на полі бою ніяк обійтися не можна.



Рис. 8.17. Міна-фугас

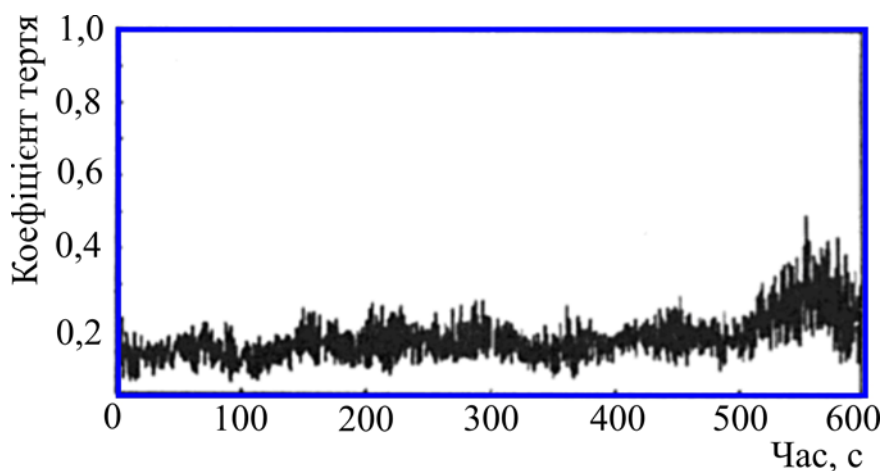
Американські вчені університету штату Мічиган створили спеціальний лазер, призначений для виявлення фугасу. Фугас – це

вибухівка, що заривається в землю. Знайти і знешкодити її доставляє особливі труднощі. В Афганістані та Іраку фугас становить найбільшу небезпеку для американських військ.

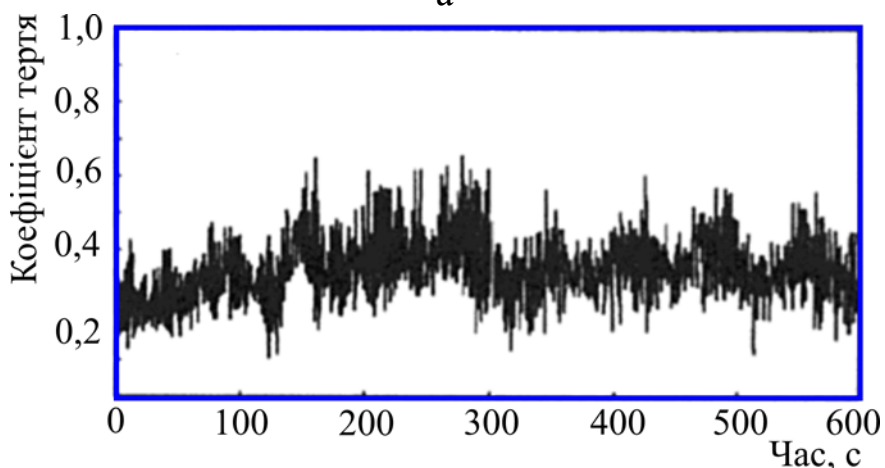
Дослідники заявляють, що їх лазер досить чутливий для виявлення фугасів, хоча він і не сильно потужний [7].

8.9. Створення антифрикційних матеріалів

Найбільш легкі з промислових металевих матеріалів – сплави на основі MgO – використовуються в цифрових пристроях, але при терті вони схильні до утворення задирів. Щоб не втратити легкість матеріалу, в якості протизадірної домішки були використані багатошарові ВНТ, в яких коефіцієнт тертя між шарами дуже малий, і за рахунок ефекту нанопідшипника можна очікувати від ВНТ прояву властивостей самозмащення. При спіканні суміші порошоків Mg та SiO₂ ВНТ вводилися з частками окису кремнію на їх поверхні і в пори. Виходив спечений конгломерат Mg₂Si/MgO, твердість якого підвищувалася вдвічі при додаванні 5 мас. % ВНТ і ще на 25 % при вмісті ВНТ 10 мас. %. При цьому спостерігалася стабілізація коефіцієнта тертя і значне зниження його до величини 0,2 (рис. 8.18).



