

**Министерство образования Российской Федерации  
МЕЖДУНАРОДНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ПРИРОДЫ,  
ОБЩЕСТВА И ЧЕЛОВЕКА «ДУБНА»  
ФИЛИАЛ «УГРЕША»**

**Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов**

**НАНОМАТЕРИАЛЫ**  
**Классификация, особенности свойств, применение и**  
**технологии получения.**

**Москва 2007**

УДК 539.2:621.3.049.77

ББК

Рецензенты: докт. физ.-мат. наук С.А.Рашковский  
докт. физ.-мат. наук В.Т. Заболотный

**Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов**  
**НАНОМАТЕРИАЛЫ. Классификация, особенности свойств,**  
**применение и технологии получения.**

Учебное пособие

Рассмотрены история развития представлений о наноматериалах и нанотехнологиях, современное состояние и перспективы развития. Дан обзор основ классификации наноматериалов и типов их структур, а также особенности свойств и основные направления использования наноматериалов. Дан подробный обзор основных технологий получения наноматериалов (нанопрошки, объемные материалы, пленочные технологии). Предназначено для студентов старших курсов и аспирантов, обучающихся по специальностям: «Материаловедение и технологии новых материалов», «Металловедение и термическая обработка металлов», «Материаловедение в машиностроении», «Порошковая металлургия и композиционные материалы», «Физика конденсированного состояния», «Металлофизика и металловедение». Может быть полезно также для научных работников, преподавателей и инженерно-технических работников, специализирующихся в области наук о материалах, физики и химии конденсированного состояния.

Рекомендовано к изданию Ученым  
советом Международного университета  
природы, общества и человека «Дубна»  
Филиал «Угреша».

© Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов

© Международный университет природы, общества и человека «Дубна»  
Филиал «Угреша».

## **ВВЕДЕНИЕ**

Разработку новых материалов и технологий их получения и обработки в настоящее время общепризнанно относят к т.н. «ключевым» или «критическим» аспектам основы экономической мощи и обороноспособности государства. Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются наноматериалы и нанотехнологии.

К наноматериалам условно относят дисперсные и массивные материалы, содержащие структурные элементы (зерна, кристаллиты, блоки, кластеры), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками. К нанотехнологиям можно отнести технологии, обеспечивающие возможность контролируемым образом создавать и модифицировать наноматериалы, а также осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба.

Среди основных составляющих науки о наноматериалах и нанотехнологиях можно выделить следующие: 1) фундаментальные исследования свойств материалов на наномасштабном уровне; 2) развитие нанотехнологий как для целенаправленного создания наноматериалов, так и поиска и использования природных объектов с наноструктурными элементами, создание готовых изделий с использованием наноматериалов и интеграция наноматериалов и нанотехнологий в различные отрасли промышленности и науки; 3) развитие средств и методов исследования структуры и свойств наноматериалов, а также методов контроля и аттестации изделий и полуфабрикатов для нанотехнологий.

Начало XXI века ознаменовалось революционным началом развития нанотехнологий и наноматериалов. Они уже используются во всех развитых странах мира в наиболее значимых областях человеческой деятельности (промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине). Анализ роста инвестиций, количества публикаций по данной тематике и темпов внедрения фундаментальных и поисковых разработок позволяет сделать вывод о том, что в ближайшие 20 лет использование нанотехнологий и наноматериалов будет являться одним из определяющих факторов научного, экономического и оборонного развития государств. Некоторые эксперты даже предсказывают, что XXI века будет веком нанотехнологий ( по аналогии с тем как XIX век называли веком пара, а XX век – веком атома и компьютера).

Такие перспективы требуют оперативного внедрения в образовательные программы дисциплин, необходимых для подготовки специалистов, способных эффективно и на современном уровне решать фундаментальные и прикладные задачи в области наноматериалов и нанотехнологий.

Данная книга преследует цель ознакомить студентов и специалистов в области наук о материалах и физики конденсированного состояния с основными представлениями о наноматериалах, их структуре и свойствах, технологиях их получения и обработки и методах их исследования.

## **1. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ – ИСТОРИЯ, СОВРЕМЕННОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Над возможностью разработки нанотехнологий и создания наноматериалов люди стали задумываться достаточно давно. Так, древнеримский поэт и ученый Тит Лукреций Кар в своем произведении «О природе вещей» (I,440) вводит понятия о «первоначалах вещей», складывая и сочетая которые можно получать различные вещества с различными свойствами: «Первоначала вещей, как теперь ты легко убедишься, лишь до известных границ разнородны бывают по формам. Если бы не было так, то тогда непременно иные были бы должны семена достигать величин необъятных. Ибо, при свойственных им одинаково малых размерах, не допускают они и значительной разницы в формах.». Мысли об использовании отдельных сверхмелких частиц для создания нужных предметов и материалов приходили в голову, как средневековым алхимикам, так и выдающимся ученым 17-18 веков, например М.В. Ломоносову и французцу П. Гассенди. Русский писатель Н.С. Лесков в своем знаменитом произведении о тульском механике Левше описывает практически классический пример нанотехнологии производства «механической блохи». При этом имеется загадочное совпадение – для наблюдения «наногвоздей» в подковах блохи по Лескову требовалось увеличение в 5 миллионов раз, то есть как раз предел возможностей современных атомно-силовых микроскопов, являющихся одним из основных средств исследования наноструктурных материалов [2-4]. В современном научно-методическом плане на возможность создания новых материалов путем сборки малоразмерных объектов (атомов, молекул или их групп) указал нобелевский лауреат Р. Фейнман в 1959 г. [1].

Термин «нанотехнология» впервые предложил японец Н. Танигучи в 1974 г. [2,3]. На возможность создания материалов с размерами зерен менее 100 нм, которые должны обладать многими интересными и полезными дополнительными свойствами по сравнению с традиционными микроструктурными материалами, указал немецкий ученый Г. Глейтер в 1981 г. [5-7]. Он же и независимо от него отечественный ученый И.Д. Морохов ввели в научную литературу представления о нанокристаллах [6-8]. Позднее Г. Глейтер ввел в научный обиход также термины нанокристаллические материалы, наноструктурные, нанофазные, нанокомпозитные и т. д. [9-11].

В настоящее время интерес к новому классу материалов в области как фундаментальной и прикладной науки, так и промышленности и бизнеса постоянно увеличивается [6-8,12]. Это обусловлено такими причинами, как:

- стремление к миниатюризации изделий,
- уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии,
- необходимостью разработки и внедрения новых материалов с качественно и количественно новыми свойствами,
- развитие новых технологических приемов и методов, базирующиеся на принципах самосборки и самоорганизации,
- практическое внедрение современных приборов исследования и контроля наноматериалов (зондовая микроскопия, ретгеновские методы, нанотвердость)
- развитие и внедрение новых технологий (ионно-плазменные технологии обработки поверхности и создания тонких слоев и пленок, LIGA-технологии, представляющие собой последовательность процессов литографии, гальваники и формовки, технологий получения и формования нанопорошков и т.п.).

Развитие фундаментальных и прикладных представлений о наноматериалах и нанотехнологиях уже в ближайшие годы может привести к кардинальным изменениям во многих сферах человеческой деятельности: в материаловедении, энергетике, электронике, информатике, машиностроении, медицине, сельском хозяйстве, экологии. Наряду с компьютерно-информационными технологиями и биотехнологиями, нанотехнологии являются фундаментом научно-технической революции в XXI веке [8,12,13].

Дополнительные капиталовложения в наноструктурные исследования для медико-биологического и химико-фармацевтического применения сравнимы с дополнительными вложениями средств на аналогичные исследования в области электроники [14]. В развитых

странах осознание ключевой роли, которую уже в недалеком будущем будут играть результаты работ по нанотехнологиям, привело к разработке широкомасштабных программ по их развитию на основе государственной поддержки. Так, в 2000 г. в США принята приоритетная долгосрочная комплексная программа, названная Национальной нанотехнологической инициативой и рассматриваемая как эффективный инструмент, способный обеспечить лидерство США в первой половине текущего столетия. К настоящему времени бюджетное финансирование этой программы увеличилось по сравнению с 2000 г. в 2,5 раза и достигло в 2003 г. 710,9 млн долл., а на четыре года, начиная с 2005 г., планируется выделить еще 3,7 млрд долл. Аналогичные программы приняты уже более чем в тридцати странах мира, в том числе Европейским союзом, Японией, Китаем, Бразилией и рядом других стран (рис. 1.1) [14-17]. В 2001 бюджетном году реальный бюджет Национальной нанотехнологической

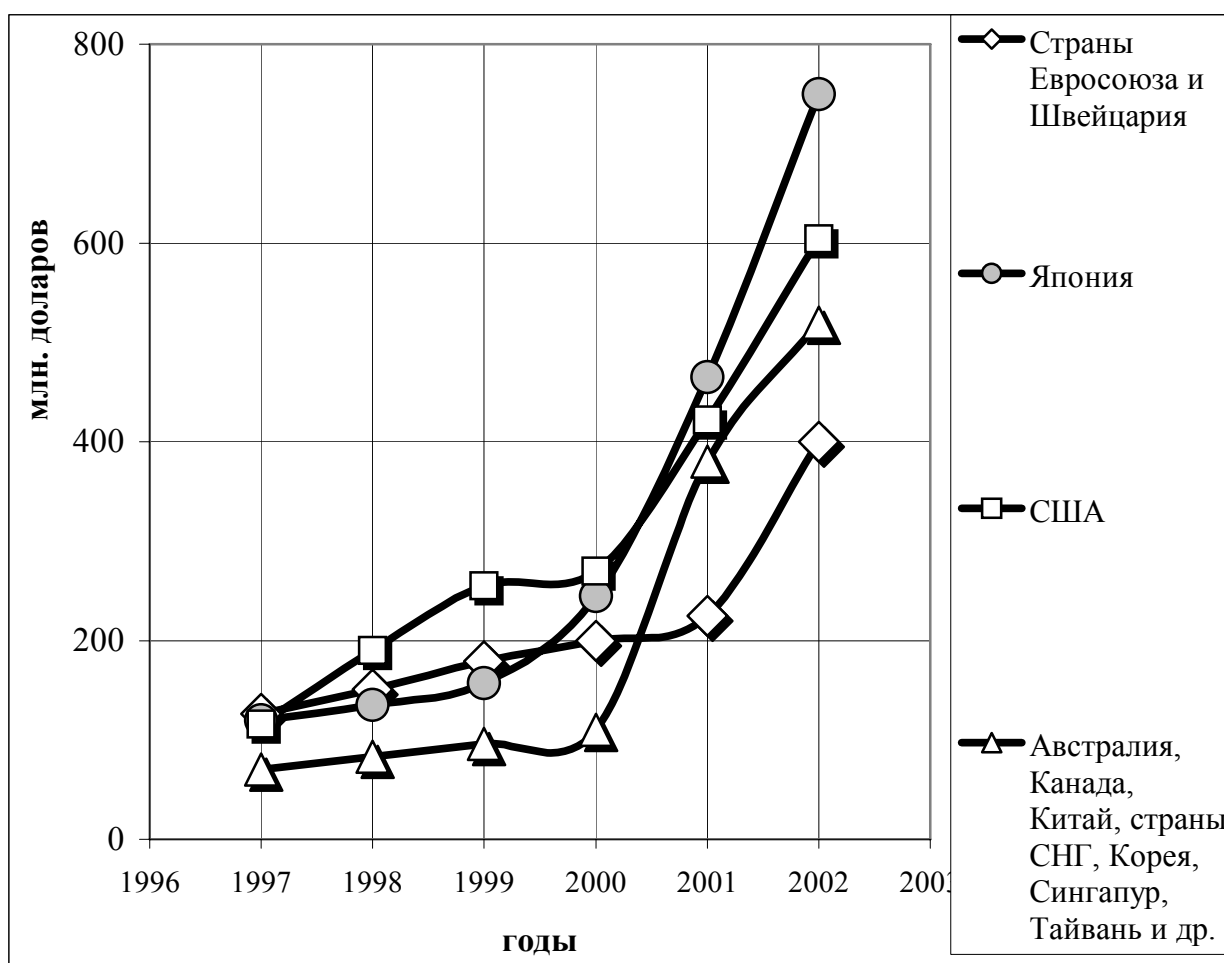


Рис. 1.1 Государственные расходы на развитие нанотехнологий в различных странах [16,17]

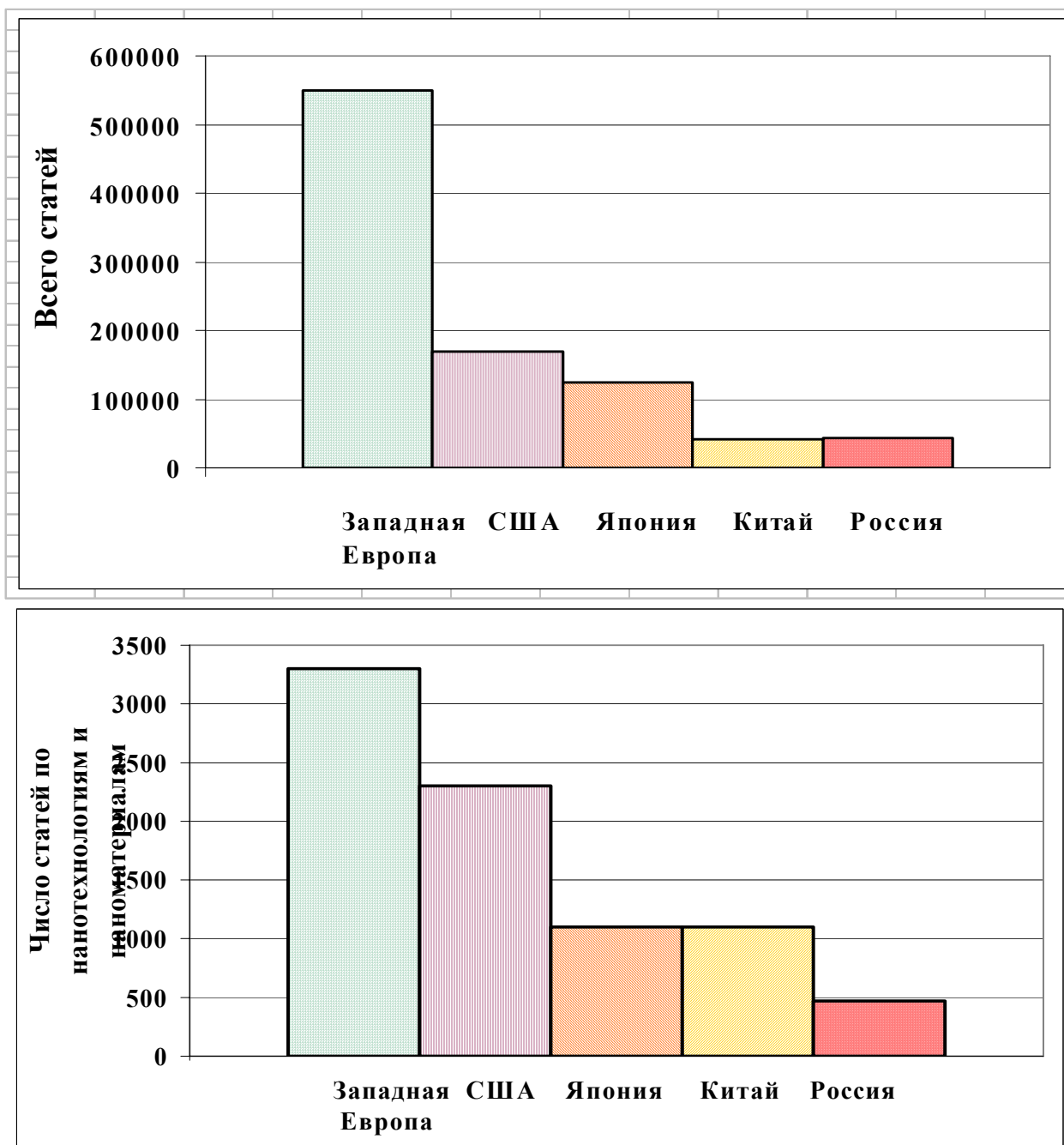


Рис. 1.2 Количество статей, затрагивающих проблематику наноматериалов и нанотехнологий в 1999-2000 гг. по данным Science Citation Index (США) [4].

инициативы США составил 465 млн дол., а расходы стран Западной Европы - около 270 млн долл. [15-17]. Новейшие открытия в этой области затрагивают важнейшие проблемы физики, биологии и техники.

Достаточно показательным фактом является очень большая доля научных публикаций, приходящихся на публикации, затрагивающие проблематику наноматериалов и нанотехнологий. Полностью эту долю определить довольно сложно, так как по разным данным только за несколько последних лет опубликовано порядка 15-25 тысяч статей по данной

проблематике. Однако некоторое представление могут дать данные по определяемому в США т.н. «индексу цитируемости» (Science Citation Index) за 1999-2000 гг. (рис. 1.2) [4].

Промышленные круги постепенно убедились в том, что нанотехнология создает новые возможности для развития бизнеса и конкуренции. В соответствии с существующими прогнозами мировой объем производства в области нанотехнологий через 10–15 лет должен превысить 1 трлн долларов, что приведет к созданию 2 млн новых рабочих мест [18]. Особенностью современного этапа зарубежной науки о наносостоянии являются [14-15] высокий технологический уровень исследований,

Таблица 1.1

Примеры учебных курсов по нанонауке и нанотехнологии, предлагаемых некоторыми университетами и институтами США [15-19].

Название курса	Организация (лектор)
Нанокурс	Корнеллский университет (А. Кларк, М. Исааксон)
Курс нанотехнологии для студентов университетов и двухгодичных колледжей	Пенсильванский университет (С.Дж. Фонаш)
Получение нанополупроводников	Калифорнийский университет, Лос-Анджелес (Дж.П. Чанг)
Перспективные квантовые устройства	Университет Нотр-Дам
Нанотехнология	Вирджинский университет (М. Эль-Шалл)
Новые технологии	Висконсинский университет, Мэдисон (Р. Хамерс)
Наноструктурные материалы	Ренселерский политехнический институт (Р. Сигел)
Получение наночастиц и наноматериалов методами коллоидной химии	Университет Кларксон (Дж.Н. Фендлер)
Процессы с участием наночастиц	Йельский университет (Д. Рознер)
Наноробототехника	Южнокалифорнийский университет (С. Реквиша)
Химия и физика наноматериалов	Вашингтонский университет (Й. Хиа)
Сканирующая микроскопия и нанофизика	Университет Клемсон (Д. Корелл)
Нанопроизводственные процессы	Университет Арканзаса (А.П. Мальш)
Нанонаука и нанотехника	Пурдю университет



тщательная характеристика полученных веществ по составу и структуре, обеспечение высокой селективности по размеру наночастиц, защита поверхности наночастиц от примесей. За рубежом основное направление наноструктурных исследований уже почти полностью сместилось от изучения и применения нанокристаллических веществ и материалов в область нанотехнологии, т. е. создания изделий и устройств с наноразмерными элементами. Основные области применения наноразмерных элементов — это электроника, медицина, химическая фармацевтика и биология. В последних трех областях проводимые сейчас исследования еще недавно выглядели фантастикой - это создание микронасосов и микросредств для доставки лекарств непосредственно к больным клеткам того или иного органа и других искусственных биологических наноструктур разного функционального назначения.

В России интенсивные исследования наноматериалов начались с запозданием на 3-5 лет. При этом если по фундаментальным исследованиям Россия пока не очень сильно отстает от развитых стран, то по приборному обеспечению и технологиям отставание уже велико [8, 13-15].

Необходимо отметить, что ознакомление с вопросами наноматериалов и нанотехнологий имеет особую важность именно для подготовки специалистов, связанных с науками о материалах. Это обусловлено междисциплинарным характером проблемы развития нанотехнологий [6,7,].