а



б

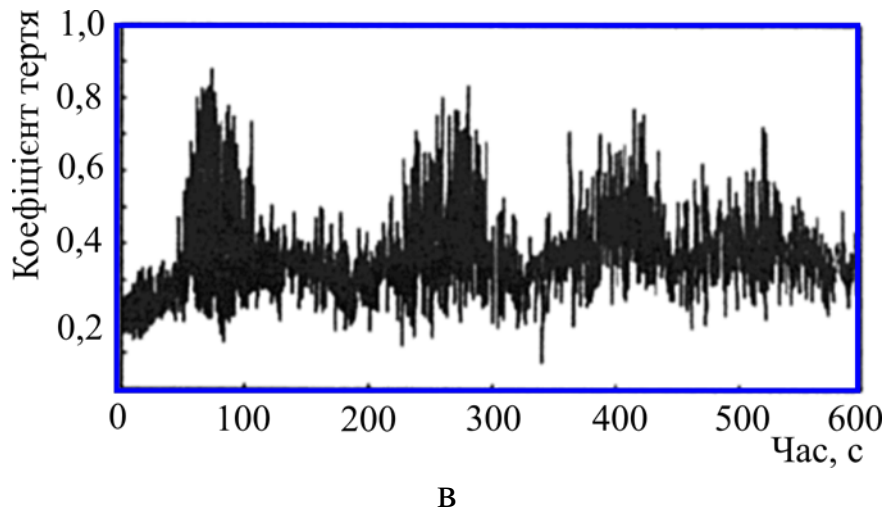


Рис. 8.18. Коефіцієнт тертя без змащення спеченої кераміки з додаванням 10 мас. % ВНТ (а), 5 мас. % ВНТ (б), 0 % ВНТ (в) [8]

Електронномікроскопічне дослідження поверхні зношування такого композитного матеріалу (рис. 8.18) показало, що ВНТ у процесі тертя утворюють дисперсну сітку на поверхні, яка, мабуть, і дає внесок у зниження коефіцієнта тертя.

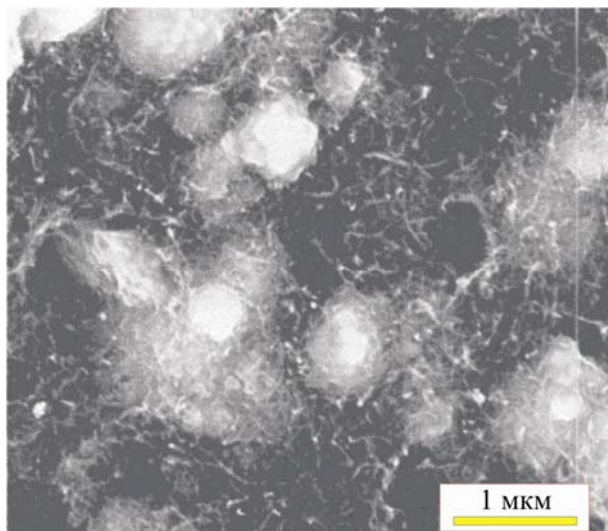


Рис. 8.19. Сітка ВНТ, що утворилася на поверхні тертя спеченої кераміки з 10 мас.% ВНТ [8]

При компактуванні на поверхні дрібнодисперсної суміші металів з кристалічним фулереном при тисках 3-5 ГПа була отримана фаза з твердістю близько 40 ГПа, об'ємноармована алмазоподібним вуглецем, що має незвичайні пружні властивості, практично повністю відновлює форму після зняття навантаження. Коефіцієнт тертя такого покриття 0,1, як у алмазоподібних покриттів, але зносостійкість унікальна – в 10 разів перевищує зносостійкість кращих хромистих сталей.

8.10. Наноструктурні надпровідники

Розробка надпровідних матеріалів є, мабуть, єдиним прикладом розробки, початковою метою якої було отримання об'ємних наноструктурованих матеріалів. У результаті переходу до нанометричних структур, вдалося в кілька разів збільшити здатність струмопроходження надпровідників, що дозволило створити потужні магнітні системи і економити при цьому до 30 % електроенергії. Потужні магнітні поля, що утримують плазму в термоядерних реакторах, створюються надпровідними системами. Приклади структур надпровідних нанокompatитів показані на рис. 8.20. Ставиться завдання з розробки надпровідного наноструктурованого кабелю нового покоління, що працює в області азотних температур.

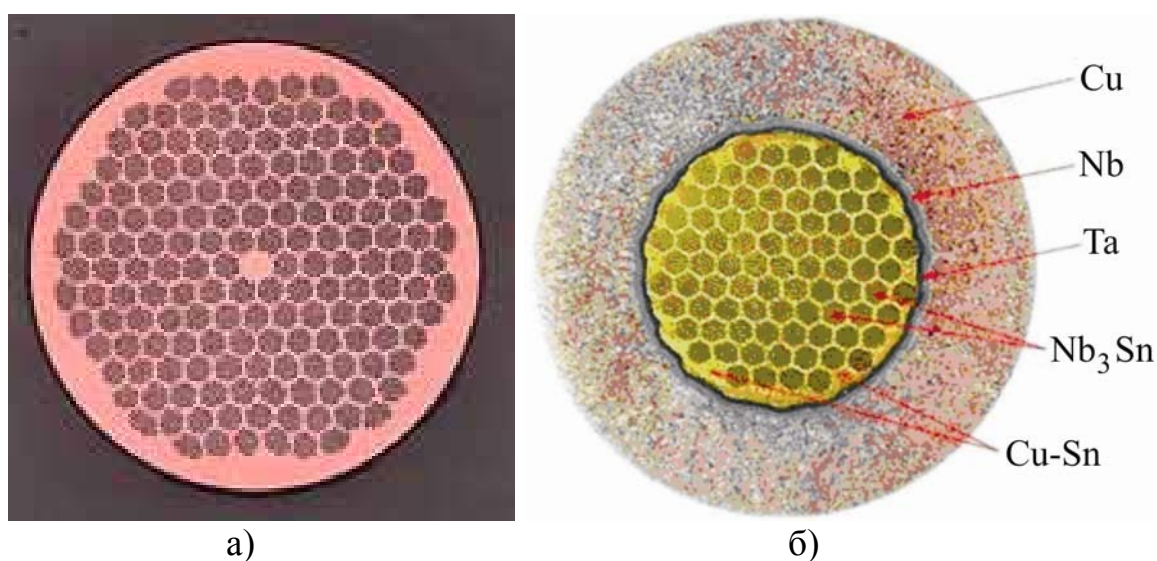


Рис. 8.20. Надпровідні наноструктуровані матеріали для термоядерної енергетики. а) Nb-Ti надпровідник. Діаметр провода 0,85 мм, розмір виділень титану в волокнах 10-50 нм; б) Nb₃Sn надпровідник. Комплекс властивостей досягається при розмірі кристалітів 20-30 нм

Слід зазначити, що перехід до наноструктурного стану дозволяє отримати надміцні і високопровідні матеріали, здатні працювати в екстремальних умовах (сильні імпульсні магнітні поля, високі механічні навантаження та ін.). Так, нанокompatиційні провідники на основі сплавів Cr-Nb мають міцність сталі при електропровідності, близьку до міді.

8.11. Скло, підфарбоване колоїдними барвниками

Колоїдні центри фарбування виникають у склі в результаті відновлення іонів міді, срібла і золота до атомарного стану і подальшій агрегації атомів з утворенням колоїдних частинок.

Колоїдні мідь (0,2 – 0,6 мас. %) і золото (0,01 – 0,1 мас. %) забарвлюють скло в червоний колір (мідний і золотий рубін), срібло (0,1 – 0,3 мас. %) – у жовтий колір. Спектр поглинання золотого рубіну на відміну від мідного рубіну, відрізняється низьким поглинанням не тільки в червоній, а й у фіолетовій та синій областях. Золото як колоїдний барвник використовують, як правило, для кришталевого скла.

Скло, що містить ці барвники в атомарному стані, безбарвне; забарвлення в ньому з'являється в результаті зростання кристалічних частинок металу під впливом вторинної термообробки (стадія «наведення» скла). Спектральні характеристики скла з колоїдними фарбниками визначаються природою барвника, різницею показників заломлення скла і металу, ступенем дисперсності і формою частинок металу. Розмір частинок утвореного металу залежить від температурно-часового режиму «наведення» скла.

Таблиця 8.2

Колір скла, підфарбованого колоїдним сріблом

Розмір частинок, нм	Колір скла у відображеному світлі
5-25	Синій
25-55	Зелений
35-45	Жовтувато-зелений
70-80	Коричневий
120-130	Темно-коричневий

Слід зазначити, що в магнітних матеріалах (наприклад, сплав типу Finemet) з нанокристалічною структурою досягаються найвищі значення магнітної проникності і індукції насичення. Одне з пояснень виникнення високих магнітних властивостей у нанокристалічних матеріалах коротко зводиться до такого. Якщо розмір зерна магнітних включень у матеріалі менше критичного (≤ 100 нм), то їх можна вважати однодоменими. У цьому випадку відбувається когерентне обертання векторів намагніченості, що приводить до збільшення коерцитивної сили. Однак при подальшому зменшенні розміру зерна магнітних частинок відбувається зменшення коерцитивної сили. Зерно такого розміру називають супермагнітним. Наноматеріали подібного магнітного класу знаходять своє застосування при створенні магнітних екранів, що забезпечують ефективний захист від постійних і змінних зовнішніх магнітних полів.

8.12. Нанорозмірні гетероструктури

Напівпровідникові гетероструктури є основою численних

досліджень фундаментальних фізичних властивостей, а також різноманітних приладових додатків.