В развитых странах считается [15-19], что одним из важнейших условий быстрого и успешного развития нанотехнологии является разработка учебных курсов и программ, которые позволяют профессионально подготовить новое поколение исследователей, инженеров и рабочих, способных работать в этой новой, достаточно сложной и мультидисциплинарной области науки и техники. В табл. 1.1. перечислены некоторые образовательные курсы и программы по нанонауке и нанотехнологии, уже включенные в учебные планы университетов США и рассчитанные на студентов и аспирантов. Ключевую роль в финансировании программ образования и профессиональной подготовки в областях, прямо или косвенно связанных с нанотехнологиями, и мероприятий в США играет Национальный научный фонд совместно с Министерством обороны, Национальным институтом стандартов и технологии, Национальным институтом здоровья и рядом других федеральных агентств [19].

## 2. ПОНЯТИЕ О НАНОМАТЕРИАЛАХ. ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ И ТИПЫ СТРУКТУР НАНОМАТЕРИАЛОВ.

### 2.1 Терминология

Терминология по наноматериалам и нанотехнологиям в настоящее время только устанавливается. Существует несколько подходов к тому, как определять, что такое наноматериалы (рис. 2.1).

Самый простой подход связан с геометрическими размерами структуры таких материалов. Согласно такому подходу материалы с характерным размером микроструктуры от 1 до 100 нм называют наноструктурными (или иначе нанофазными, нанокристаллическими, супрамолекулярными) [5-8].

Выбор такого диапазона размеров не случаен, а определяется существованием ряда размерных эффектов и совпадением размеров кристаллитов с характерными размерами для различных физических явлений. Нижний предел считается связанным с нижним пределом симметрии нанокристаллического материала [21,22]. Дело в том, что по мере снижения размера кристалла, характеризующегося строгим набором элементов симметрии, наступает такой момент, когда будет наступать потеря некоторых элементов симметрии. По данным [21,22] для наиболее широко распространенных кристаллов с ОЦК и ГЦК решеткой такой

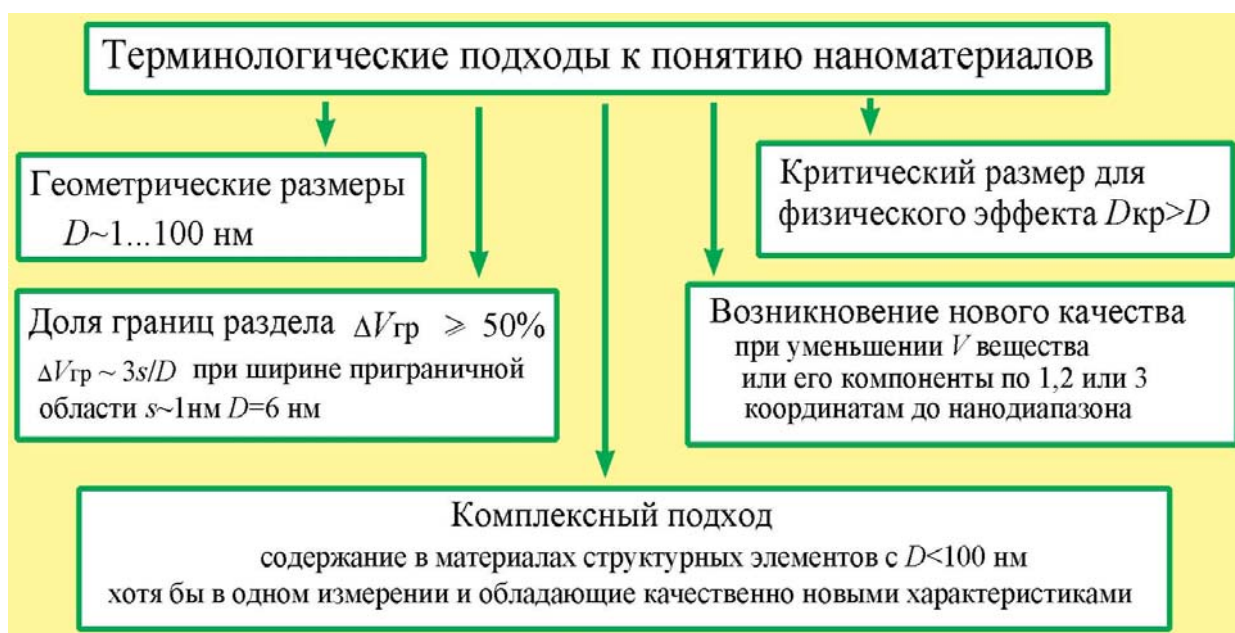


Рис.2.1. Терминологические подходы к понятию наноматериалов

критический размер равен трем координационным сферам, что для случая железа составляет около 0,5 нм, а для никеля - около 0,6 нм. Величина верхнего предела обусловлена тем, что заметные и интересные с технической точки зрения изменения физико-механических свойств материалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) начинаются при снижении размеров зерен именно ниже 100 нм [2,3,11].

Второй подход [5,11,23] связан с огромной ролью многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах в формирование их свойств. В соответствии с ним размер зерен ( $D$ ) в наноматериалах определялся в интервале нескольких нанометров, т.е. в интервале, когда объемная доля поверхностей раздела в общем объеме материала составляет примерно  $\Delta V \approx 50\%$  и более. Эта доля приблизительно оценивается из соотношения  $\Delta V \sim 3s/D$ , где  $s$  — ширина приграничной области. При разумном значении  $s$  около 1 нм 50%-я доля поверхностей раздела достигается при  $D = 6$  нм.

Существует так же подход [7], в соответствии с которым для наноматериалов наибольший размер одного из структурных элементов должен быть равен или быть меньше, размера, характерного для определенного физического явления. Так для прочностных свойств это будет размер бездефектного кристалла, для магнитных свойств – размер однодоменного кристалла, для электропроводности – длина свободного пробега электронов. Существенными недостатками такого подхода являются [7,24], во-первых, несоответствие размеров структурных элементов для разных свойств и материалов и, во-вторых, различность характерных размеров для разных состояний одного и того же материала (например, отдельные частицы нанопорошка и зерна в поликристалле – см. табл. 2.1). Некоторые ученые [12] считают, что если при уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество, или это качество возникает в композиции из таких объектов, то эти образования следует

Таблица 2.1

Расчетные значения размеров частиц и зерен, не содержащих дислокационных петель, нм [7].

Материал	Cu	Al	Ni	$\alpha$ -Fe
отдельные частицы порошка	250	60	140	23
зерна в поликристалле	38	18	16	3

отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними; к нанотехнологиям.

На наш взгляд наиболее полноценная на сегодняшний момент терминология предложена в работах [13,20], где используются следующие термины:

**нанотехнология** - совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;

**наноматериалы** - материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками;

**наносистемная техника** - полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям

Следует отметить, что наряду с термином *наноматериалы*, который к настоящему времени получает все более широкое применение, получили распространение также равноправные термины «*ультрадисперсные материалы*», «*ультрадисперсные системы*» (в отечественной литературе) и «*наноструктурные материалы*» (в западных источниках).

## 2.2. Основы классификации наноматериалов

В соответствии с приведенной на предыдущей странице терминологией наноматериалы можно разделить на четыре основные категории (рис. 2.1).

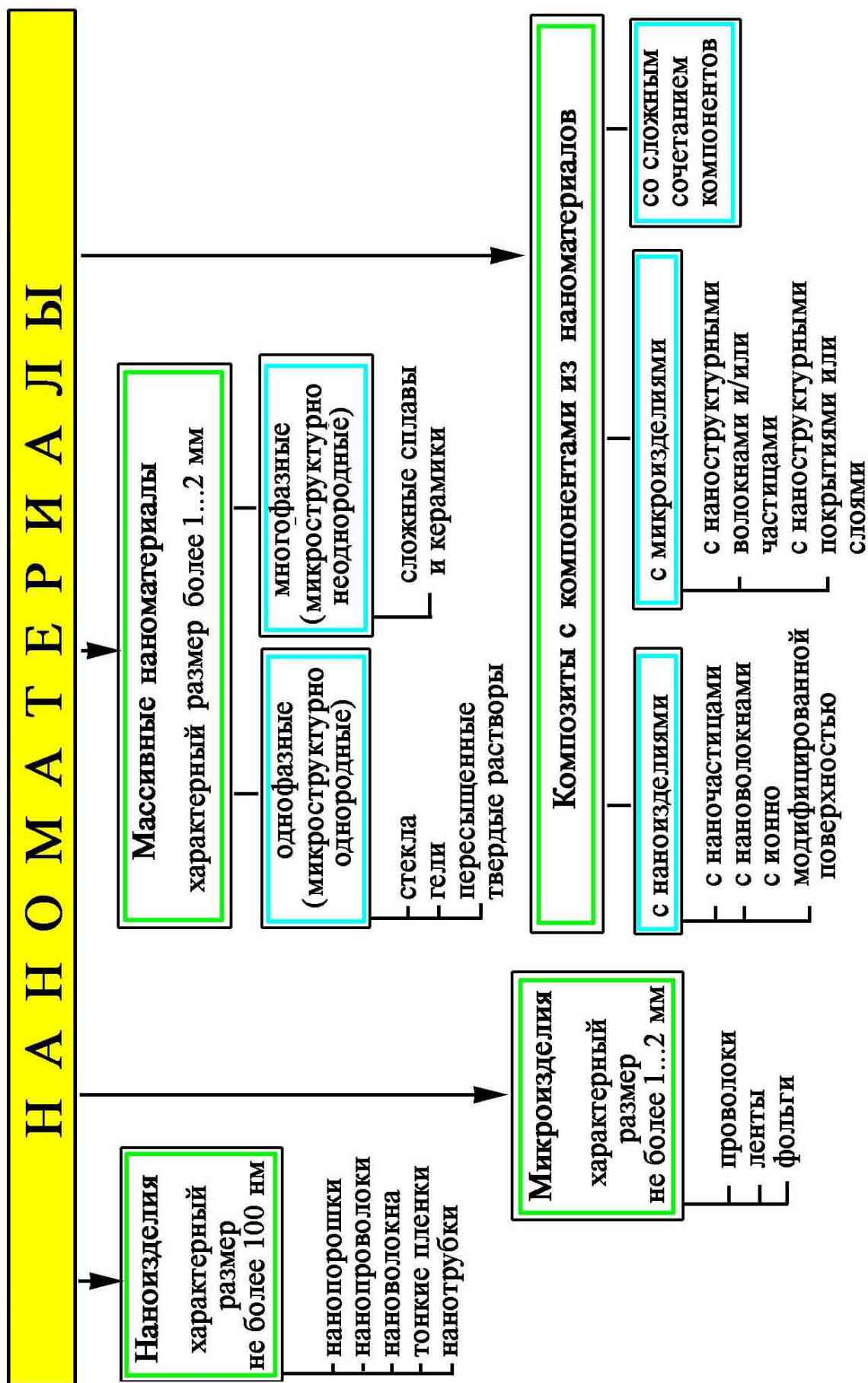


Рис. 2.2 Классификация наноматериалов.

*Первая категория* включает материалы в виде твердых тел, размеры которых в одном, двух или трех пространственных координатах не превышают 100 нм. К таким материалам можно отнести наноразмерные частицы (нанопорошки), нанопроволоки и нановолокна., очень тонкие пленки (толщиной менее 100 нм), нанотрубки и т.п... Такие материалы могут содержать от одного структурного элемента или кристаллита (для частиц порошка) до нескольких их слоев (для пленки). В связи с этим первую категорию можно классифицировать как наноматериалы с малым числом структурных элементов или наноматериалы в виде nanoизделий

*Вторая категория* включает в себя материалы в виде малоразмерных изделий с характеризующим размером в примерном диапазоне 1 мкм...1 мм. Обычно это проволоки, ленты, фольги. Такие материалы содержат уже значительное число структурных элементов и их можно классифицировать как наноматериалов с большим числом структурных элементов (кристаллитов) или наноматериалы в виде микроизделий.

*Третья категория* представляет собой массивные (или иначе объемные) наноматериалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких мм). Такие материалы состоят из очень большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов) и фактически являются поликристаллическими материалами с размером зерна 1...100 нм. В свою очередь третью категорию наноматериалов можно разделить на два класса.. В первый класс входят однофазные материалы (в соответствии с терминологией [7] микроструктурно однородные материалы), структура и/или химический состав которых изменяется по объему материала только на атомном уровне. Их структура, как правило, находится в состоянии далеко от равновесия. К таким материалам относятся, например, стекла, гели, пересыщенные твердые растворы. Ко второму классу можно отнести микроструктурно неоднородные материалы, которые состоят из наноразмерных элементов (кристаллитов, блоков) с различной структурой и/или составом. Это многофазные материалы, например, на основе сложных металлических сплавов.

*Вторая и третья категории* наноматериалов подпадают под более узкие определения *нанокристаллических* или *нанофазных материалов* [5-8].

К четвертой категории относятся композиционные материалы, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов. При этом в качестве компонентов могут выступать наноматериалы, отнесенные к первой категории (композиты с наночастицами и/или нановолокнами, изделия с измененным ионной имплантацией поверхностным слоем или тонкой

пленкой) и второй категории (например, композиты упрочненные волокнами и/или частицами с наноструктурой, материалы с модифицированным наноструктурным поверхностным слоем или покрытием). Можно выделить также композиционные материалы со сложным использованием наноконпонентов.

### 2.3. Основные типы структур наноматериалов

Свойства наноматериалов в значительной степени определяются характером распределения, формой и химическим составом кристаллитов (наноразмерных элементов), из которых они состоят. В связи с этим целесообразно классифицировать структуры наноматериалов по этим признакам (рис. 2.2). По форме кристаллитов наноматериалы можно разделить на слоистые (пластинчатые), волокнистые (столбчатые) и равноосные [4-7]. Разумеется толщина слоя, диаметр волокна и размер зерна при этом принимают значения порядка 100 нм и менее. Исходя из особенностей химического состава кристаллитов и их границ обычно выделяют четыре группы наноматериалов [5-7]. К первой относят такие материалы, у которых химический состав кристаллитов и границ раздела одинаковы. Их называют также однофазными. Примерами таких материалов

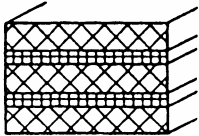
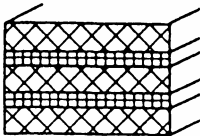
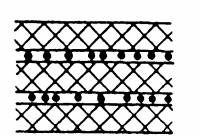
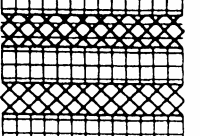
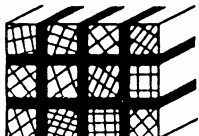
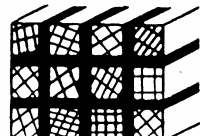
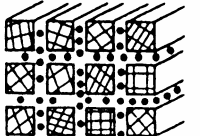
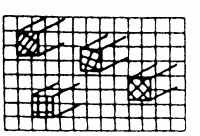
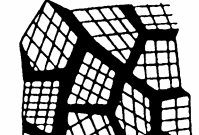
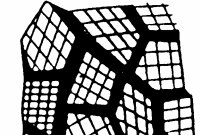
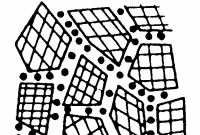
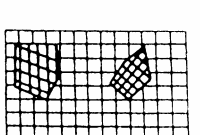
Характер распределения	кристаллитное			матричное
	состав кристаллитов и границ одинаковый	состав кристаллитов различен при одинаковом составе границ	состав и кристаллитов и границ различный	
Химический состав				кристаллиты распределены в матрице другого состава
Форма кристаллитов:				
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

Рис. 2.3. Основные типы структуры наноматериалов [4,7].

являются чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой и слоистые поликристаллические полимеры. Ко второй группе относят материалы, у которых состав кристаллитов различается, но границы являются идентичными по своему химическому составу. Третья группа включает наноматериалы, у которых как кристаллиты, так и границы имеют различный химический состав. Четвертую группу представляют наноматериалы, в которых наноразмерные выделения (частицы, волокна, слои) распределены в матрице, имеющей другой химический состав. К этой группе относятся в частности дисперсно-упрочненные материалы.

### **3. ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

#### **3.1. Физические причины специфики наноматериалов**

Наиболее сильные изменения свойств наноматериалов и наночастиц наступают в диапазоне размеров кристаллитов порядка 10..100нм. Основные физические причины этого можно проиллюстрировать на рис 3.1.

Для наночастиц доля атомов, находящихся в тонком поверхностном слое (его толщину принимают как правило порядка 1 нм), по сравнению с мезо- и микрочастицами заметно возрастает. Действительно, доля приповерхностных атомов будет пропорциональна отношению площади поверхности частицы  $S$  к ее объему  $V$ . Если обозначить характерный размер частицы (кристаллита) как  $D$ , то:  $S/V \sim D^2/D^3 \sim 1/D$ . У поверхностных атомов, в отличие от находящихся в объеме твердого тела, задействованы не все связи с соседними атомами. Для атомов находящихся на выступах и уступах поверхности ненасыщенность связей еще выше. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки и даже может происходить смена типа решетки. Другим аспектом, является тот факт, что свободная поверхность является стоком бесконечной емкости для точечных и линейных кристаллических дефектов (в первую очередь вакансий и дислокаций). При малых размерах частиц этот эффект заметно возрастает, что может приводить к выходу большинства структурных дефектов на поверхность и очистке материала наночастицы от дефектов структуры и химических примесей. В настоящее время установлено, что процессы деформации и разрушения протекают в тонком приповерхностном слое с опережением по сравнению с внутренними объемами металлического материала, что во многом определяет



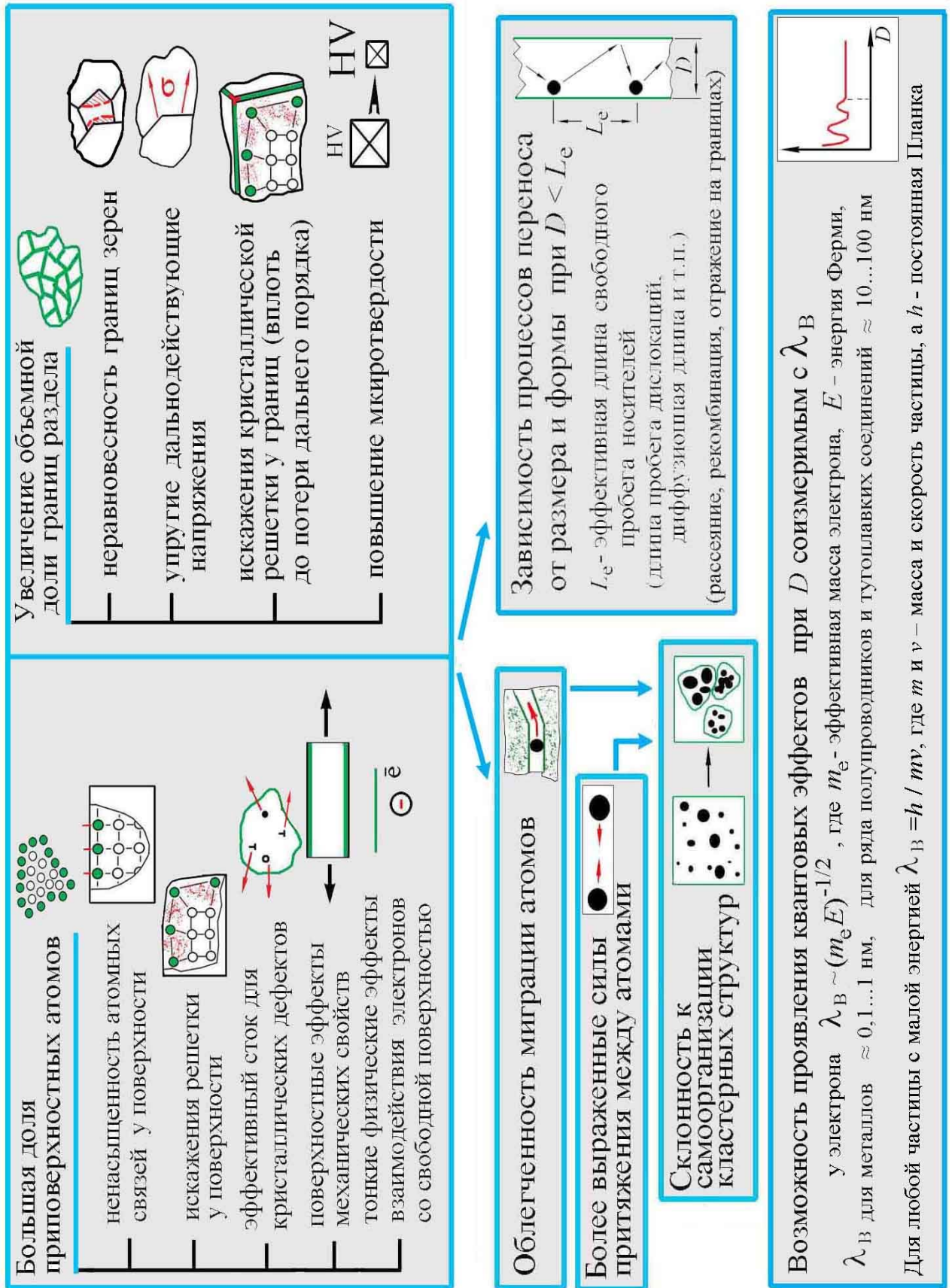


Рис. 3.1 Основные физические причины специфики наноматериалов

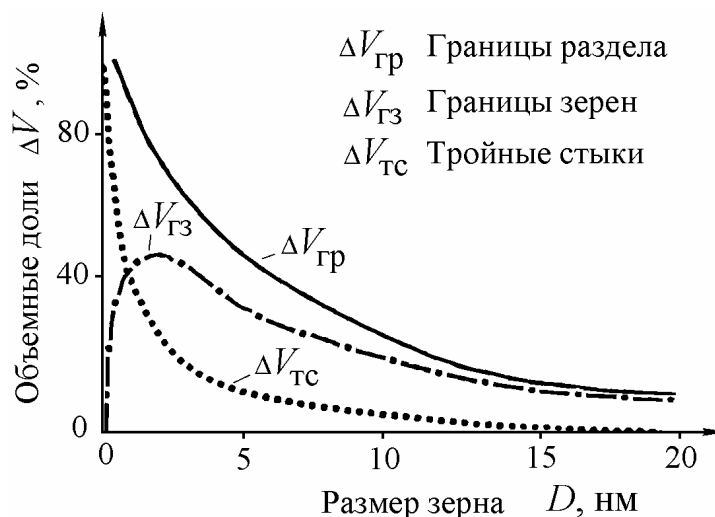


Рис.3.2 Зависимость объемных долей границ раздела, границ зерен и тройных стыков [7].