Гетероструктура – напівпровідникова структура, утворена в результаті контакту двох напівпровідників різних за хімічним складом та фізичними властивостями. Основний елемент гетероструктури – гетероперехід, що являє собою контакт двох хімічно різних матеріалів, при якому кристалічна ґратка одного матеріалу без порушення періодичності переходить у ґратку іншого матеріалу. На гетеропереході відбувається стрибкоподібна зміна властивостей матеріалу: ефективної маси, ширини забороненої зони, положення країв валентної зони і зони провідності, пружних і фононних характеристик і т. д. Практично з кожною властивістю пов'язані конкретні приладові застосування гетероструктур.

При переході до нанорозмірної шкали стрибки зон на гетеропереходах можна використовувати для обмеження руху носіїв заряду, і в цьому випадку визначальну роль відіграватимуть розмірні квантові ефекти, тобто буде мати місце розмірне квантування. При зменшенні обсягу будь-якої речовини по одній, двом або трьом координатам до розмірів нанометрового масштабу на гетеропереходах виникають композиції з об'єктів з квантовими ямами, нитками (дротами), точками. Квантова яма – це об'єкт, в якому рух носіїв заряду обмежений в одному напрямі і носії заряду двовимірні. Основні фізичні явища в квантових ямах: розмірне квантування електронного спектра, квантовий ефект Холла (цілочисельний і дробовий). Квантова нитка – об'єкт, в якому рух носіїв заряду обмежений вже у двох напрямках, і носії заряду вважаються одновимірними. *Основні фізичні явища в квантових нитках:* квантування провідності, сильно корельований електронний транспорт. Квантова точка є квазінульвимірною структурою, в якій рух носіїв заряду обмежений у всіх трьох напрямках. Квантова точка має повністю дискретний енергетичний спектр.

Застосування квантових точок як активного середовища в різних електронних приладах забезпечує кращі властивості порівняно з аналогічними приладами на квантових ямах.

Коротко розглянемо основні електронні прилади, що працюють на квантово-механічних принципах. При розробці подібних приладів використовуються такі квантові явища, як резонансне тунелювання, інтерференція електронних хвиль, квантування провідності, спінові явища та ін. Одним з перших практичних застосувань нанорозмірних гетероструктур було створення лазерних пристроїв на квантових ямах. Лазери на квантових ямах мають перевагу порівняно зі звичайними напівпровідниковими лазерами. Ці прилади можна перебудовувати, керуючи параметрами енергетичного спектра. Підбираючи товщину

квантової ями, можна досягти мінімального загасання хвилі в оптичній лінії зв'язку. Крім того, в двовимірному електронному газі легше створити інверсну населеність. У результаті стало можливим створення компактних напівпровідникових лазерів, що працюють при кімнатній температурі і дуже малих токах інжекції. Перспективними є лазери з використанням замість квантових ям квантових точок, щільність станів в яких істотно вище, ніж у квантових ямах.

Квантово-розмірні структури були використані для створення резонансного тунельного діода. У ньому використовується квантове явище – «тунельний ефект». Енергетична схема приладу складається з двох бар'єрів, розділених областю з малою потенційною енергією (рис. 8.21).

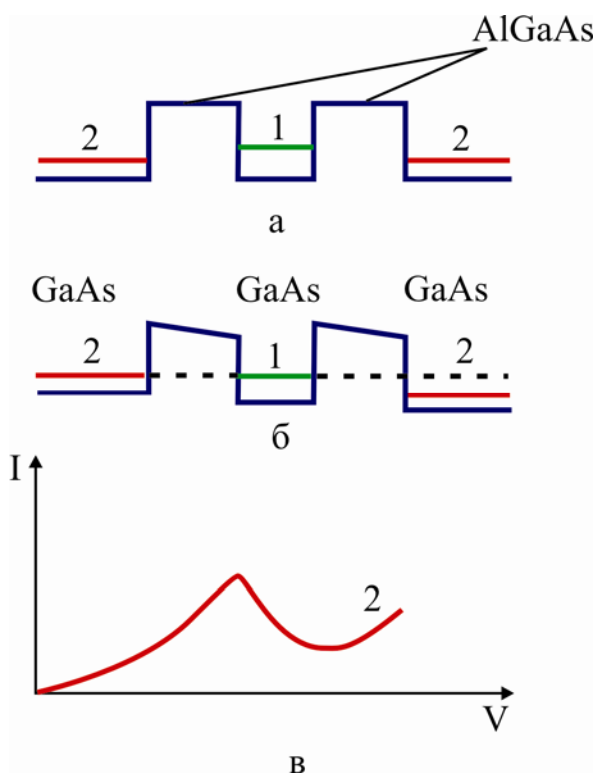


Рис. 8.21. Схема роботи і вольтамперна характеристика резонансного тунельного діода: а – різниця потенціалів дорівнює нулю; б – на приладі резонансна напруга; в – вольтамперна характеристика. Зелений колір (1) – енергетичний рівень між бар'єрами; червоний (2) – рівні електронів в області контактів

Область між бар'єрами – це потенційна яма, в якій є один або кілька енергетичних рівнів. Характерна ширина бар'єрів і відстань між ними становить кілька нанометрів. «Тунельна прозорість» бар'єрів має яскраво виражений резонансний характер. У тому випадку, коли енергія електронів, що налітають на бар'єри, дорівнює енергії дискретного рівня, тунельна прозорість різко зростає. Струм, що протікає через подвійний бар'єр, залежить від величини прикладеної напруги і досягає

максимального значення при напруженнях, коли енергія електронів дорівнює енергії дискретного рівня (рис. 8.21, б). Резонансний діод може використовуватися не тільки як випрямляч, але й виконувати найрізноманітніші функції. Зокрема, на його основі створено основні елементи сучасної наноелектроніки – надшвидкодіючі біполярні транзистори з базами товщиною в кілька нанометрів.

Діоди і транзистори, будівельні блоки будь-якої інтегральної схеми є основою створення нового покоління суперкомп'ютерів.

Звичайно, в одному посібнику важко докладно викласти всі області застосування нанорозмірних гетероструктур. Крім вищезгаданих (резонансні тунельні діоди, транзистори, лазери) квантові напівпровідникові гетероструктури знайшли застосування для створення світлодіодів, фотоприймачів, одnofотонних приймачів і генераторів, пристроїв надщільного запису інформації, наномеханіки та ін.

Останнім часом почалася розробка нового класу наноструктур (нанооболонки, нанотрубки, нанокілець і т. п.) з монокристалічних гетероструктур на основі напівпровідників типу A_3B_5 , Si/GeSi та ін. В основі методу формування нанооб'єктів лежить процес вигину і згортання звільнених від зв'язків із підкладкою напружених напівпровідникових нанорозмірних гетероплівки, що являють собою готові елементи для створення приладів наноелектроніки, наномеханіки.

По суті, запропонована технологія є молекулярною технологією, що дозволяє маніпулювати шарами з мінімальною товщиною в два моношари. На рис. 8.22 демонструється схема формування нанотрубок на прикладі гетероплівки Si/GeSi, GaAs/InAs з товщиною шарів у два моношари. Для звільнення від зв'язку з підкладкою півки Si/GeSi і GaAs/InAs використовується селективне травлення для видалення шарів Si і AlAs, додатково вирощених між півками і підкладкою (рис. 8.22а).

Запропонована технологія дає принципову можливість отримувати найрізноманітніші тривимірні нанооболонки і створювати на їх основі складні наноприлади різного функціонального призначення.

Багатообіцяючими є наноструктури, в яких роль функціональних елементів виконують окремі молекули. Це приводить до подальшої мініатюризації електронних пристроїв, підвищенню їх швидкодії та інформаційної ємності. Цілком імовірно, що чіпи інтегральних схем за розмірною шкалою перемістяться до окремих молекул і на перше місце через кілька років вийде молекулярна наноелектроніка.

8.13. Наноплівки та двовимірні нанокристали

Одним з типів наноструктурних матеріалів є метал-фулеренові півки, осаджені у вакуумі. Додавання фулеренів в осаджені метали

приводить до появи в плівках структуроутворюючих округлих зерен з відстанню нанорозмірних масштабів між зернами.