возникновение ряда физических эффектов, в т.ч. физического предела текучести и физического предела усталости [25-29].

Для наночастиц весь материал будет работать как приповерхностный слой, толщина которого оценивается в диапазоне порядка 0,5...20 мкм. Можно также указать на тонкие физические эффекты, проявляющиеся в специфическом характере взаимодействия электронов со свободной поверхностью.

Следующей причиной специфики свойств наноматериалов является увеличение объемной доли границ раздела с уменьшением размера зерен или кристаллитов в наноматериалах. При этом можно выделить объемную долю следующих составляющих: границ раздела, границ зерен и тройных стыков [6,7]. Объемную долю границ раздела можно оценить по формуле:

$\Delta V_{ГР} = 1 - [(D-s)/D]^3$ , где  $s$  – толщина границ раздела (порядка 1 нм), а  $D$  – характерный размер зерна или кристаллита. Объемную долю границ зерен – по формуле:  $\Delta V_{ГЗ} = [3s(D-s)^2]/D^3$ , а объемную долю тройных стыков как разность:  $\Delta V_{ТС} = \Delta V_{ГР} - \Delta V_{ГЗ}$ . На рис. 3.2 представлены рассчитанные по этим формулам зависимости указанных объемных долей [6,7]. Видно, что с уменьшением размера зерна от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренной компоненты (границ раздела) увеличивается с 0,3 до 87,5 %. Объемные доли межзеренной и внутризеренной компонент достигают одинакового значения

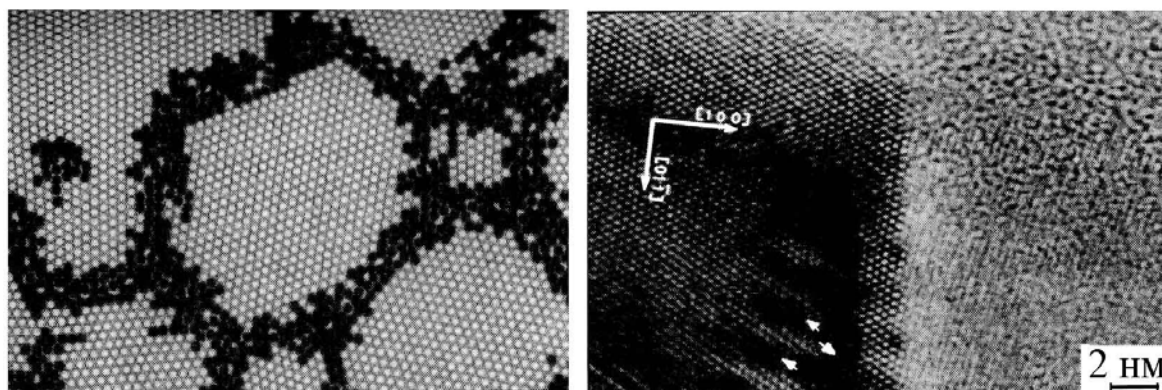


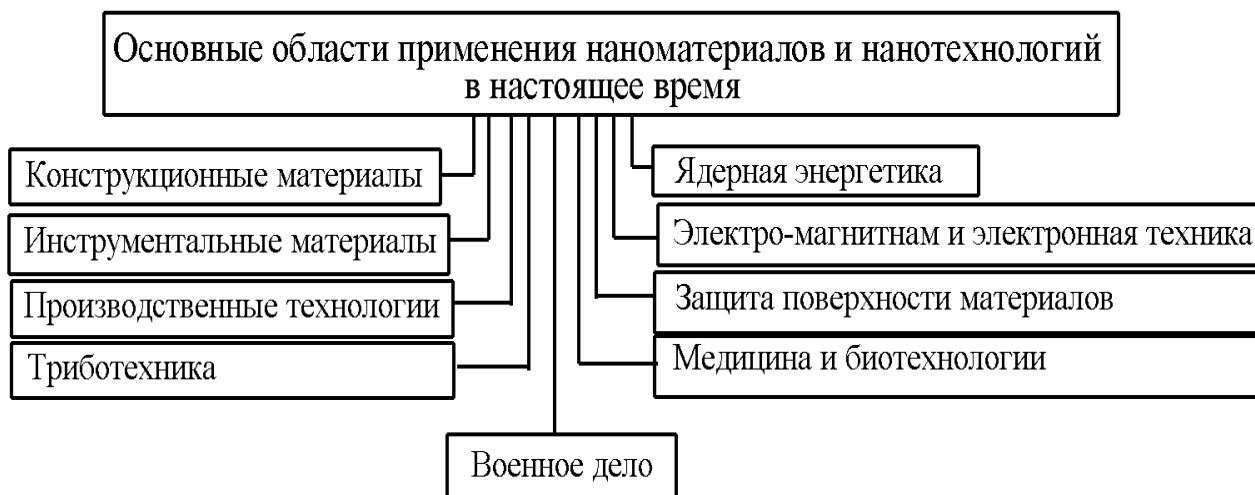
Рис. 3.3 а)- Атомная модель наноструктурного материала (черным обозначены атомы зернограничной области у которых смещение превышает 10 % от межатомных расстояний) [32]; б) – Границы зерна в наноструктурной меди(просвечивающая электронная микроскопия, значками отмечены внесенные зернограничные дислокации) [33].

(по 50%) при размере зерна порядка 5 нм.. После уменьшения размера зерна ниже 10 нм начинает сильно возрастать доля тройных стыков. С этим связывают аномальное падение твердости в этом интервале размеров зерна [30,31]. Комплексные экспериментальные исследования показали, что границы зерен носят неравновесный характер, обусловленный присутствием зернограничных дефектов с высокой плотностью (рис. 3.3) [8,32]. Эта неравновесность характеризуется избыточной энергией границ зерен и наличием дальнедействующих упругих напряжений; границы зерен имеют кристаллографически упорядоченное строение, а источниками упругих полей выступают зернограничные дислокации и их комплексы [8,33]. Неравновесность границ зерен вызывает возникновение высоких напряжений и искажения кристаллической решетки, изменение межатомных расстояний и появление значительных смещений атомов, вплоть до потери дальнего порядка [33]. Результатом является значительное повышение микротвердости.

Важным фактором, действующим в наноматериалах является также склонность к появлению кластеров. Облегчение миграции атомов (групп атомов) вдоль поверхности и по границам раздела, и наличие сил притяжения между ними, которые для наноматериалов больше по сравнению с традиционными материалами (рис.3.4), часто приводят к процессам самоорганизации островковых, столбчатых и других кластерных структур на подложке. Этот эффект уже используют для создания упорядоченных наноструктур для оптики и электроники [11, 34-36].

Еще одну причину специфики свойств наноматериалов связывают с тем, что при процессах переноса (диффузия, пластическая деформация и т.п.) имеет место некоторая эффективная длина свободного пробега носителей этого переноса  $L_e$ . [4]. При характерных размерах области протекания процессов переноса много больших  $L_e$ , рассеяние носителей выражено незначительно, но при размерах меньших  $L_e$  перенос начинает зависеть от размеров и формы весьма значительно. В случае наноматериалов в качестве  $L_e$  могут выступать, например, диффузионная длина и длина свободного пробега дислокаций.

Для материалов с размерами кристаллитов в нижнем нанодиапазоне  $D < 10$  нм ряд ученых указывает на возможность проявления квантовых размерных эффектов [4,11]. Такой размер кристаллитов становится соизмеримым с длиной дебройлевской волны для электрона  $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$  ( $m_e$  – эффективная масса электрона,  $E$  – энергия Ферми). Для металлов  $\lambda_B \approx 0,1 \dots 1$  нм, а для ряда полупроводников, полуметаллов и тугоплавких соединений переходных металлов  $\lambda_B \approx 10 \dots 100$  нм [11]. Для любой частицы с малой энергией (скорость  $v \ll$  скорости света  $c$ ) длина волны Де Бройля определяется как  $\lambda_B = h/mv$ , где  $m$  и  $v$  – масса и скорость частицы, а  $h$  – постоянная Планка [37]. Квантовые эффекты будут выражаться в частности в виде осциллирующего изменения электрических свойств, например проводимости.



### 3.2. Основные области применения наноматериалов и возможные ограничения

В качестве наглядного примера можно указать некоторые области применения (или иначе «коммерциализации») наноматериалов по печатным материалам последних лет. Естественно, что данный обзор областей

применения наноматериалов ни в коей мере не является цельным, однако он может дать нужное представление о перспективах использования наноматериалов.

#### Конструкционные материалы:

Наноструктурные объемные материалы отличаются большими прочностью при статическом и усталостном нагружении, а также твердостью по сравнению с материалами с обычной величиной зерна [6-8,38-40]. Поэтому основное направление их использование в настоящее время – это использование в качестве высокопрочных и износостойких материалов. Так предел текучести увеличивается по сравнению с обычным состоянием в 2,5-3 раза а пластичность – либо уменьшается очень незначительно, либо для  $Ni_3Al$  возрастает в 4 раза [8,33]. Композиты армированные углеродными нановолокнами и фуллеренами рассматриваются как перспективные материалы для работы в условиях ударных динамических воздействий, в частности для брони и бронежилетов [8].

#### Инструментальные материалы:

Инструментальные сплавы с нанозерном являются как правило более стойкими по сравнению с обычным структурным состоянием [8]. Нанопорошки металлов с включениями карбидов используют в качестве шлифующего и полирующего материала на конечных стадиях обработке полупроводников и диэлектриков [8].

#### Производственные технологии:

Важным и перспективным в настоящее время является использование наноматериалов в качестве компонентов композитов самого разного назначения. Добавление нанопорошков (подшихтовка) к обычным порошкам при производстве сталей и сплавов методами порошковой металлургии позволяет снижать пористость изделий, улучшать комплекс механических свойств [8]. Проявление эффекта сверхпластичности в наноструктурных сплавах алюминия и титана делает перспективным их применение для изготовления деталей и изделий сложной формы и для использования в качестве соединительных слоев для сварки различных материалов в твердом состоянии [8]. Очень большая удельная поверхность нанопорошков (порядка  $5 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ ) способствует их применению в ряде химических производств в качестве катализаторов [8].

#### Триботехника:

Здесь перспективы применения связаны с тем, что металлические материалы с наноструктурой обладая повышенной по сравнению с обычным структурным состоянием твердостью и износостойкостью [8]. Другим направлением в этой области является использование полинанокристаллических алмазов и алмазоподобных покрытий, а также сверхтвердых веществ на базе фуллеренов (например сфероподобными молекулами  $C_{60}$ ) и фуллеритов (легированных фуллеренов, например  $Fe_xC_{60}$ ) [8]. Наноструктурные многослойные пленки сложного состава на основе кубического  $BN$ ,  $C_3N_4$ ,  $TiC$ ,  $TiN$ ,  $Ti(Al,N)$ , обладающие очень высокой или ультравысокой (до 70 ГПа) твердостью хорошо зарекомендовали себя при трении скольжения, в том числе ряд пленок – в условиях ударного износа [8,41]. О разработке сверхтвердых нитридных пленок с наноструктурой сообщается также в [2,3,11]; отмечаются хорошие триботехнические свойства пленок с аморфной и наноструктурой из углерода и нитрида углерода [42], а также из  $TiC$ ,  $TiN$  и  $TiCN$  [43]. В качестве самосмазывающихся покрытий для космической техники предлагаются многофазные наноструктурные покрытия на основе  $TiB_2-MoS_2$  с твердостью 20 ГПа и коэффициентом трения скольжения по стали 0,05 [8]. Металлические нанопорошки добавляют к моторным маслам для восстановления трущихся поверхностей [8].

### Ядерная энергетика

В США и возможно в других странах к настоящему времени наноматериалы используются в системах поглощения ВЧ- и рентгеновского излучений. Таблетки ТВЭЛов изготавливаются из ультрадисперсных порошков  $UO_2$ , а в термоядерной технике используются мишени для лазерно-термоядерного синтеза из ультрадисперсного бериллия [8]. Перчатки, фартуки и другая защитная одежда из резины или искусственных материалов с добавками ультрадисперсного свинцового наполнителя при одинаковой степени защиты в четыре раза легче обычной защитной одежды [8].

### Электро-магнитная и электронная техника:

Хороший комплекс магнитных характеристик некоторых наноматериалов (железо в сочетании со слоями халькогенидов делает перспективным их использование для записывающих устройств [8]. Пленочные наноматериалы с плоской поверхностью и поверхностью сложной формы из магнито-мягких сплавов используют для видеоголовок магнитофонов, где они существенно превосходят по служебным свойствам

традиционные материалы [8]. Разработаны наноструктурная никелевая фольга и магнитомягкий наносплав «Файнмет» [2,3,11]. Высокие значения коэрцитивной силы ряда наноматериалов делают перспективным их использование в качестве постоянных магнитов [8]. Углеродные нанотрубки, напылённые железом, а также интерметаллидами самария с кобальтом типа  $\text{Sm}_x\text{Co}_y$  применяются в магнитных чернилах и тонерах. Углеродные нанотрубки, заполненные карбидами тугоплавких металлов ( $\text{TaC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{MoC}$ ) могут использоваться в качестве сверхпроводников [8]. Добавление нанопорошков в состав ряда сверхпроводников может улучшать такие показатели, как температуру перехода в сверхпроводящее состояние и критическую плотность тока за счет образования дополнительных центрами пиннинга [44,45]. Пленки  $\text{Ti-C-V}$  с размером зерна около 2 нм обладали оптимальными электрофизическими свойствами в качестве резисторов при высокой термической стабильности по сравнению с объемными обычными образцами [8]. Упорядоченные структуры в виде «ковров» из нанопроволок могут использоваться как сенсоры или элементы экранов высокого разрешения. [4]. Соединение углеродных нанотрубок с различной хиральностью (т.е. скрученностью кристаллической решетки относительно оси трубки) образует нанодиод, а трубка, лежащая на поверхности окисленной кремниевой пластины – канал полевого транзистора (рис. 3.4.) [4]. Для устройств записи данных сверхвысокой плотности, в том числе для так называемых квантовых магнитных дисков, разработаны получаемые электролитическим осаждением на пористую подложку из оксида алюминия нанопроволоки из сплава  $\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$  диаметром 50 нм (рис 3.5) [46]. Фуллерены и наноматериалы на их основе являются перспективными материалами для создания изделий области полупроводниковой, оптической и фотоэлектрической техники [47]. Композитные фуллереноосновные пленки  $\text{C}_{60}\text{-CdTe}$  при содержании 15...20 мас.%  $\text{CdTe}$  являются основой для получения регулярных наноструктур с заданными оптическими свойствами (рис.3.6) [36,48]. Нанотехнологии на основе метода метод ионно-атомного осаждения позволяют получать для электронных и оптических изделий наноконструкции «покрытие - переходный слой - подложка» из термодинамически несмешиваемых элементов, отличающихся высокой адгезией и стойкостью к внешним термическим и механическим воздействиям, например пленки золота на кремниевых подложках со структурой поверхности в виде набора атомно-гладких сфероидальных сегментов (рис. 3.7) [35,49]. В качестве перспективных полупроводниковых материалов рассматриваются эпитаксиальные слои  $\text{GaN}$ , в т.ч. на сапфировой подложке, самоорганизация топографической наноструктуры поверхности которых

связана с величиной подвижность электронов, особенностями мозаичной структуры и химическим составом (рис.3.8) [34,50,51].

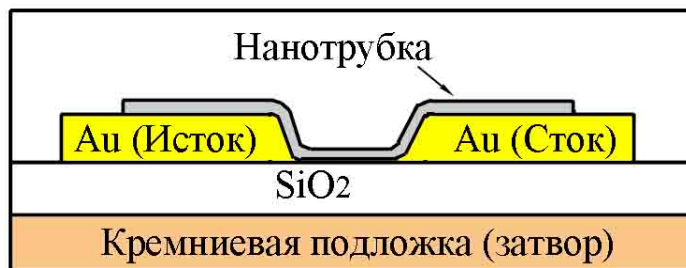


Рис.3.4 Схема полевого транзистора на основе углеродной нанотрубки диам. 1,6 нм [4].

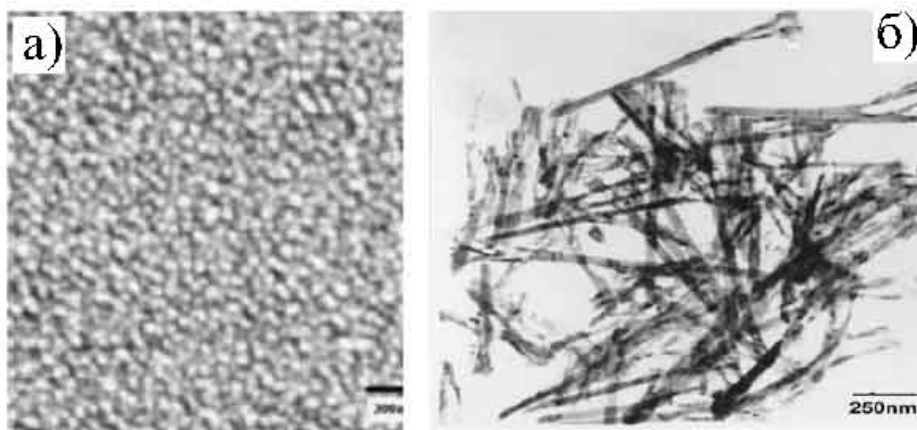


Рис. 3.5. Нанопроволоки из сплава  $Fe_{0,3}Co_{0,7}$  диаметром 50 нм: а) вид сверху на подложку с нанопроволоками (РЭМ), б) вид проволок (ПЭМ) [46].

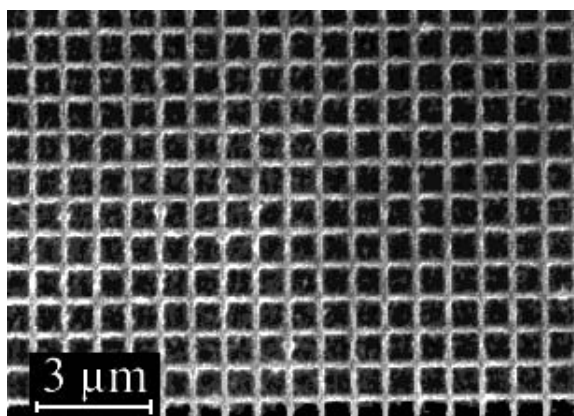


Рис. 3.6. Наноразмерная композитная сетчатая структура с периодом порядка 780 нм и содержанием CdTe: 15 мас.% [36,48].



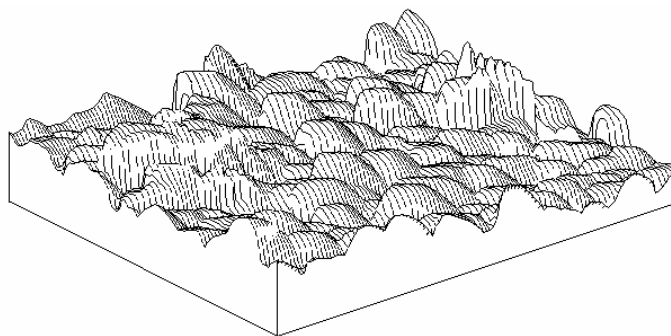


Рис. 3.7 Трехмерное изображение участка поверхности покрытия из золота на кремниевой подложке размером  $3600 \times 3600 \text{ \AA}$ , полученного методом ионно-атомного осаждения [35].

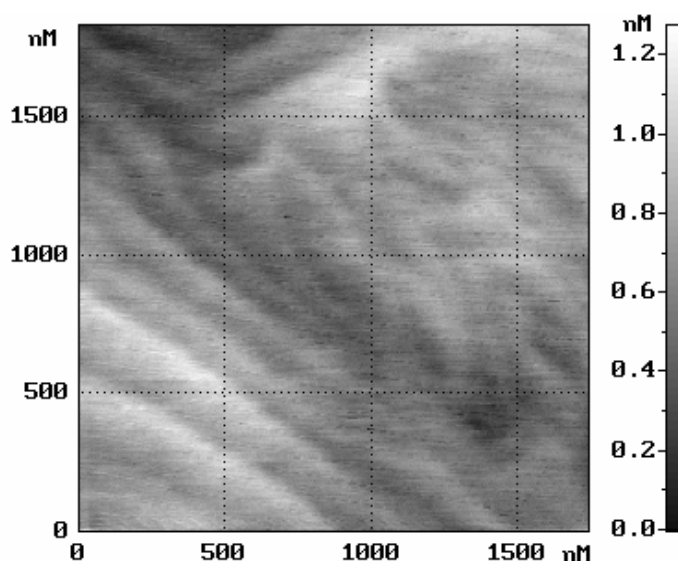
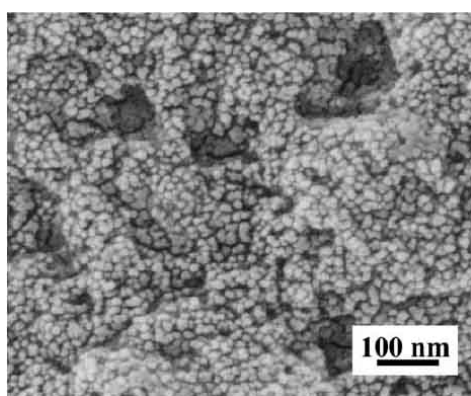


Рис. 3.8. Изображение топографической наноструктуры поверхности эпитаксиального слоя GaN [34].



а)



б)

Рис. 3.9. Покрытие на основе наночастиц оксида титана: а) структура поверхности, б) смачиваемость цементной плиты с покрытием растительным маслом, дистиллированной водой и спиртовым раствором [52].

### Защита материалов

В ряде случаев для надежного функционирования изделий необходимо обеспечить высокие водо- и маслоотталкивающие свойства их поверхности. Примерами таких изделий могут служить автомобильные стекла, остекление самолетов и кораблей, защитные костюмы, стенки резервуаров для хранения жидкостей, строительные конструкции и т.п. В этих целях разработано покрытие на основе наночастиц оксида титана с размерами 20-50 нм и полимерного связующего [52]. Данное покрытие резко снижает смачиваемость поверхности водой, растительным маслом и спиртовыми растворами (рис. 3.9).

### Медицина и биотехнологии:

Важной областью применения чистых наноструктурных материалов, в частности Ti, является использование их в медицинских целях – как имплантантов, протезов и в травматологических аппаратах [8]. Причиной является сочетание высоких механических свойств (на уровне сложнолегированных сплавов) с высокой биологической совместимостью чистого металла. Наноструктурные пленки углерода [53] и композиционные нанопленки на основе углерода и Si, SiO<sub>x</sub>, SiN<sub>x</sub> [54] обладают хорошей биосовместимостью, химической, термической и механической стойкостью и поэтому их перспективно использовать для узлов биосенсоров, протезов и имплантантов. Нанопорошки лекарственных препаратов используются в медикаментах быстрого усвоения и действия для экстремальных условий (ранения при катастрофах и боевых действиях) [8].

### Военное дело:

Ультрадисперсные порошки используются в составе ряда радиопоглощающих покрытий для самолетов, созданных с применением технологии «Стелс», а также в перспективных видах взрывчатых веществ и зажигательных смесей [8]. Углеродные нановолокна используются в специальных боеприпасах, предназначенных для вывода из строя энергосистем противника (т.н. «графитовая бомба») [8].

### Ограничения в использовании наноматериалов

Оказалось, что материалы с наноразмерным зерном отличаются хрупкостью. В ряде случаев, в т.ч. при использовании методов интенсивной пластической деформации, удается снизить проявление этого неприятного эффекта, например для нанокристаллических меди, титана и титановых

сплавов, интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [8,33]. Тем не менее проблема остается достаточно актуальной. Важным ограничением для использования наноструктурных конструкционных материалов является их склонность к межкристаллитной коррозии из-за очень большой объемной доли границ зерен. В связи с этим они не могут быть рекомендованы для работы в условиях способствующих такой коррозии (диффузия с поверхности элементов внедрения и элементов диффундирующих по границам зерна, высокие температуры в сочетании с коррозионными воздействиями, радиация, состав сплава, склонный к изменениям химического состава по границам зерен и т.д.). Другим важным ограничением является нестабильность структуры наноматериалов, а следовательно, нестабильность их физико-химических и физико-механических свойств. Так при термических, радиационных, деформационных и т.п. воздействиях неизбежны рекристаллизационные, релаксационные, сегрегационные и гомогенизационные процессы, а также явления распада, фазовых превращений, спекания и заплывания нанопор и нанокапилляров, аморфизации или кристаллизации [11]. Например, углеродных нановолокон, предназначенных для передачи жидкости, могут повреждаться под действием вибраций и возбуждаемой потоком жидкости структурной неустойчивости углерода [55]. При формовании изделий из нанопорошков достаточно остро встает также проблема комкования (слипания наночастиц) в агломераты, что может осложнить получение материалов с заданной структурой и распределением компонентов.

Следует отметить, что на коммерческом рынке в настоящее время наиболее широко представлены такие наноматериалы, как нанопорошки металлов и сплавов, нанопорошки оксидов (кремния, железа, сурьмы, алюминия, титана), нанопорошки ряда карбидов, углеродные нановолокна, фуллереновые материалы.

## 4. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Основные методы получения наноматериалов можно разделить на ряд технологических групп (рис. 4.1): методы на основе порошковой металлургии, методы, в основе которых лежит получение аморфных прекурсоров, поверхностные технологии (создание покрытий и модифицированных слоев с наноструктурой), методы, основанные на использовании интенсивной пластической деформации, и комплексные методы, использующие последовательно или параллельно несколько разных технологий.

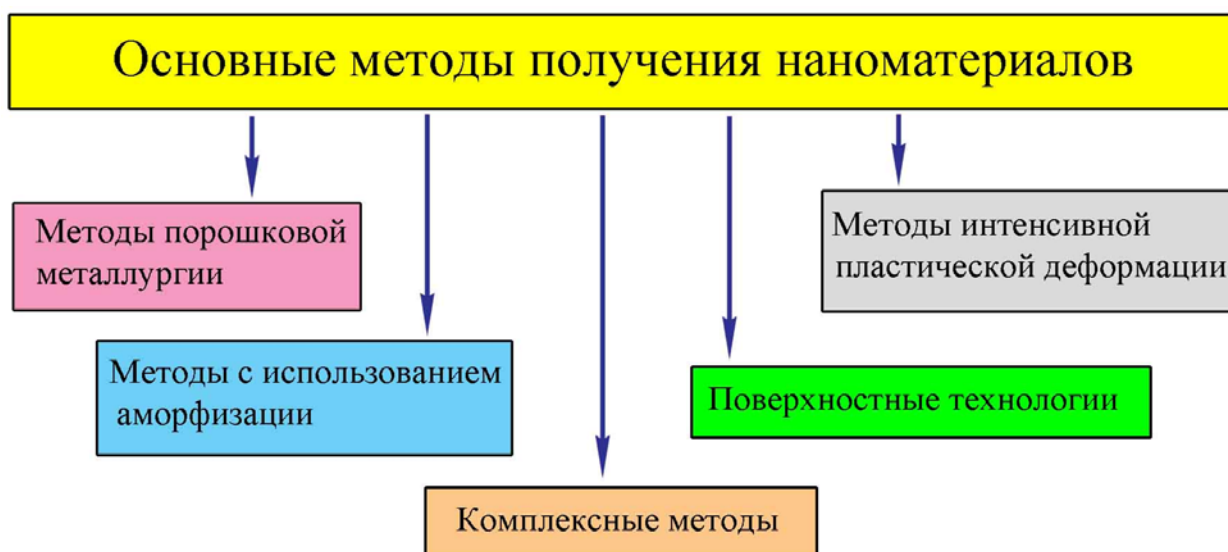


Рис. 4.1. Основные методы получения наноматериалов.

### 4.1. Методы порошковой металлургии

Данные методы можно условно подразделить на две группы – методы получения нанопорошков и методы компактирования из них изделий. Ряд методов может в зависимости от их вариантов использоваться и для получения нанопорошков и для формования объемных изделий.

#### 4.1.1 Методы получения нанопорошков

Можно выделить ряд общих подходов, которые являются характерными для всех методов получения нанопорошков и отличают их от методов получения обычных порошков [6,7]:

- высокая скорость образования центров зарождения частиц,
- малая скорость роста частиц,
- наибольший размер получаемых частиц не более 100 нм,
- узкий диапазон распределения частиц по размерам,



Рис. 4.2. Основные из используемых в настоящее время методов получения нанопорошков

- стабильность получения частиц заданного размерного диапазона,
- воспроизводимость химического и фазового состава частиц,
- повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.

Общей особенностью наночастиц порошков, полученных любым методом, является их склонность к объединению в агрегаты и агломераты [8]. В результате необходимо учитывать не только размеры отдельных наночастиц, но и размеры их объединений. Четкого терминологического различия между агрегатами и агломератами провести нельзя, однако

считается, что в агрегатах связь между кристаллитами прочнее, а межкристаллитная пористость меньше [8]. При последующем компактировании для достижения заданной пористости материала агрегатированные порошки требуют больших температуры и/или давления по сравнению с неагрегатированными.

Все группы методов получения нанопорошков можно условно разделить на две группы (рис. 4.2). К первой группе можно отнести технологии, основанные на химических процессах, а ко второй – на физических процессах. В соответствии с этим более подробно рассмотрим основные из используемых в настоящее время методов получения нанопорошков.

### Технологии химического осаждения из паровой фазы

Данная группа технологий основана на использовании химических реакций соединений металлов, находящихся в газовой фазе. При этом эти соединения в определенной зоне реакционной камеры термически разлагаются с образованием твердого осадка в виде нанопорошка и газообразных веществ или вступают в химические реакции также с образованием порошка и газообразных веществ [7,56]. В качестве исходного сырья могут использоваться галогениды (главным образом хлориды) металлов, алкильные соединения, карбонилы, оксихлориды. Размер получаемых частиц может регулироваться температурой и скоростью осаждения. По такой технологии получены нанопорошки кремния, бора, оксидов титана, циркония, алюминия, нитриды, карбиды и карбонитриды кремния и диборид титана с размером частиц от 20 до 600 нм [7].

В рассматриваемой группе технологий можно выделить два основных метода: *перенос через газовую фазу* и *восстановление с последующим разложением* [56]. Примером первого метода может служить процесс основанный на последовательности ряда повторяющихся химических реакций с участием хлоридов металлов:  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ ;  $\text{Me}^{\text{I}} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Me}^{\text{I}}\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ ;  $\text{Me}^{\text{I}}\text{O} + 2\text{HCl} + \text{C} \leftrightarrow \text{Me}^{\text{I}}\text{Cl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ ;  $\text{Me}^{\text{I}}\text{Cl}_2 + \text{Me}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Me}^{\text{I}} + \text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ;  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Me}^{\text{II}} + \text{HCl}$ . Примером второго метода может быть процесс основанный на реакциях синтеза и последующего разложения карбониллов:  $x\text{Me} + y\text{CO} = \text{Me}_x(\text{CO})_y$ ;  $\text{Me}_x(\text{CO})_y \rightarrow x\text{Me} + y\text{CO}$ .

Недавно разработанным методом, который тоже можно отнести к технологиям химического осаждения из паровой фазы, является метод высокотемпературного гидролиза [57]. Он основан на взаимодействии соединений, преимущественно хлоридов, в водородно-кислородном пламени.

Им можно получать многокомпонентные соединения. В частности, получены нанопорошки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

### Технологии высокоэнергетического синтеза

Данная группа технологий основана на использовании реакций, протекающих с высокой скоростью в условиях далеких от равновесия при высокоэнергетическом воздействии. Для получения нанопорошков нашли применение два метода – детонационный и плазмохимический [7].

*Детонационный синтез* основан на воздействии ударной волны с давлением до несколько десятков ГПа на смесь исходных реагентов. По этому методу, например, получают алмазный нанопорошок со средним размером частиц 4 нм из смеси графита с металлами порошок под действием взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и низким содержанием кислорода [58]. Получены также нанопорошки различных морфологических форм углерода и оксидов Al, Mg, Zr, Zn.

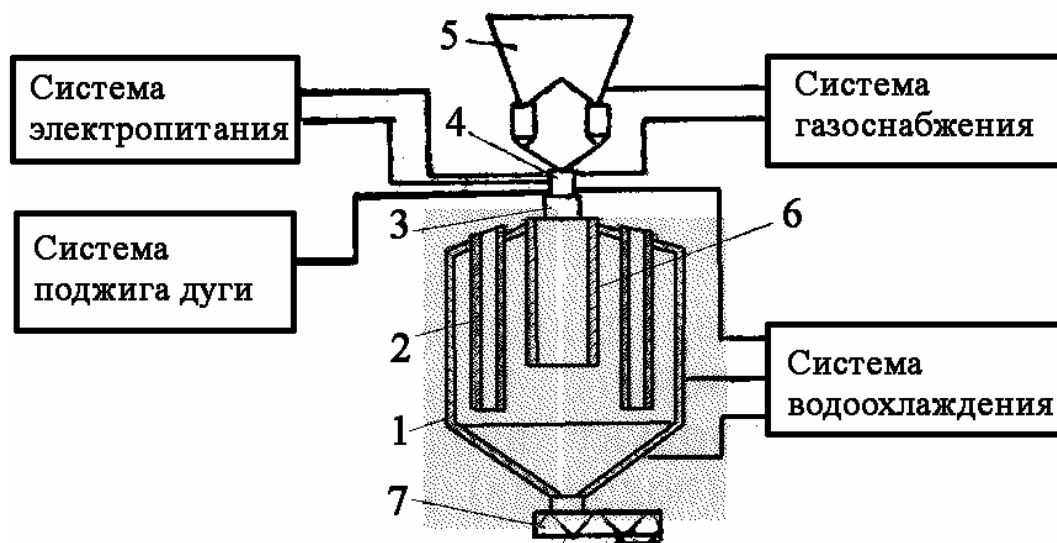


Рис. 4.3. Схема установки для получения порошков тугоплавких металлов методом плазмохимического синтеза (восстановление оксидов) [60]: 1- корпус установки, 2- рукавные фильтры, 3- реакционная камера, 4- плазмотрон, 5- устройство ввода восстанавливаемого продукта в плазменную струю, 6- труба отжига порошка, 7- разгрузочное устройство.

*Плазмохимический синтез* осуществляется с использованием низкотемпературной плазмы дугового или тлеющего разрядов (обычного, высокочастотного или сверхвысокочастотного разрядов). В качестве исходного сырья используются металлы, галогениды или другие соединения.

За счет достаточно высокой температуры плазмы (до 10000 К) и высокими скоростями взаимодействия обеспечивается переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние и их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов в виде нанопорошка с частицами правильной формы, имеющими размеры от 10 до 200 нм. Наиболее высокие температуры и мощность обеспечиваются при использовании установок с дуговыми плазмотронами, а наиболее чистые и однородные нанопорошки получаются при использовании СВЧ-плазмотронов [7]. При использовании активных сред, содержащих углерод, азот, бор или кислород плазмохимическим синтезом получают нанопорошки карбидов, нитридов, боридов и оксидов разных элементов, а также многокомпонентные соединения. [7,59,60]. При использовании восстановительных сред возможно получение порошков тугоплавких металлов из оксидов (рис. 4.3) [7,60]. В качестве источника создания и поддержания плазмы нагревом может использоваться и лазерный нагрев [61]. Таким способом получают нанопорошки фуллеренов.

#### Технологии осаждения из растворов

Данная группа технологий является одной из наиболее изученных способов получения нанопорошков [7]. Общей чертой этой группы является проведение химических реакций в водных растворах солей. Используются несколько различных методов.

В случае метода *химического осаждения* после приготовления растворов солей металлов создают подходящие условия для осаждения и добавляют вещество-осадитель и проводят осаждение порошка оксида металла при отделении осадка гидроксида. Условия осаждения регулируют путем изменения рН, температуры, добавления буферных растворов. В качестве осадителя наиболее часто используют растворы аммиака, углекислый аммоний, щавелевую кислоту, оксалат аммония, а в качестве осаждаемых веществ предпочтительно используют растворимые азотнокислые соли. В результате получают нанопорошки оксидов. При необходимости путем их термообработки в восстановительной среде можно получать металлические нанопорошки. Метод нашел достаточно широкое применение для получения многокомпонентных порошков, когда из многокомпонентных растворов осаждают сразу несколько соединений [7, 62]. Основным недостатком метода является использование больших объемов, значительное содержание примесей в порошках и большой разброс частиц по размерам [7].

*Золь-гель процесс* был разработан специально для получения оксидной



керамики [63]. Процесс включает в себя следующие стадии: приготовление растворов алкоксидов, их каталитическое взаимодействие с последующим гидролизом, конденсационная полимеризация, дальнейший гидролиз. В качестве продукта процесса получают оксидный полимер (гель). Его подвергают старению, промывке, сушке и термообработке. Недостатком метода является сложность аппаратного оформления, а достоинством – высокие чистота и однородность синтезированных соединений, а также возможность получения разнообразных нанопорошков.