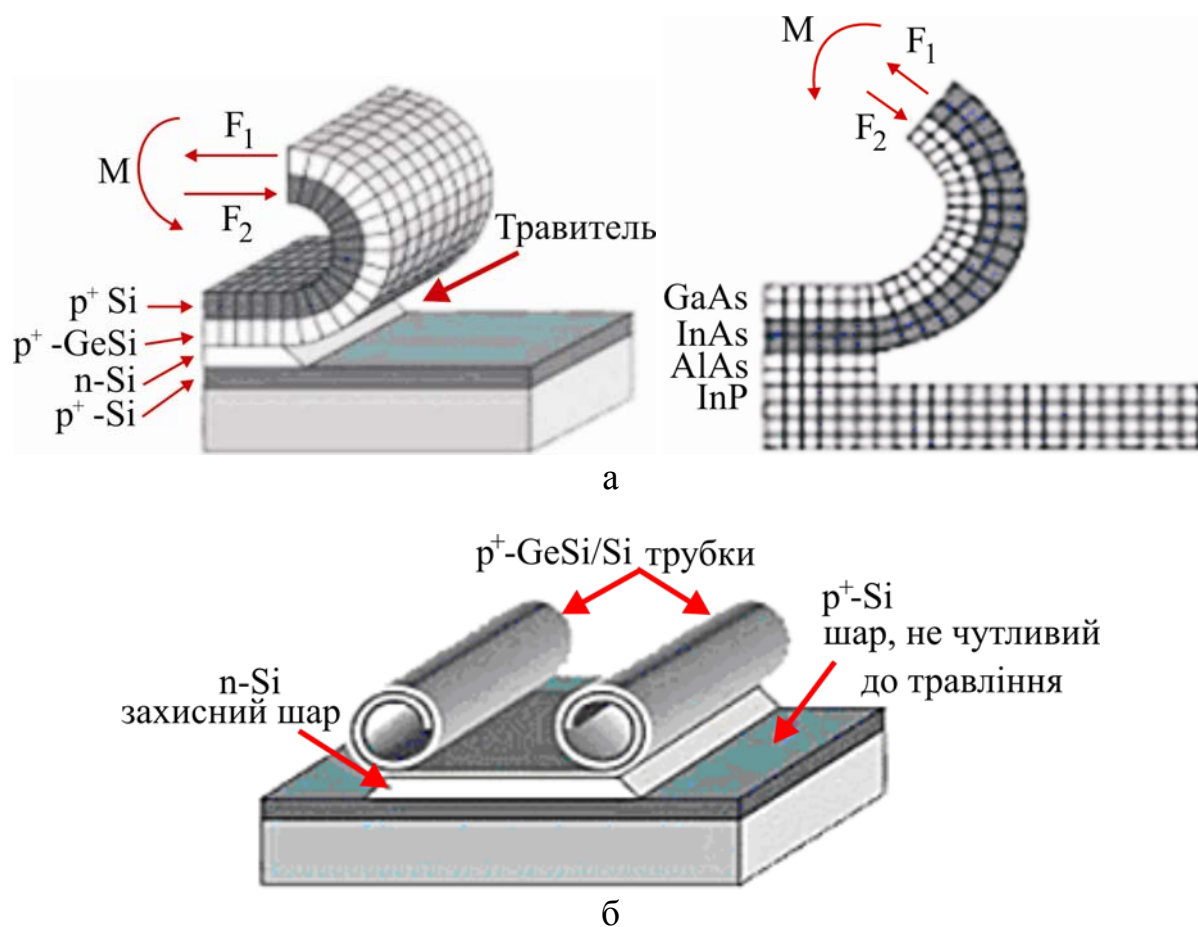


Рис. 8.22. Схематична ілюстрація методу формування нанотрубок. а) вигин плівок Si/GeSi і GaAs/InAs (кожен шар містить два молекулярних моношари) після селективного видалення шарів Si і AlAs; б) самозгортання плівки Si/GeSi в трубку-сувій

Виявляється, металофулерени при простому хімічному складі є найвисокотемпературнішими надпровідниками, не беручи до уваги дуже складних за складом надпровідних керамік на основі оксидів міді. На відміну від останніх, надпровідні метал-фулеренові плівки є ізотропними надпровідниками, тобто їх властивості не залежать від напрямку.

Використовуючи властивості самоорганізації фулеренових кульок в електричному полі світлової хвилі, вчені навчилися конструювати з них штучні кристали. На рис. 8.23 показана електронна мікрофотографія штучного нанокристала, отриманого таким чином англійськими вченими К. Меллорі і К. Бейном.

Такі двовимірні нанокристали дуже перспективні в наноелектроніці.

Фахівці ВАТ НДІ «Ферит-Домен» розробили технологію отримання радіопоглинаючих матеріалів на основі тонких плівок аморфного гідрогенізованого вуглецю з наночастинками 3d металів (Ni, Co, Fe та ін.), нане-

сених методом іонно-плазмового магнетронного напилення на гнучкі підкладки з арамідної тканини (кевлар) (див. рис. 8.24) [9].

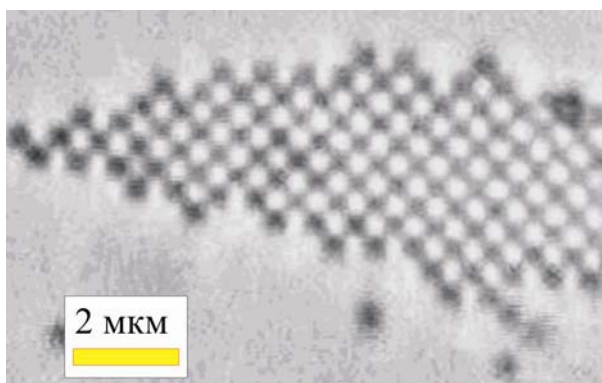


Рис. 8.23. Двовимірний кристал з наночастинок



Рис. 8.24. Зображення плівки аморфного гідрогенізованого вуглецю з ферромагнітними наночастинками на гнучкій підкладці

Основні переваги тонкопліткових радіопоглинаючих покриттів на основі наноструктурованих плівок перед традиційними матеріалами: використання одного виду покриттів з високим поглинанням у надширокому діапазоні частот 7 – 300 ГГц; мала наведена питома маса (на одиницю площі) 1 – 1,5 кг/м²; високі механічна міцність і термостійкість; стійкість до кліматичних впливів і агресивних середовищ.