*Метод жидкофазного восстановления* из растворов используется для получения только нанопорошков металлов с невысокими значениями восстановительного потенциала (медь, серебро, никель) [64]. Он заключается в приготовлении раствора органической соли металла с последующим добавлением сильного восстановителя и отделением выпавшего в осадок металлического нанопорошка. Размер частиц получаемого порошка составляет 20-40 нм и разброс частиц по размеру очень низкий. Примером использования этого метода может служить получение нанопорошка меди при использовании водного раствора гидразингидрата с сульфатом лития и раствора нитрата меди в 4-метилпентаноле [7]. Эти растворы смешивают и получают эмульсию, после расслоения которой нанопорошок меди находится в органической фазе. Для получения собственно порошка ее отделяют, фильтруют и сушат.

*Метод гидротермального синтеза* использует химические реакции гидротермального разложения и окисления, которые протекают в водных средах при повышенных температурах (100-370 °С) и давлениях (до 100 МПа) [63]. Метод позволяет получать нанопорошки оксидов с узким разбросом частиц по размерам. недостатком метода является высокая стоимость и сложность оборудования, а также периодичность процесса синтеза [7].

*Микроэмульсионный метод* включает в себя следующие ступени: приготовление эмульсии из двух несмешивающихся жидкостей – водного раствора и масла, осаждения гидрооксида металла в пределах капель водной фазы путем добавления органического осадителя, разделение компонентов, сушка продукта осаждения. Имеются данные о получении с использованием этого метода порошка  $Y_2O_3$  с частицами сферической формы размером до 800-1000 нм и порошка серебра размером 2-2,5 нм [65].

*Криохимический метод* получения нанопорошков оксидов металлов заключается в растворении солей, быстром замораживании полученных растворов, сублимации растворителя и термическом разложении остатка.

Данным методом были получены порошки оксидов меди, иттрия и порошки системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10 мас.%  $\text{ZrO}_2$  - 2 мас.%  $\text{MgO}$  [66-68]. К преимуществам данного метода относится возможность получения гомогенных нанопорошков сложного состава [7].

#### Технология разложения нестабильных соединений

В настоящее время эта технология рассматривается как перспективный способ получения нанопорошков с размером частиц 20-300 нм [7].

Наиболее изученным является *термическое разложение* азидов, оксалатов, перхлоратов, стифнатов, перманганатов, карбонатов, гидратов, цитратов, ацетатов, гидроксидов, алкоголятов [69,70]. Процесс включает три реакции: термолит, окисление и гидролиз. К преимуществам этого метода относится низкая температура процесса, малые реакционные объемы, отсутствие трудоемких и малоэффективных операций промывки и фильтрования конечных продуктов, регулируемая дисперсность, хорошая спекаемость и высокая чистота получаемых порошков. Недостатком рассматриваемого метода является сложность контроля и регулирования размеров частиц при одновременном конкурентном протекании двух процессов – разложения исходного соединения и спекания частиц конечного продукта под воздействием температуры. Тем более, что получаемые этим методом порошки отличаются высокой химической активностью [7]. Для получения нанопорошков оксидов металлов перспективно использование в качестве исходных продуктов алкоголятов (спиртовых производных металлов). При этом имеется возможность глубокой очистки алкоголятов от соединений других металлов вследствие их летучести и растворимости в органических растворителях. Другими примерами использования метода могут служить получение нанопорошка оксида магния термическим разложением тригидрата углекислого магния и получение нанопорошков железа, кобальта, никеля и меди с размерами частиц 100-300 нм пиролизом их формиатов при температуре 470-530 К [7].

Другим методом, относящимся к этой группе является *радиационное разложение соединений*. Таким методом путем разложения азидов серебра получали нанопорошок серебра в котором присутствовали в основном две группы частиц - с размером 5-30 нм и 170-220 нм [71]. При этом частицы размером до 100 нм имели сферическую форму, а большие частицы – граненую. Этим же методом можно получать также нанопорошки Pd и Cd, обладающие очень высокой химической стойкостью.

### Использование восстановительных процессов

Наиболее известным из этой группы является *метод водородного восстановления соединений металлов* [7,56]. Соединения металлов (гидрооксиды, хлориды, нитраты, карбонаты) вступают в реакцию восстановления в токе водородом при температуре порядка 500 К. Химическую реакцию восстановления на примере хлорида металла можно записать в виде:  $MeCl_2 + H_2 \leftrightarrow Me + 2HCl$ . Таким методом можно получать обычно порошки железа, вольфрама, никеля, рения, молибдена, меди, кальция; существует также возможность получения порошков легированных сплавов и сталей [56]. Получаемые нанопорошки металлов отличаются низким содержанием примесей и узким распределением части по размерам [7].

К этой же группе можно отнести *химико-металлургический метод*. В соответствии с этим методом сначала проводится реакция синтеза маловодных гидрооксидов путем газофазного взаимодействия, а затем проводится термообработка полученных гидрооксидов в восстановительной среде, например в водороде [72,73]. В результате получают нанопорошки железа, никеля, кобальта, молибдена, вольфрама, меди. Если термообработку проводят на воздухе, то получают нанопорошки оксидов, например  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  или их композиции. Достоинствами метода являются малый разброс частиц нанопорошка по размерам, низкое содержание примесей, сравнительно недорогое технологическое оборудование, легкий переход с выпуска одного порошка на выпуск другого.

### Методы физического осаждения из паровой фазы

Данные методы получения нанопорошков в настоящее время используются наиболее широко. Это связано с тем, что технологии испарения вещества с помощью различных высокоинтенсивных источников энергии и последующего осаждения его из паровой фазы являются достаточно отработанными, легко контролируются и обеспечивают высокие требования по чистоте получаемого нанопорошка, особенно при использовании камер с контролируемой атмосферой. В последнем случае чаще всего используются вакуумные камеры или камеры заполненные инертными газами – гелием или аргоном, ксеноном. При испарении металлов в вакууме или инертном газе атомы металла перешедшего в газовую фазу (пар) стремятся к объединению в частицы порядка нескольких нанометров, которые затем осаждаются на охлаждаемую подложку [74]. Данная группа методов позволяет получать сложно легированные порошки, причем сплавы

заданного состава можно получать как испарением предварительно легированного материала, так и одновременным испарением отдельных компонентов. Размер частиц получаемых порошков в зависимости от разновидности метода и технологических параметров может составлять от 5 до 100 нм [7].

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

*Термическое испарение.* При данном методе проводят нагрев испаряемого вещества в тигле. В настоящее время используются разные способы нагрева, как правило, с использованием высокоинтенсивных источников энергии: высокочастотный индукционный, электронно-лучевой, электродуговой, плазменный, лазерный. Типичная принципиальная схема получения нанопорошка этим методом показана на рис. 4.4.

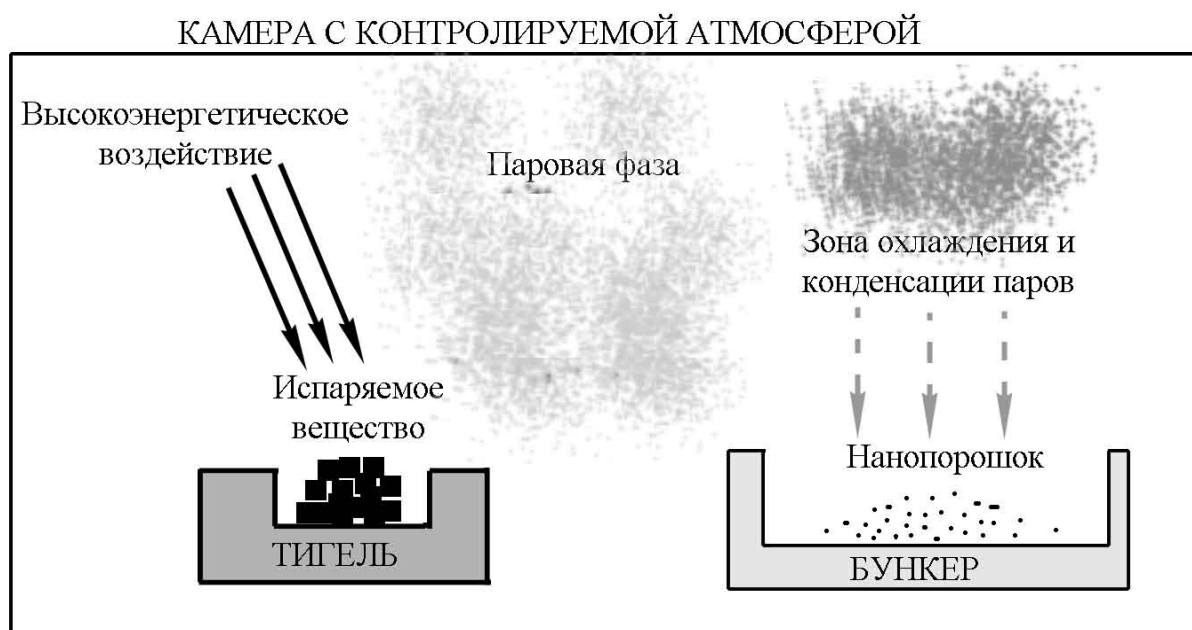


Рис. 4.4. Принципиальная схема получения нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы

Получаемые этим методом порошки имеют сферическую или ограниченную форму и могут быть, как металлическими, так и представлять собой интерметаллиды или другие соединения. Так по данным [75] термическим испарением массивных оксидов электронным пучком в инертной атмосфере получали порошки аморфных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  и кристаллического  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Преимуществом метода является получение чистых порошков с узким распределением частиц по размерам [7], а недостатком – низкая

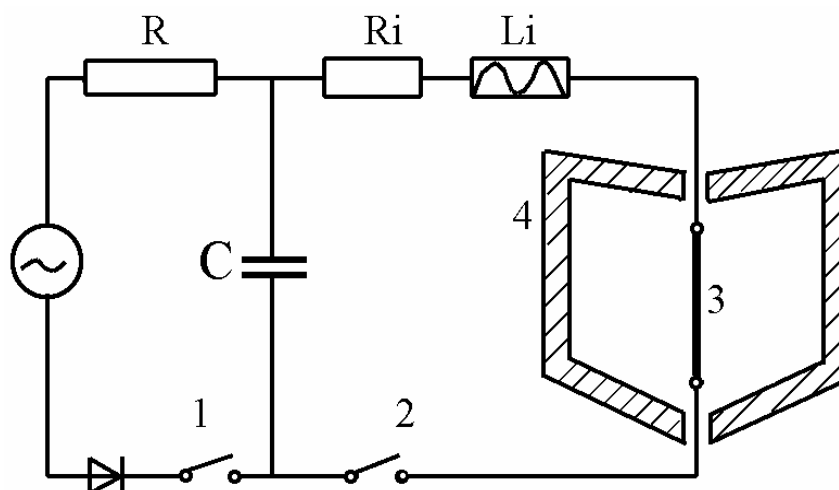


Рис. 4.5. Схема получения порошка из проволоки взрывным испарением: 1- зарядный контур, 2- разрядный контур, 3- взрывающаяся проволока, 4- камера с инертным газом [76].

производительность процесса [7,74]. Данный недостаток является временным и обусловлен не самой технологией процесса, а отсутствием крупных установок для производства нанопорошков в промышленных масштабах [74].

*Взрывное испарение.* Данный метод в настоящее время быстро развивается. Он основан на выделении очень большого количества энергии за малый промежуток времени. При этом материал испаряется, и затем за счет быстрого увеличения объема охлаждается с конденсацией паров в частицы малого размера [7,74]. В ряде случаев часть материала может не успеть испариться, расплавляется и взрывным образом разделяется на жидкие капли. Дополнительным фактором, содействующим распылению может являться выделение растворенных в исходном материале газов [74]. Для подвода необходимого количества энергии используются мощный импульс электрического тока, дуговой разряд или импульс лазерного излучения [74]. Наибольшее распространение получил вариант подобной технологии при котором используют взрыв проволоки диаметром 0,1-1 мм под действием импульса тока длительностью  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  с, напряжением 10-15 кВ и плотностью тока  $10^4$ - $10^6$  А/мм<sup>2</sup> [7,74,76,77]. Схема получения порошка из проволоки взрывным испарением приведена на рис. 4.5. В данном случае разряд тока создается конденсатором. Управление размером и структурой частиц происходит в основном за счет изменения плотности и скорости подводимой энергии [7]. Метод позволяет изготавливать порошки высокой чистоты сферической формы с размерами частиц до 5-10 нм, в том числе из металлов с высокой температурой плавления и большой химической

активностью [7,74]. Имеются также данные по получению подобным методом из обычных керамических порошков нанопорошков  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  [78]. Недостатками метода являются: значительный расход энергии и, как следствие, относительная дороговизна получаемых нанопорошков и трудность удаления частиц микронного диапазона размеров, которые возникают из капель расплава [7].

*Испарение в потоке инертного газа (левитационно-струйный метод).*

При данном методе испарение металла проводится в потоке инертного газа, например из капли расплава на конце проволоки, разогреваемой высокочастотным магнитным полем [79,80]. Схема установки для получения нанопорошков испарением в потоке инертного газа показана на рис. 4.6. Размер получающихся частиц зависит от скорости потока газа – с увеличением скорости он может уменьшаться с 500 до 10 нм с одновременным уменьшением разброса частиц по размерам [79,80]. Рассматриваемым методом получаю, в частности, нанопорошки Mn и Sb. [79-81]. Последний порошок вследствие большой скорости закалки в струе газа был аморфным. Имеется вариант рассматриваемого метода, называемый методом *криогенного плавления* [82]. Он заключается в том, что плавление проволоки проводят в жидкости с очень низкой температурой, например в жидком азоте.

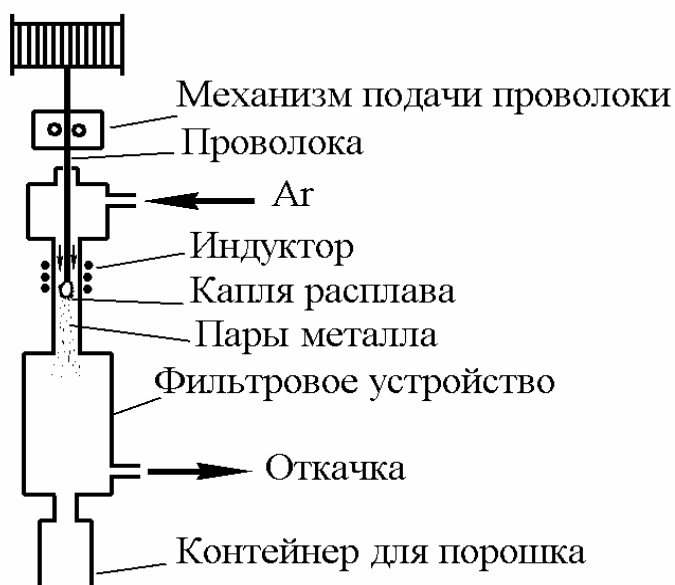


Рис. 4.6. Схема установки для получения нанопорошков испарением в потоке инертного газа [7,74.]

### Распыление расплава

Данная группа методов основана на быстром распылении и охлаждении расплава исходного материала. Эта технология позволяет получить порошки размером не меньше 100 нм. Вместе с тем, получаемые порошки с размером частиц 0,5-10 мкм имеют нанокристаллическую (а в ряде случаев и аморфную) структуру [74] и, следовательно, могут также быть отнесены к наноматериалам, а технология их получения – к нанотехнологиям. Процессы получения порошка можно вести в защитной атмосфере. В настоящее время для получения нано- и/или нанокристаллических порошков используются в основном три следующих варианта этой технологии.

*Контактное охлаждение при помощи водоохлаждаемого диска или барабана.* Этот метод основан на подаче расплавленного материала на быстро вращающийся водоохлаждаемый диск или барабан, которые изготовлены из материалов с высокой теплопроводностью [74]. Как правило в качестве такого материала используют медь. При этом обеспечивается скорость охлаждения до  $10^8$  К/с. Поверхность барабана или диска выполняется шероховатой (зубчатой), так как в случае гладкой поверхности будет обеспечиваться получение фольги, полосы или проволоки толщиной порядка 10-50 мкм с аморфной или нанокристаллической структурой. Получаемый порошок отличается хлопьевидной формой частиц [74]. Такая форма частиц может приводить к неоднородной структуре и анизотропии свойств у изделий, сформированных из подобных порошков. В связи с этим получаемые рассматриваемым методом порошки обычно дополнительно подвергают механическому измельчению. Это и является главным недостатком метода.

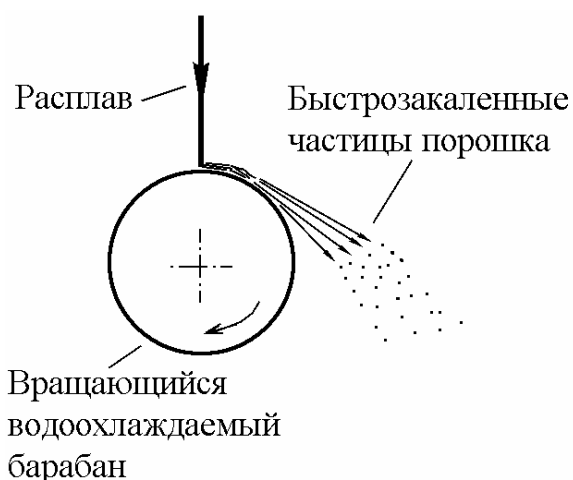


Рис. 4.7. Принципиальная схема распыления порошка из расплава при помощи водоохлаждаемого барабана.

*Ударное распыление расплава.* При этом методе струя или капли расплава механически разбиваются на мелкие частицы при соударении с интенсивно охлаждаемыми, быстро вращающимися металлическими лопатками [74,83]. Обеспечивается скорость охлаждения до  $10^7$  К/с. Как и в предыдущем методе частички порошка имеют неправильную форму и для получения при последующем формовании качественных изделий с однородной структурой необходимо дополнительно подвергать порошок механическому измельчению.

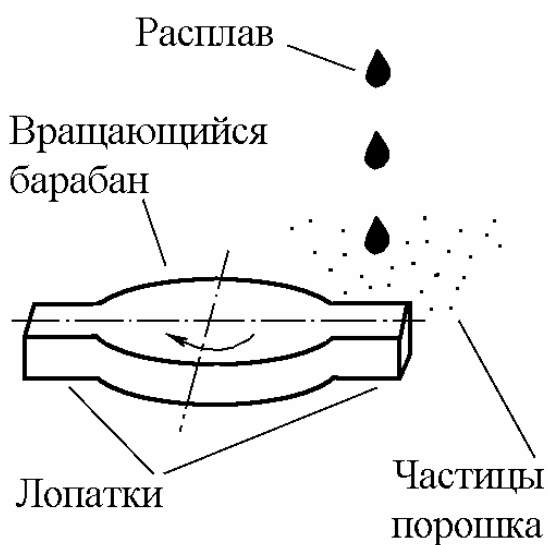


Рис. 4.8.

Принципиальная схема процесса ударного распыления расплава [83].

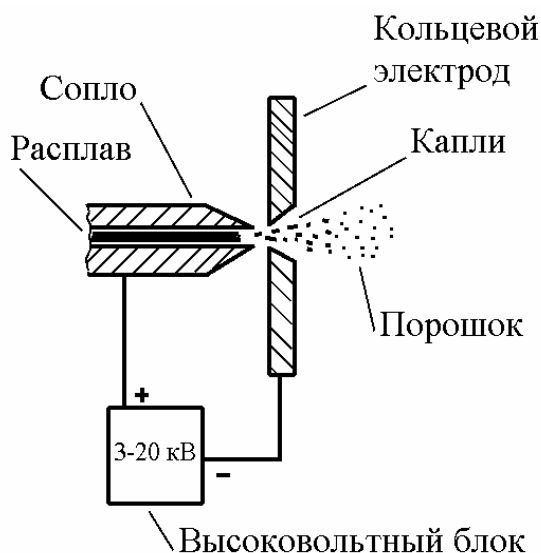


Рис. 4.9. Принципиальная схема процесса электрогидродинамического распыления расплава [74].



*Электрогидродинамическое распыление расплава.* В этом методе для распыления расплава используются электростатические силы. Струя расплава подается в сопло с диаметром отверстия порядка 80 мкм, перед которым расположен кольцевой электрод. К нему прикладывается постоянное напряжение 3-20 кВ. В результате из сопла вылетают положительно заряженные мелкие капли расплава, образующие после охлаждения частицы порошка. Размер частиц в зависимости от материала и технологических параметров может составлять 100 нм – 10 мкм [74]. Недостатком этого метода является очень низкая производительность (2 г/ч с одного сопла).

### Механическое размельчение.

Механическое измельчение частиц материала (предварительно полученные порошки, гранулы, размолотые слитки) принадлежит к числу наиболее распространенных методов изготовления порошков. Особенно легко получать порошки на основе хрупких материалов. Порошки пластичных, высокопрочных и аморфных материалов получить труднее. В этом случае возрастает опасность чрезмерного нагрева материала и загрязнения его продуктами износа рабочих частей технологического оборудования [74].

При *механическом размельчении с использованием мельниц* уменьшение размеров частиц материала происходит в результате интенсивного раздавливания между рабочими органами мельницы. В зависимости от вида материала и требуемых свойств нанопорошка используются в основном планетарные, шаровые и вибрационные мельницы [7]. Средний размер частиц получаемых порошков может составлять от 5 до 200 нм. Другим вариантом метода может быть использование атриторов и симолойеров – высокоэнергетических измельчительных аппаратов с неподвижным корпусом-барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане [8]. Атриторы имеют вертикальное расположение барабана, а симолойеры – горизонтальное. В этом случае измельчение размалываемого материала идет главным образом за счет истирания, а не удара. Главный недостаток метода – загрязнение порошка вследствие износа рабочих частей оборудования.

При *методе противоточного размола в псевдооживленном слое* измельчение частиц порошка происходит за счет столкновения друг с другом [74]. При этом процессы взаимного столкновения частиц, разогнанных до высоких скоростей в струе газа, происходят в середине псевдооживленного

слоя, образованного этими частицами. Только очень незначительная доля частиц соприкасается со стенками камеры, в которой осуществляется процесс размола [84-85]. Принципиальная схема процесса показана на рис. 4.10. В нижней части рабочей камеры имеется система сопел, из которых под высоким давлением выходит газ. Образующиеся газовые струи встречаются друг с другом в центре нижней части камеры, разрыхляют размалываемое вещество и образуют псевдоожиженный слой. В этом слое размалываемые частицы с большими скоростями перемещаются от краев к центру камеры. Из зоны размола поток частиц уносится струями газа в верхнюю часть установки в которой имеется сепаратор для разделения частиц по размерам. Частицы меньшие определенного размера уносятся с потоком газа в систему фильтров, где отделяются от газового потока и попадают в накопительный бункер. Крупные частицы сепаратор направляет обратно в зону размола.

Порошки получаемые этим методом отвечают высоким требованиям по чистоте, обладают высокой однородностью и содержат частицы примерно одинакового размера. Интенсивный поток газа существенно уменьшает нагрев частиц при размоле. Это позволяет обрабатывать аморфные и

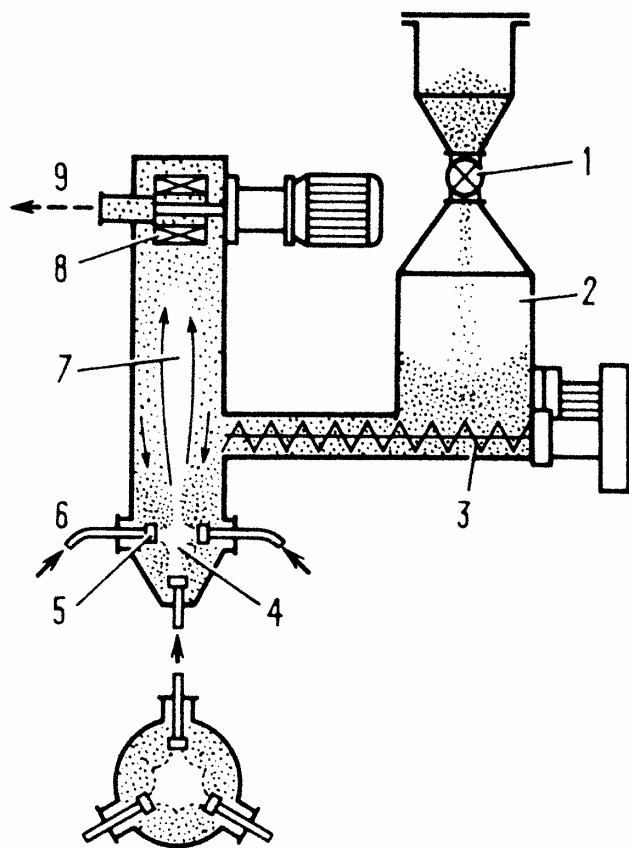


Рис. 4.10.

Схема установки для противоточного размола в псевдоожиженном слое: 1- питающее устройство, 2- бункер с исходными частицами вещества, 3- система подачи частиц в камеру размола, 4- псевдоожиженный слой, 5- сопла подачи газа, 6- трубопровод подачи газа высокого давления, 7- камера для размола, 8- сепаратор, 9- выходной коллектор газа с мелкими частицами [74].

нанокристаллические порошки. Основной недостаток – сложность и высокая стоимость технологического оборудования в случае получения порошков с наноразмерными частицами.

#### **4.1.2. Методы формования изделий из нанопорошков.**

*Компактирование* является технологическим процессом в результате которого из порошка получают готовую деталь. Процесс обычно проводят в две стадии: *формовка* и *спекание*. В ряде методов обеспечивается совмещение этих стадий в одну. Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используется формовка при комнатной температуре с последующим спеканием [7].

##### Методы формовки

В порошковой металлургии в настоящее время применяются множество технологий формовки. Для прессования нанопорошков наиболее широкое распространение получила *технология одноосного прессования*. Используются такие его методы как: статическое (прессование в пресс-формах или штамповка), динамическое (магнитно-импульсное и взрывное) и вибрационное (ультразвуковое) прессование [7]. Указанные виды прессования достаточно известны, повсеместно используются при формовке обычных порошков и достаточно широко освещены в литературе, например в [56,60].

Для получения высокоплотных формовок используется прессование, при котором условия сжатия материала близки к всестороннему. Эта технология получила название *изостатического прессования*. Существует несколько его вариантов: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое. При изостатическом прессовании порошка его помещают в эластичную или деформируемую оболочку. Получаемые формовки отличаются практически однородной плотностью (правда иногда во внутренних объемах формовки она несколько меньше) и не имеют выраженной анизотропии свойств. Недостатком является достаточная сложность и дороговизна оборудования и сложность выдерживания точности размеров формовки [60].

*Гидростатическое прессование* проводят при использовании резиновых или других эластичных оболочек толщиной 0,1-2 мм. Оболочку с порошком помещают в рабочую камеру гидростата и нагнетают туда жидкость (масло, вода, глицерин и др.) под высоким давлением (от 100 до 1200 МПа). Получаемые формовки могут иметь сложную форму

*Газостатическое прессование* проводят при использовании металлических оболочек (капсул) из алюминия или пластичных сталей. Форма оболочек – простая, максимально приближенная к готовым изделиям. Часто газостатическому прессованию подвергают уже полученную ранее другими методами заготовку. Металлическую капсулу помещают в газостат, в рабочей камере которого создают давление до 200...300 МПа [60].

*Квазигидростатическое прессование* является упрощенным вариантом гидростатического прессования. Порошок помещают в эластичные оболочки, прессование которых проводят при одностороннем или двустороннем приложении давления в обычном прессовом оборудовании.. Материал оболочки (резиновая масса, эпоксидные смолы и т.д.) должен под давлением вести себя подобно жидкости, иметь определенную упругость и не склеиваться с порошком.

Успешно начал использоваться в последнее время и метод интенсивной пластического деформирования – кручение под давлением. В отдельных случаях для получения лент применяют прокатку.

### Методы спекания

*Спекание* формовок из нанопорошка ограничено невозможностью использовать высокие температуры. Повышение температуры спекания приводит к уменьшению пористости, но с другой стороны ведет и к росту зерна. Эту проблему решают рядом методов активации, позволяющих добиваться получения низкой пористости изделий при более низких температурах спекания [7,86-88]:

- применение высокоскоростного микроволнового нагрева (при увеличении скорости нагрева с 10 до 300 град/мин необходимая температура спекания нанопорошка  $\text{TiO}_2$  снижается с 1050 до 975 °С [7]);
- ступенчатое контролируемое спекание;
- плазмоактивированное спекание.
- проведение спекания в вакууме или восстановительных средах (для металлических порошков)

### Методы спекания под давлением

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

*приложении давления.* Так по данным [7] при проведении спекания нанопорошка железа под давлением прессования до 400 МПа температура спекания, при которой отсутствует пористость, снижается с 700 до 350 °С, а размер зерна изделий уменьшается с 1,2 мкм до 80 нм. Схема установки, разработанной в ИМЕТ РАН для спекания нанопорошков под давлением приведена на рис. 4.11. В случае металлических нанопорошков для активации процесс проводят в вакууме или восстановительной атмосфере.

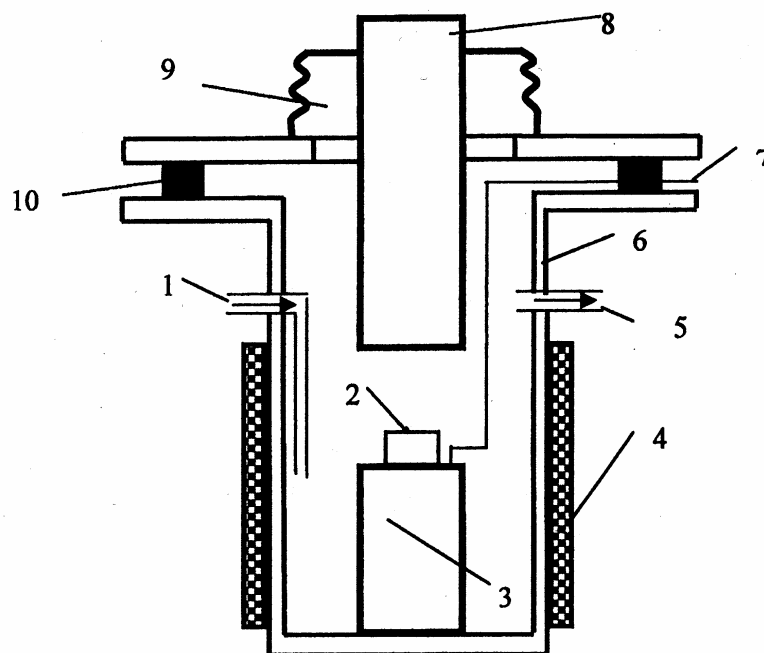


Рис. 4.11. Схема установки, разработанной в ИМЕТ РАН для спекания нанопорошков под давлением: 1- вход инертного или реакционного газа, 2- формовка, 3- наковальня, 4- нагревательный элемент, 5- вывод газа, 6- рабочая камера, 7- термопара, 8- пуансон, 9- сильфон, 10- герметизирующая прокладка [7].

Более прогрессивным методом совмещения процессов формовки и спекания является *горячее изостатическое прессование*. Метод горячего изостатического прессования (ГИП) с использованием газостатов является универсальным и широко известен в практике порошковой металлургии [56,60]. В современных установках могут быть достигнуты давления до 300 МПа и температуры до 2000 °С. Металлические сварные капсулы для порошков изготавливают в этом случае из углеродистой или коррозионно-стойкой стали. Для простых изделий используются только стальные капсулы, а для изделий достаточно сложной формы – изготавливаемые по отдельной технологии специальные металлокерамические формы. На качество изделий

вливают не только технологические параметры ГИП, но и качество изготовления капсул и процесс их заполнения порошком. Часто при заполнении порошком применяют виброуплотнение порошка, проводят дегазацию и тщательную герметизацию капсул [56]. В случае нанопорошков из-за их большой удельной поверхности и склонности к газонасыщению проведение дегазации особенно важно [7].

Более дешевым вариантом, заменяющим ГИП, является так называемый *метод быстрого ненаправленного компактирования* [56]. В этом процессе используется нагреваемая толстостенная цилиндрическая пресс-форма, которая после заполнения порошком подвергается одноосному сжатию под высоким давлением (до 900 МПа). При этом внешние стенки пресс-формы плотно прилегают к металлическому цилиндру соответствующих размеров, который препятствует деформации пресс-формы. В результате заполненный порошок внутренний объем, который имеет форму будущей детали, находится под квазиизостатическим давлением. Метод позволяет спрессовать металлический порошок почти до 100% плотности всего за несколько минут.

*Метод высокотемпературной газовой экструзии* заключается в получении формовки гидростатическим методом при комнатной температуре, ее термической обработке в среде водорода при относительно низкой температуре и последующем экструдировании при повышенной температуре [7,89]. Этот метод позволяет проводить компактирование порошков при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших температурах. Например, компакты, полученные этим методом из никелевого нанопорошка, отличались высокими прочностными показателями при одновременных очень хороших показателях пластичности [89].

*Метод эжекционного литья* основан на добавление в порошок специальной связки (например, термопластичные полимеры типа полипропилена, полиэтилена или полистерола), которая обеспечивает малую вязкость порошковой смеси [74]. Порошковую смесь подвергают затем литью под давлением (аналогично литью под давлением металлов и пластмасс). После получения отливки проводят выжигание термопластических веществ, а затем уже спекание. Недостатки метода связаны со сложностью процесса удаления связующих при выгорании (изменение формы детали, процессы взаимодействия продуктов разложения термопластических веществ с материалом порошка, обеспечение свободного удаления смеси при выжигании). Поэтому этот метод ограниченно используется для получения небольших специальных деталей сложной

формы с толщиной стенок менее 10 мм [74]. Вариантом метода является использование водной суспензии порошка [90]. Суспензию отливают в форму, а затем замораживают. Просушка заготовки осуществляется в замороженном виде, а затем проводят процесс спекания.

#### **4.2. Методы с использованием аморфизации**

Аморфные металлические сплавы являются новым перспективным классом материалов [91,92]. Аморфное состояние сплава характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов упаковки. Такое состояние достигается сверхбыстрым охлаждением материала из газообразного, жидкого или ионизированного состояния. Существуют следующие методы получения аморфных сплавов [92]:

- высокоскоростное ионно-плазменное и термическое напыление материала на охлаждаемую жидким азотом подложку (позволяет получать слои толщиной до 5 мм);
- химическое или электролитическое осаждение ионов металлов на подложку;
- оплавление тонких поверхностных слоев деталей лазерным лучом;
- Лазерная обработка смеси порошков при быстром отводе тепла от расплава;
- закалка из жидкого состояния.

Последний метод в настоящее время наиболее отработан и исследован и является основным методом получения аморфных сплавов [74,91,92]. Производство лент, фольг и проволок (толщиной до 100 мкм и шириной до 200 мм) проводится по схеме подачи струю жидкого металла на вращающийся водоохлаждаемый барабан (как правило медный) с гладкой поверхностью (рис. 4.12.). Иногда используют также схему извлечения жидкого металла из ванны расплава быстро вращающимся водоохлаждаемым диском, погруженным вертикально торцом в расплав. Еще один способ заключается в расплавлении сплава токами высокой частоты, вытягивании и быстром охлаждении аморфной нити толщиной до 200 мкм жидкой средой [91]. В случае нанесения на нить перед охлаждением стеклообразного покрытия способ используют для получения стеклометаллических аморфных композиционных материалов.

Возможность получения аморфного состояния определяется химическим составом и скоростью охлаждения. Последняя обычно составляет  $10^5$ - $10^{10}$  °C/с [92]. С точки зрения выбора химического состава сплава существуют два подхода.

При первом подходе для получения аморфной структуры в состав сплавов вводят специальные легирующие элементы–аморфизаторы в количестве до 30 %. В качестве аморфизаторов обычно используют бор, углерод, кремний, азот и др. [92]. Другой подход связан с выбором сплавов имеющих определенную базовую эвтектику, которая образуется при взаимодействии ряда фаз-аморфизаторов [91]. Данные фазы легируют с целью понижения температуры плавления и подавления образования зародышей кристаллов при затвердевании сплава. Этот подход позволяет получать кроме микроизделий (лент, фольг, проволоок) также и объемные материалы толщиной до 5-10 мм [7,91].

Аморфное состояние сплавов является метастабильным, поэтому после аморфизации часто проводят отжиг, в процессе которого частично происходит переход к более стабильному состоянию [92]. Однако метастабильность остается, и при нагреве до  $(0,4-0,65) T_{пл}$  материал переходит в кристаллическое состояние. В связи с этим наряду с аморфным большой интерес стал проявляться и к нанокристаллическому состоянию аморфизирующихся сплавов.

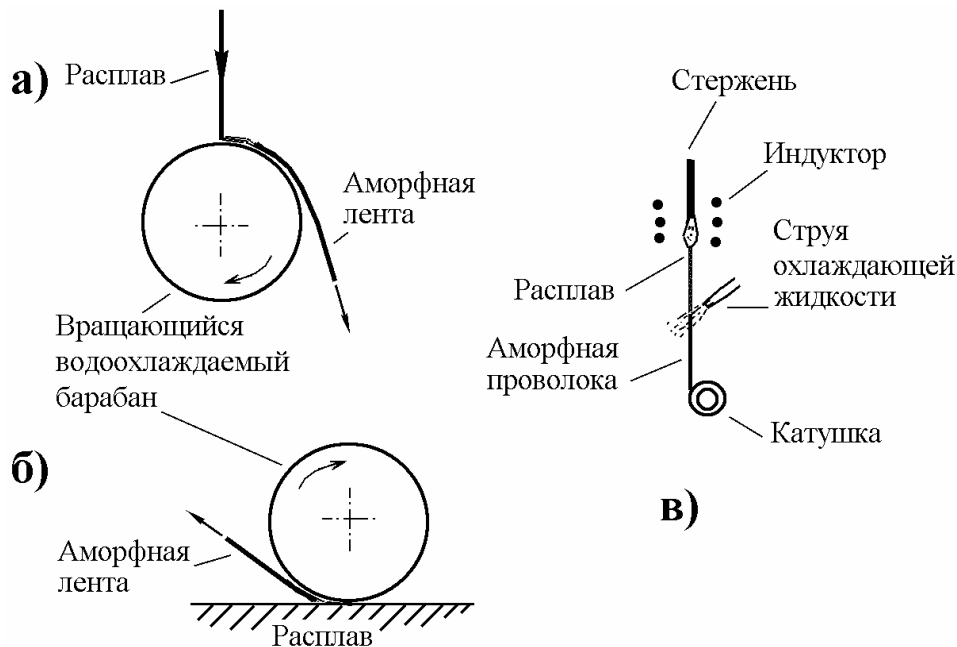


Рис. 4.12. Принципиальные схемы получения аморфных лент и проволоок методом быстрого охлаждения: а) закалка на вращающемся барабане, б) экстракция расплава вращающимся барабаном, в) охлаждение тонкой струи расплава жидкостью.



В ряде случаев для получения аморфного состояния проводят предварительную обработку (например высокоскоростную закалку) заготовок, а такие заготовки часто называют «прекурсорами».