Нові матеріали дозволяють створювати легкі надширокосмугові радіопоглинаючі покриття з високим рівнем поглинання електромагнітного випромінювання (модуль коефіцієнта відбиття електромагнітної хвилі не менше 10 дБ) в надвисокочастотному, інфрачервоному й оптичному діапазонах частот.

Необхідно підкреслити, що розвиток науки про нанотехнології може в найближчій перспективі привести до помітного розвитку базових галузей економіки: машинобудування, електроніки й оптоелектроніки, інформатики, засобів зв'язку, енергетики (в т. ч. атомної енергетики), сільського господарства, екології, медицини та ін. Успіх у розвитку цих

напрямів буде визначатися рішенням двох основних проблем: розробки надійних способів створення наноматеріалів і нанооб'єктів з необхідними властивостями, розробка нових і розвиток існуючих методів діагностики з атомним дозволом. На черзі створення ефективних технологічних процесів, що забезпечують отримання матеріалів з нанокристалічною структурою в промислових масштабах. Безумовно, ці проблеми не можуть бути ефективно вирішені без навчання та залучення висококваліфікованих кадрів.

Починаючи з 2003 р. інвестиції в сферу розробки нанотехнологій у розвинених країнах щорічно збільшуються на 20 – 30 %. Світовими лідерами тут є Японія та США.

8.14. Використання фулеренів

Фулерени характеризуються широкими можливостями практичного застосування у різних галузях науки, техніки, електроніки, медицини та ін. Багато розробок на основі фулеренів вже вийшли за межі лабораторій і використовуються на практиці, але ще більше ідей знаходяться на етапі наукових досліджень і мають потенційні можливості практичної реалізації у майбутньому.

Вище при розгляді властивостей фулеренів вже коротко йшлося як на практиці можуть використовуватися деякі з зазначених властивостей. Зокрема, відзначалися такі властивості і застосування:

- особливі електронні властивості фулеритів і напівпровідниковий характер електропровідності в них відкривають їх новими перспективними матеріалами напівпровідникової електроніки, нано- та фотоелектроніки, на основі яких можуть бути створені транзистори, сенсори, сонячні елементи та інші електронні пристрої, а також фоторезисти для електронної та рентгенівської літографії високої роздільної здатності;
- особливі оптичні властивості плівок фулеритів і розчинів фулеренів, зокрема, нелінійний характер оптичного пропускання, дозволяють створювати на їх основі нові пристрої фотоніки – порогові обмежувачі випромінювання, перетворювачі, захисні покриття від лазерного випромінювання та ін.;
- явище надпровідності, виявлене в фулеритах, використовується для створення на їх основі органічних надпровідних матеріалів, в тому числі і високотемпературних;
- магнітні властивості фулеренів дозволяють створювати на їх основі нові магнітні матеріали з різними властивостями, зокрема, органічні феромагнетики.

Розглянемо ще низку напрямків практичного застосування фулеренів, за якими активно ведуться дослідження.

Застосування в сорбентах. Фулерити мають високу сорбційною здатністю і як сорбенти за ефективністю перевищують широко відомий сорбент – активоване вугілля [80]. Високі сорбційні властивості дають можливість створювати на основі фулеритів ефективні фільтри різного призначення. При цьому модифікація традиційних сорбентів (активованого вугілля, силікагелю) навіть невеликою кількістю фулеренів значно покращує їх характеристики, наприклад, з очищення води від промислових забруднювачів і навіть дає ефект її знезараження від патогенної мікрофлори [81]. Фулерити можна використовувати як сорбенти водню, який може легко вивільнятися при певних умовах [82, 83]. Це відкриває нові перспективи створення акумуляторів водню великої ємності, що є на даний момент однією з головних проблем водневої енергетики.

Застосування в трибології. Фулерени, головним чином C₆₀, відкривають великі перспективи створення високоефективних мастильних матеріалів як у вигляді твердих плівкових покриттів, так і у вигляді різних розчинних композицій [84 – 87]. Цьому ідеально сприяють кульова форма молекул C₆₀, а також їх висока міцність на стиск і слабкі міжмолекулярні зв'язки в кристалі. Такі властивості фулерену C₆₀ дають всі підстави говорити про нього, як про молекулярний підшипник. Вже досягнуто покращення на порядок і більше трибологічних характеристик фулеренових мастил порівняно з аналогічними мастилами без фулеренів. При цьому фулерени є універсальним лубрикантом – вони можуть використовуватися і в оліях, і в консистентних мастилах, та у твердих покриттях при різних навантаженнях і швидкостях переміщення тертьових поверхонь, а також при фретинзі (зношування при дуже незначних вібраційних рухах між умовно нерухомо з'єднаними деталями).