Для ряда объемно-аморфизирующихся сплавов, например для сплавов на основе железа, возможно получение нанокристаллической или аморфно-нанокристаллической структуры *непосредственно при закалке расплава со скоростью охлаждения немного ниже критической скорости образования аморфного состояния* [7]. Однако для большинства сплавов при таком подходе получается неоднородная, нестабильная структура. Поэтому для получения наноструктуры используется *контролируемая кристаллизация сплавов из аморфного состояния* при термообработке [93]. В качестве перспективы рассматривается получение нанокристаллической структуры путем *инициации процессов кристаллизации в процессе деформирования аморфного материала*.

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

Эта группа методов получения наноструктурных материалов основана на проведении пластической деформации с большими степенями деформации в условиях высоких приложенных давлений при относительно низких температурах. В таких условиях деформирования происходит сильное измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмерного диапазона [7,8,33]. При разработке этих методов существует ряд требований: преимущественное формирование ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами зерен (именно в этом случае наблюдаются качественные изменения свойств материалов), необходимость обеспечения стабильности свойств материала за счет однородного формирования наноструктур по всему объему материала, отсутствие механических повреждений и трещин несмотря на интенсивное пластическое деформирование материала [33]. Эта группа методов позволяет получать объемные безпористые металлические наноматериалы. Следует однако отметить, что диапазон размеров зерен материалов, получаемых рассматриваемыми методами, как правило, составляет все же более 100 нм. Структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, отличается сильной неравновесностью из-за малой плотности свободных дислокаций и преимущественно большеугловом характере границ зерен. Поэтому для обработанных изделий применяют дополнительную термообработку или дополнительное пластическое деформирование при повышенных температурах и большой степени деформации [7].

В настоящее время наиболее отработаны два следующих метода (рис. 4.13).

*Метод кручения под высоким давлением* основан на принципе наковален Бриджмена, в которых образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением в несколько ГПа, а затем прилагается деформация с большими степенями (10 и более) [8]. Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Образец имеет геометрическую форму в виде диска диаметром 10-20 мм и толщиной 0,2-0,5 мм, что обеспечивает условия гидростатического сжатия для основного объема материала и выполнение условия неразрушения образца. Структура материала начинает измельчаться уже после деформации на пол-оборота образца. Образование ультрамелкозернистой структуры достигается после деформации в несколько оборотов образца. Средний размер зерен может достигать 100-200 нм (рис 4. 14а) и определяется условиями деформации – давлением, температурой, скоростью деформации и видом обрабатываемого материала [8].

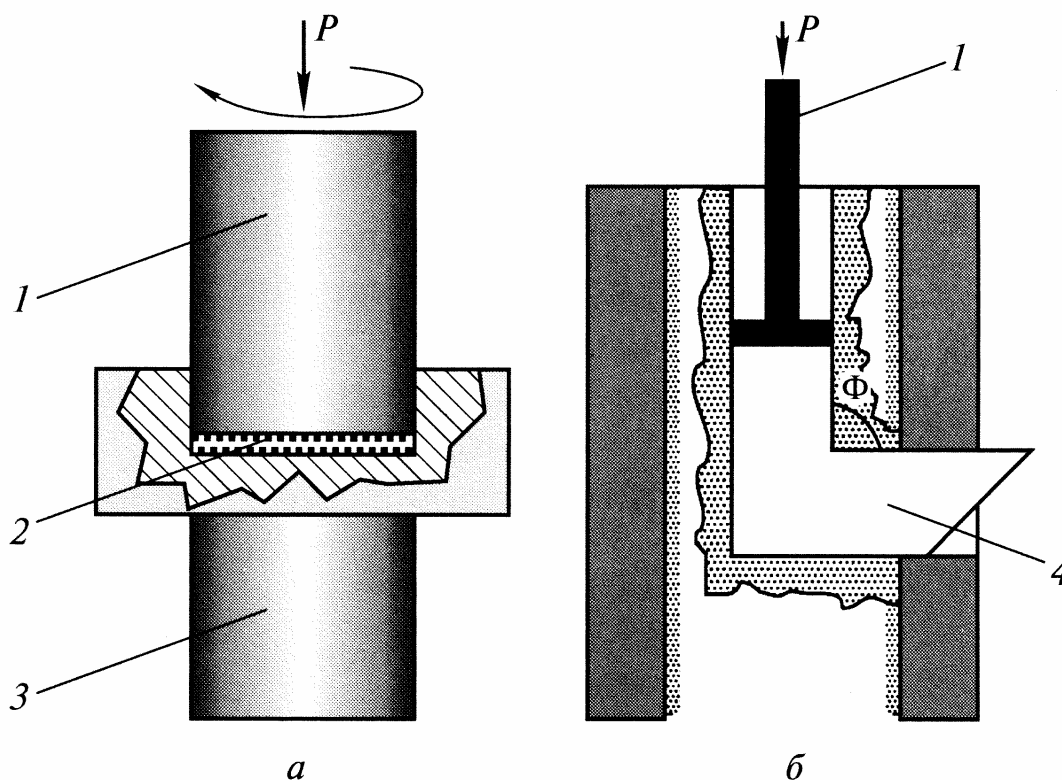


Рис. 4.13. Схема методов интенсивной пластической деформации: а- метод кручения под высоким давлением, б- метод равноканального углового прессования, 1- пуансон, 2- образец, 3- суппорт, 4- заготовка [8].

Метод равноканального углового прессования обеспечивает получение более крупных размеров деталей с диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм (рис. 4.15) [8,33]. Этот метод также основан на использовании деформации сдвигом. Для этого заготовка многократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями. Чаще всего используется угол между каналами равный  $90^\circ$ , при котором за одно продавливание материала обеспечивается степень истинной деформации  $\approx 1$  [8,33]. Температура процесса в зависимости от обрабатываемого материала выбирается комнатной или слегка повышенной. Важной проблемой является сохранение целостности получаемых образцов для малопластичных и трудно деформируемых материалов. Метод позволяет формировать ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен в диапазоне от 200 до 500 нм (рис 4. 14а) [8].

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

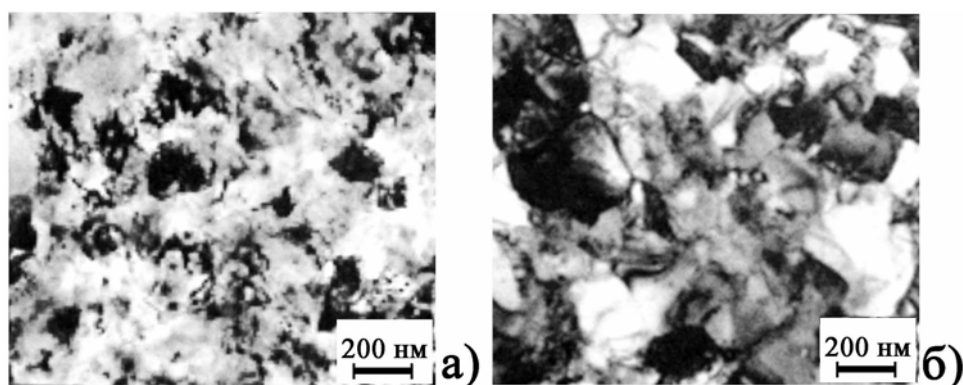


Рис. 4.14. Наноструктуры меди, полученной разными методами: а- методом кручения под высоким давлением, б- методом равноканального углового прессования [8].

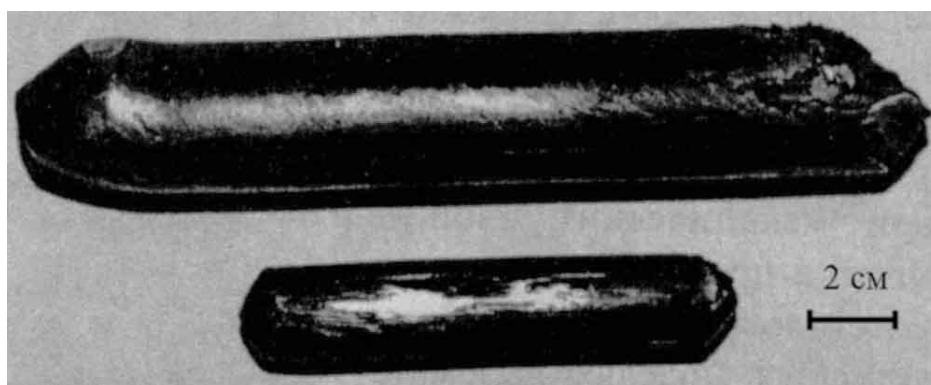


Рис. 4.15. Объемные заготовки из наноструктурного титана [8].

#### 4.4. Методы с использованием технологий обработки поверхности

Технологии обработки поверхности материалов к настоящему времени представляют собой одну из наиболее развивающихся областей науки о материалах. Методы, связанные с созданием на поверхности материалов, особенно металлических, модифицированных слоев, достаточно изучены, отработаны и широко применяются на практике [74,94-101]. Многие из таких методов или их усовершенствованных вариантов могут рассматриваться как методы нанотехнологии, так как позволяют создавать наноразмерные и/или наноструктурные слои на поверхности материалов, композиционные материалы с наноконпонентами, а в ряде случаев и наноматериалы в виде нано и микроизделий.

Примерная классификационная схема наноориентированных технологий обработки поверхности показана на рис. 4.16. Данные методы можно условно подразделить на две большие группы – технологии, основанные на физических процессах и технологии, основанные на химических процессах. Среди всех наноориентированных технологий обработки поверхности на сегодняшний день наиболее перспективными являются ионно-вакуумные технологии нанесения покрытий (т.н. PVD и CVD технологии) [100-111]. Полученные такими способами слои отличаются высокой адгезией, а температурное воздействие на материал основы как правило минимальное. Анализ литературных данных, проведенный в работе [111], показал, что размер кристаллитов в пленках, полученных по технологиям вакуумного нанесения, может достигать 1-3 нм.

Рассмотрим подробно некоторые основные варианты реализации наноориентированных технологий обработки поверхности, приведенных на рис. 4.16.

##### 4.4.1. Технологии, основанные на физических процессах

###### Методы физического осаждения из паровой фазы

Данная группа методов часто обозначается английской аббревиатурой PVD (Physical Vapour Deposition). Эта группа методов объединена общей схемой нанесения покрытия и использованием вакуума. (рис. 4.17). Сначала материал для покрытия переводится из конденсированного состояния в состояние пара, затем проводится его транспортировка к подложке (материалу на который наносится покрытие), где происходит осаждение материала покрытия из паровой фазы и формирование покрытия. Использование вакуума облегчает перевод материала в паровую фазу.

## Наноориентированные технологии обработки поверхности



Рис. 4.16. Примерная классификационная схема наноориентированных технологий обработки поверхности

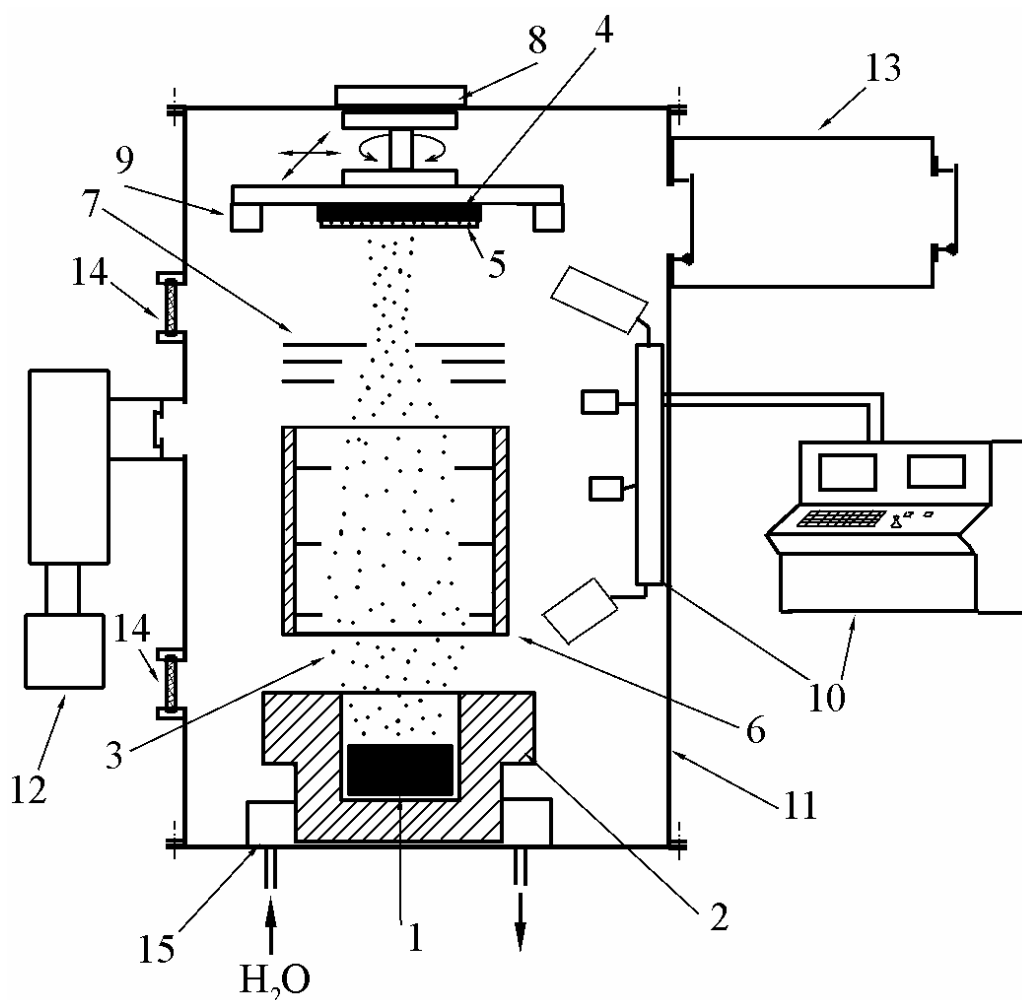


Рис.4.17. Типичная схема установки для нанесения покрытия PVD-методом: 1- материал для покрытия, 2- система перевода материала в паровую фазу, 3- поток испарившегося вещества, 4- подложка, 5- формирующееся покрытие, 6- система транспортировки материала покрытия в паровой фазе к подложке, 7- система фокусировки (и/или сканирования) потока вещества, осаждающегося на подложку, 8- система закрепления подложки и ее контролируемого перемещения, 9- система регулирования температуры нагрева подложки, 10- система управления и контроля технологическими параметрами (температура подложки, скорость перевода материала в паровую фазу, давление в камере, скорость осаждения покрытия, толщина покрытия и др.), 11- вакуумная камера, 12- система создания и поддержания высокого вакуума (система вакуумных задвижек, форвакуумных и высоковакуумных насосов, азотная ловушка и др.), 13- шлюзовая камера и система подачи и смены подложек, 14- смотровые контрольные окна, 15- система охлаждения.

Классификация метода внутри группы определяется используемым сочетанием способов испарения, транспортировки и осаждения. Широкое распространение PVD-методов обусловлено такими причинами, как: возможность получения очень равномерных поверхностных слоев толщиной от  $<1$  нм до 200 мкм с очень хорошей воспроизводимостью свойств; размер покрываемой поверхности может быть ограниченным, а может в ряде случаев (магнетронное напыление) составлять полосы практически неограниченной длины; возможность селективного нанесения на выбранные участки; почти неограниченный выбор материалов подложки (теоретически материал подложки может быть любым); достаточная гибкость к требованиям по температуре подложки; широкий выбор материалов для поверхностных слоев (металлы, сплавы, химические соединения); возможность получения многослойных покрытий со слоями разной толщины и из разных материалов; изменение состава, структуры и свойств слоев путем варьирования технологическими параметрами нанесения; возможность выполнения требований к высокой чистоте материала покрытия; минимальное загрязнение окружающей среды. К недостаткам этой группы методов можно отнести: сложность и большую стоимость технологического и контрольного оборудования, необходимость очень высокой квалификации обслуживающего персонала, сравнительно низкую производительность, сложность разработки технологического режима для конкретного случая получения покрытия, особенно для получения покрытий из соединений при выдерживании большой точности химического состава; необходимость специальной подготовки покрываемых поверхностей.

#### *Термическое испарение.*

Впервые этот метод был использован для осаждения тонких слоев металлов еще в конце 19 века [100]. Однако только с появлением достаточно совершенного вакуумного оборудования во второй половине 20 века он нашел широкое применение для получения, например, просветляющих покрытий для оптики, зеркал, интерференционных фильтров, затемняющих оптических покрытий, декоративных покрытий на пластике и тканях, пленок полупроводников и электронно-оптических материалов. Иногда этот метод называют также газозольным осаждением, вакуумным или термическим напылением.

Процесс термического испарения осуществляют в вакууме при давлении порядка  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  Па ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  мм.рт.ст.). При таком давлении длина свободного пробега атомов или молекул составляет порядка нескольких метров [94,100]. Полученная в результате нагрева паровая фаза напыляемого

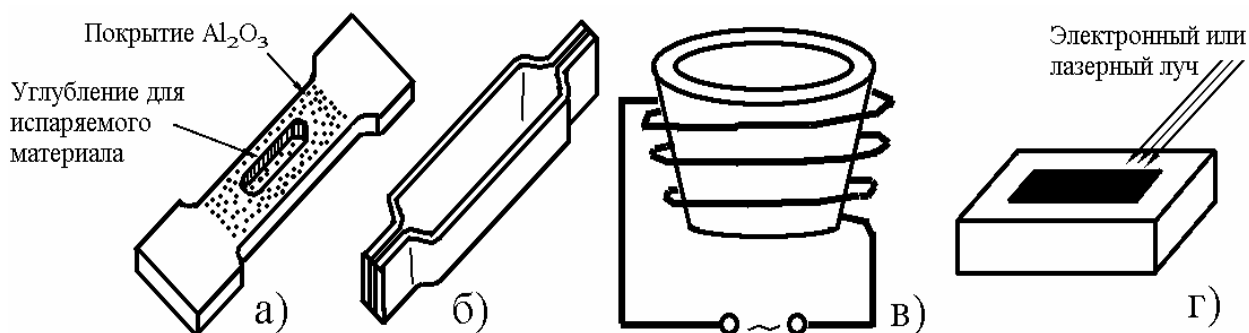


Рис. 4.18. Некоторые варианты метода термического испарения: а) испаритель из металлического листа с защитным покрытием, б) металлический испаритель в виде лодочки, в) керамический тигель с внешним нагревательным элементом, г) испарение лазерным или электронным лучом.

Таблица 4.1.		
Температуры нагрева некоторых веществ при использовании метода термического испарения в вакууме [94,100].		
Вещество	Температура плавления, °С	Используемые температуры испарения, °С
алюминий	~ 650	1250...1400
мышьяк	820	> 300
барий	710	> 610
бериллий	1283	>1250
висмут	271	650...1000
углерод	~ 3700	> 2600
хром	~ 1900	> 1400
железо	1536	> 1480
медь	1084	> 1300
золото	1063	> 1400
серебро	961	> 1150
платина	1770	> 2100
тантал	3000	> 3100
вольфрам	3380	> 3250
цинк	420	350...1000
CdTe	1100	750...850
BeO	2530	2100...2700
$\text{Al}_2\text{O}_3$	~ 2030	> 1850



вещества свободно осаждаются на подложку, имеющую температуру намного ниже, чем температура паровой фазы. В зависимости от источника нагрева получили распространение следующие варианты метода: электротермический нагрев (прямое пропускание электрического тока или нагрев в тигле), нагрев в индукторе, испарение за счет электродугового разряда, нагрев электронным или лазерным лучом (рис. 4.18). Большинство из этих методов рассчитано на испарение металлических материалов. Нагрев в тигле и использование лазерного излучения позволяют испарять широкую гамму материалов. При этом первый метод может использоваться для испарения материалов с относительно невысокой температурой испарения, которая определяется температурной и химической стойкостью материала тигля. Так тигли из графита обеспечивают температуру процесса до 1400 °С, из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – до 1600 °С, из VN+TiB<sub>2</sub> – до 1750 °С, из фольги Mo и Ta с защитным покрытием – до 1850 °С, из ThO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> - до 2100 °С [100]. Важным условием выбора материала для тигля является отсутствие химического взаимодействия между ним и испаряемым веществом при высоких температурах. Для обеспечения лучших условий испарения и преодоления ряда других недостатков испарения из тиглей используется электронно-лучевое испарение [103,109,117]. В этом случае электропроводящий испаряемый материал помещают в водоохлаждаемый тигель и нагревается электронным лучом при ускоряющем напряжении луча 2-10 кВ и тока порядка 0,1 А. Пятно фокусировки электронного луча на поверхности испаряемого материала может составлять до 1 мм, поэтому зона расплавления будет меньше всего объема материала и, следовательно, не будет контактировать с тиглем. Недостатком электронно-лучевого испарения, как и испарения из тиглей, является сложность испарения материала, состоящего из компонент с разными упругостями паров при одной и той же температуре, что вызывает проблематичность получения покрытия с заданным химическим составом.