Застосування в медицині і фармакології. Фулерени відкривають великі можливості практичного застосування в медицині для діагностичної і лікувальної мети, а також у фармакології – для створення нових ліків [54, 88]. Ендофулерени, що містять всередині себе атоми радіоактивних елементів, можуть використовуватися в діагностиці як радіоактивні маркери або для прицільного локального опромінення потрібного органу, тобто для щадної радіаційної терапії в онкології. Усередині фулеренових молекул можуть бути укладені атоми різних рентгено- і магнітоконтрастних речовин, які вводяться в організм при рентгенівських дослідженнях або магніто-резонансній томографії. Оболонки з атомів вуглецю навколо цих матеріалів виключають можливість їх безпосередньої взаємодії з біохімічними субстанціями організму людини, що має місце при використанні традиційних речовин і досить часто викликає шкідливі побічні ефекти. За рахунок здатності проникнення крізь клітинні мембрани багато водорозчинних похідних фулеренів мають біологічну активність. Це відкриває широкі можливості створення на їх основі нових ефективних лікарських

препаратів. Виявлено антивірусну і антибактеріальну дію фулеренових похідних. Карбоксифулерени володіють нейропротекторною дією. Високі результати досягнуто також при використанні фулеритів як біосумісних покриттів для ендопротезів, що володіють високими функціональними характеристиками. Перелік таких можливостей можна продовжувати і далі, проте потрібно також відзначити, що у питанні стосовно токсичності фулеренів для живих організмів на даний момент є протилежні думки і результати досліджень. Ця тема викликає серйозні дискусії вчених. Тому чітке з'ясування саме питання про токсичність і безпеку фулеренів дозволить у майбутньому приймати рішення не тільки про можливості, а й про доцільність медико-біологічного застосування фулеренів у кожному конкретному випадку.

Контрольні запитання

1. Назвіть основні напрями застосування нанокристалічних матеріалів у промисловості.
2. Наведіть приклади застосування наноструктур у приладобудуванні.
3. Особливості застосування нанорозмірних структур, отриманих за допомогою пучків заряджених частинок.
4. Назвіть можливості застосування вуглецевих нанотрубок.
5. Можливості застосування наноструктур у біотехнології. Наведіть приклади.

Література до розділу 8

1. Мулюков Р. Р. Развитие принципов получения и исследование объемных наноструктурных материалов в ИПСМ РАН / Р. Р. Мулюков // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 7-8. – С. 38-53.
2. Данченко Н. И. Нанотехнологии на УЭХК / Н. И. Данченко, А. С. Стихин // Атомпресса. – 2008. – № 33(819). – С. 4.
3. Журнал «В мире нано». – 2009, № 1, <http://www.rusnanonet.ru>
4. Андриевский Р. А. Влияние облучения на свойства наноматериалов / Р. А. Андриевский // ФММ. – 2010. – Т. 110, № 3. – С. 243-254.
5. Гульбин В. Н., Петрунин В. Ф. // IV Межд. ядер. форум, 28 сент. – 2 окт. 2009, С. Петербург / Сб. тезисов докл. – М. : ИК РАН – РНЦ КИ / – 2009. – С. 36-39.
6. Шпилевский М. Э. Фуллерены и фуллереноподобные структуры – основа перспективных материалов / М. Э. Шпилевский, Э. М. Шпилевский, В. М. Стельмах // Инженерно-физический журнал. – 2001. – Т. 74. – № 6. – 15 с.
7. <http://rosnanoworld.ru>

8. Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh, Hisashi Imai. Friction and wear behavior of sintered magnesium composite reinforced with CNT-Mg₂Si/MgO // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – Vol. 504. – P. 157-162.
9. Николайчук Г. А. Радиопоглощающие материалы на основе наноструктур / Г. А. Николайчук, В. В. Петров, С. В. Яковлев, Л. В. Луцев // *Нанотехника*. – 2009. – № 1(17). – С. 41-44.
10. Азаренков Н. А. Наноструктурные материалы в ядерной энергетике / Н. А. Азаренков, В. Н. Воеводин, В. Г. Кириченко // *Вестник ХНУ им. В. Н. Каразина, серия физическая «Ядра, частицы, поля»*. – 2010, № 887, вып. 1(45). – С. 4-24.
11. Ковтун Г. П. Наноматериалы: нанотехнологии и материаловедение / Г. П. Ковтун, А. А. Веревкин. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2010. – 73 с.
12. Азаренков Н. А. Нанотехнологии и наноматериалы в атомной энергетике / Н. А. Азаренков, Г. П. Ковтун, С. В. Литовченко // *Зб. наук. праць «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур»*. – Х. : НФТЦ МОН та НАН України. – 2009. – Т. 1. – С. 152-157.