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

Использование вакуума приводит к тому, что в ряде случаев температура, при которой достигается интенсивная скорость испарения, обеспечивающая желаемую производительность процесса, получается ниже температуры плавления испаряемого вещества. Для оценки рабочих температур нагрева обычно используют температуру, обеспечивающую значение установившегося давления паров испаряемого материала не ниже 1 Па ( $10^{-2}$  мм.рт.ст.) [100]. Для большинства материалов рабочие температуры испарения находятся в пределах 1100...2600 °С (см. например табл. 4.1.) [94,100]. Скорость осаждения покрытий может составлять от нескольких ангстрем до нескольких микрон в секунду (например, для W – до 5 мкм/с, для Al – до 40 мкм/с) [94,100]. Для улучшения адгезии или для создания определенной структуры осаждающегося покрытия в ряде случаев применяется подогрев подложки.

Для создания покрытия из сплавов и соединений, как правило, проводят испарение каждой компоненты из отдельного источника. Это связано с тем, что при испарении сложного вещества его компоненты могут иметь сильно различающиеся значения давления паров. В этом случае состав паровой фазы, а следовательно, и состав покрытия будет отличаться от состава испаряемого вещества. Кроме того, испарение соединений часто сопровождается процессами диссоциации и/или ассоциации, что также препятствует получению заданного состава покрытия. Непосредственное испарение соединения используется только в случае одинаковой летучести компонентов и перехода вещества в паровую фазу в виде неразложенных молекул [100].

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

Метод термического испарения достаточно широко используется при производстве жестких магнитных дисков для компьютеров [74]. Подложкой служит алюминиевый диск с высотой микронеровностей на поверхности менее 20 нм с нанесенным аморфным никель-фосфорным подслоем толщиной порядка 20 мкм (для улучшения адгезии и компенсации различий

коэффициентов термического расширения подложки и покрытия). Сначала напыляется промежуточный металлический слой, например Ni-Fe, толщиной 500-1000 нм, а уже затем основной слой из магнитного материала, например сплава на основе Co или Co-Cr, толщиной 100-500 нм. Поверх всего покрытия наносится износостойкий защитный углеродный слой толщиной 30-50 нм. Также термическое напыление используют и при производстве CD-дисков [74]. На диск из пластмассы наносят алюминиевое основное покрытие с толщиной нанометрового диапазона. В обоих случаях для обеспечения высокой чистоты материалов давление в вакуумной камере составляет менее  $10^{-5}$  Па.

Такие материалы для электронно-оптической техники и для создания регулярных наноструктур, в том числе двумерных фотонных кристаллов, как фуллереновые и композитные фуллереноосновные пленки также получают рассматриваемым методом [47,112]. Например, пленки  $C_{60}$ -CdTe (рис. 4.19) толщиной 200 - 600 нм на подложках GaAs выращивают путём испарения микста заданного состава в вакууме при давлении  $10^{-4}$  Па и температуре подогрева подложки около  $160^{\circ}$  C. [48].

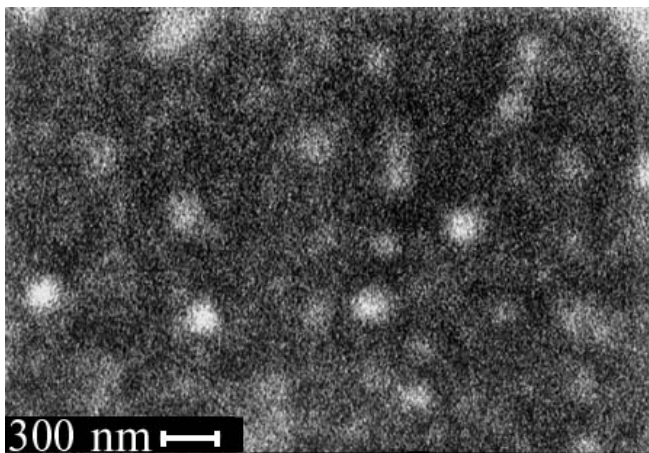


Рис. 4.19. Изображение топографической структуры поверхности пленки  $C_{60}$ -40%CdT, полученное с помощью растрового электронного микроскопа [48].

В самые последние годы активно ведутся прикладные исследования по получению тонких покрытий и слоистых композитов на их основе с использованием для испарения материалов излучения импульсного лазера с очень коротким временем импульса (вплоть до фемтосекундного диапазона). Такой метод в литературе часто обозначают как PLD (pulsed laser deposition). Например, так получают пленки  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  на кремнии для электроники [113], слоистые композиты, состоящие из покрытия Sm-Fe толщиной 20 нм, подслоя Ta толщиной 100 нм и кремниевой подложки [114], магнитные пленки Ni со средним размером кристаллитов 40 нм [115].

### Катодное и магнетронное распыление

Наиболее простой вариант этого метода – двухэлектродный (рис. 4.20а). Он основан на использовании плазмы тлеющего разряда в вакууме при давлении порядка  $1-0,1$  Па ( $10^{-2}-10^{-3}$  мм.рт.ст.) [94,100]. Перед началом процесса с целью удаления реактивных газов в вакуумной камере обычно создают вакуум до  $10^{-2}-10^{-3}$  Па, после чего подают в камеру инертный газ и доводят давление до рабочих значений. Чаще всего используется аргон. Между катодом (мишенью из распыляемого материала) и анодом (как правило, держателем подложки, на которую наносится покрытие) прикладывается постоянное напряжение  $1-5$  кВ. Такая величина напряжения превышает потенциал ионизации и напряжения пробоя, поэтому с катода эмитируется достаточное количество вторичных электронов. Эти электроны, двигаясь от катода к аноду, сталкиваются с атомами газа и ионизируют их.

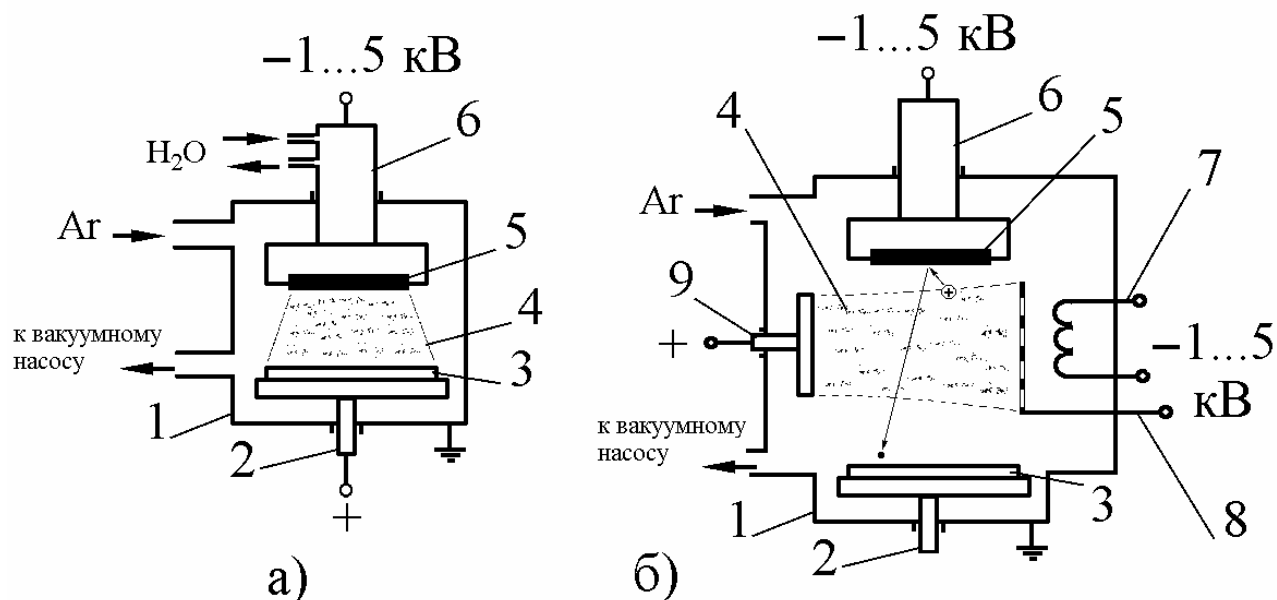


Рис. 4.20. Основные принципиальные схемы катодного распыления: а) двухэлектродный метод, б) четырехэлектродный метод, 1- вакуумная камера, 2- держатель подложки (в двухэлектродном методе также является анодом), 3- подложка, 4- зона плазмы тлеющего разряда, 5- мишень (распыляемый материал), 6- основной катод, 7- тепловой катод, 8- стабилизирующий электрод, 9- анод.

В результате возникает тлеющий разряд. Образующиеся ионы инертного газа бомбардируют мишень-катод и выбивают из нее атомы покрытия. Последние осаждаются на расположенную вблизи подложку. Подложка вместе с держателем замкнута на массу, но в ряде случаев функции анода и держателя

подложки могут совмещаться. Для того, чтобы обеспечить достаточную вероятность достижения мишени ионами с высокими значениями энергии (и следовательно обеспечить достаточную производительность процесса распыления) анод и катод не должны располагаться достаточно близко. Обычно расстояние выбирают таким образом, чтобы анод не попадала в область отрицательного свечения. С другой стороны, если придвинуть анод к краю темного пространства, то расстояние между катодом и анодом будет меньше величины свободного пробега электронов, и ионизации газа происходить не будет [100]. Скорость осаждения при данном варианте метода достаточно низкая (порядка 0,1 мкм/мин).

Разновидностью катодного распыления является высокочастотное распыление. Общая схема в целом аналогична схеме на рис. 4.20а, только вместо постоянного электрического тока используется переменный высокочастотный ток – напряжение 0,3-2 кВ, частота 13-14 МГц. При этом в ряде случаев на анод подают дополнительный потенциал смещения -0,1...0,5 кВ, что позволяет уменьшить загрязнение наносимого на подложку материала газовыми примесями.

Для повышения производительности процесса используют более сложные схемы, в том числе четырехэлектродный метод и метод магнетронного распыления.

При четырехэлектродной схеме (рис. 4.20б) напряжение разряда может быть более низким, а разрядный ток и напряжение на мишени регулируются независимо друг от друга. Разряд возникает за счет разности потенциалов между тепловым катодом и анодом, а распыление происходит при столкновении ионов газа с катодом-мишенью, на который подается отрицательный потенциал. Введение теплового катода, нагреваемого до температуры, обеспечивающей тепловую эмиссию электронов, позволяет существенно облегчить образование плазмы и проводить процесс при более высоком вакууме (0,1 Па), а следовательно обеспечивать лучшую чистоту напыляемого материала. Скорость осаждения составляет порядка 1 мкм/мин. Недостатком этого варианта является заметный нагрев подложки, достигающий в ряде случаев 300-500 °С [94].

Катодное распыление используют в основном для получения слоев из металлических материалов.

В случае *магнетронного распыления* (рис. 4.21) для повышения производительности процесса на область разряда накладывают магнитное поле, которое концентрирует плазму на мишени-катоде. Силовые линии магнитного поля направлены от одного полюса постоянного магнита к

другому. Траектории движения электронов располагаются между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля. В этих местах и локализуется интенсивное образование плазмы и протекание процессов распыления. За счет такой локализации появляется возможность распыления не только металлических, но и диэлектрических и полупроводниковых материалов. Метод магнетронного распыления позволяет снизить нагрев подложки до 100-250 °С [94] и обеспечить скорость осаждения до 1-2 мкм/мин. На рис.4.22 показан пример алюминиевого наноструктурного покрытия полученного на мартенситно-старяющей стали 00Н16К4М4Т2Ю с использованием метода магнетронного распыления. Покрытия наносились при дистанции подложки от распыляемого материала ~ 70 мм по следующему технологическому режиму: ток разряда 5 А, напряжение разряда 480...500 В, давление аргона 0,4...0,5 Па, напряжение смещения, подаваемое на подложку -50 В [116].

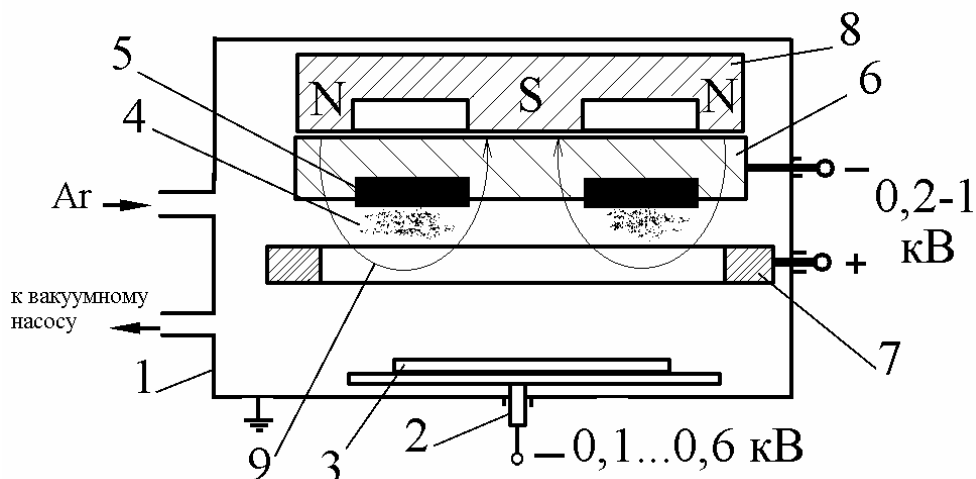


Рис. 4.21. Схема магнетронного распыления: 1- вакуумная камера, 2- держатель подложки (в двухэлектродном методе также является анодом), 3- подложка, 4- зона концентрации плазмы тлеющего разряда, 5- распыляемый материал, 6- катод, 7- анод кольцевой или рамочной формы, 8- магнит, 9- силовые линии магнитного поля.

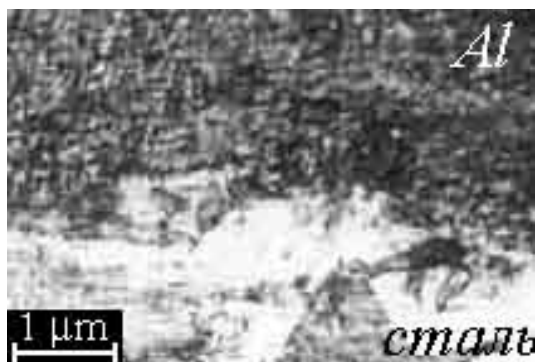


Рис. 4.22. Магнетронное покрытие из алюминия на мартенситно-старяющей стали 00Н16К4М4Т2Ю [116].

### *Ионно-лучевые методы*

Данная группа методов получила развитие относительно недавно и основана на использовании концентрированных потоков ионов. Ионно-лучевая технология с полным правом относится к так называемым «высоким технологиям» и является результатом междисциплинарного подхода к достижениям различных отраслей науки и техники.

*Ионно-лучевое распыление* фактически представляет собой значительно усовершенствованный вариант методов катодного и магнетронного распыления. Главное отличие метода в том, что ионы инертного газа подаются к распыляемому материалу (мишени) из отдельно расположенного независимого ионного источника в виде концентрированного потока с энергией 1-10 кэВ [103,109,117] (рис. 4.23). Процесс ведут в вакууме  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  Па. Поскольку образование ионного луча не связано с распыляемым материалом, то возможно реализация распыления как металлических, так и диэлектрических материалов (при использовании устройства, компенсирующего накопление положительного потенциала на поверхности мишени). Распыляемый ионами материал мишени может также ионизироваться и дополнительно ускоряться при приложении к подложке дополнительного потенциала смещения. Концентрация плазмы разряда внутри источника ионов позволяет избежать сильного разогрева материала подложки. Недостатком методом ионно-лучевого распыления является сложность точного соблюдения химического состава осаждаемого покрытия. Это связано с тем, что при столкновении ионов с поверхностью мишени, в ней протекает целый комплекс сложных процессов (в т.ч. преимущественное распыление, перемешивание, радиационно-стимулированные диффузия и сегрегация, адсорбция Гиббса), которые могут изменять химический состав верхнего слоя мишени и напыляемого материала [103,109]. Метод ионно-лучевого распыления нашел применение, в частности, для получения многослойных слоистых структур для наноэлектроники с толщиной слоев 1-10 нм [109].

### *Ионное плакирование (осаждение)*

Этот метод представляет собой дальнейшее развитие метода термического напыления. Часть паровой фазы материала, получаемая с помощью термического испарения, ионизируются и переходят в состояние плазмы за счет возбуждения между испарителем и подложкой (покрываемым изделием) тлеющего разряда (рис. 4.24). Заряженные частицы под действием электромагнитного поля ускоряются и с достаточно высокой энергией

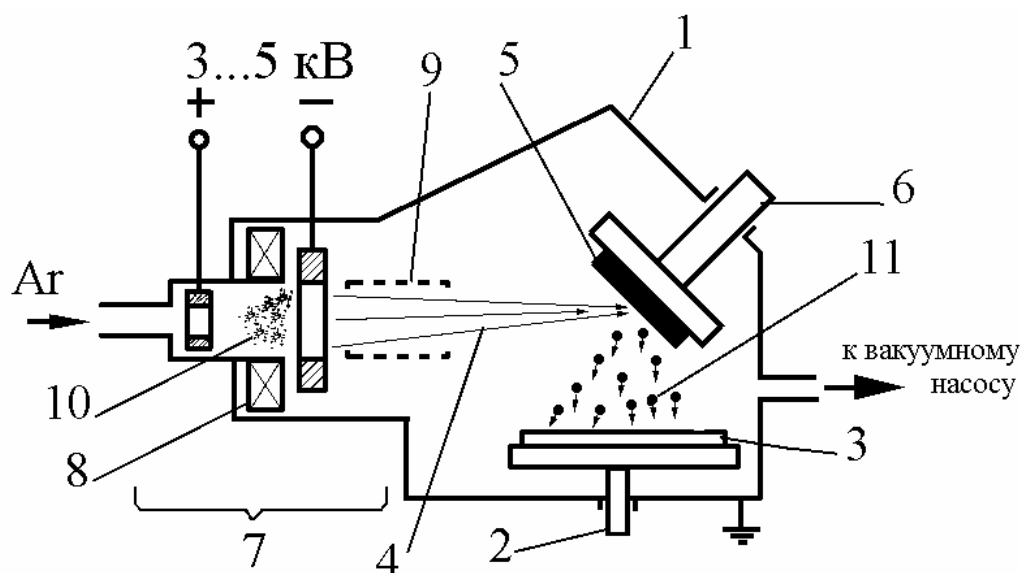


Рис. 4.23. Схема ионно-лучевого распыления: 1- вакуумная камера, 2- держатель подложки, 3- подложка, 4- концентрированный поток ионов, 5- распыляемый материал, 6- держатель мишени, 7- ионно-лучевой источник, 8- магнитная система концентрации плазмы тлеющего разряда, 9- устройство фокусировки ионного луча, 10- зона концентрации плазмы тлеющего разряда, 11- поток частиц осаждающегося на подложку материала.

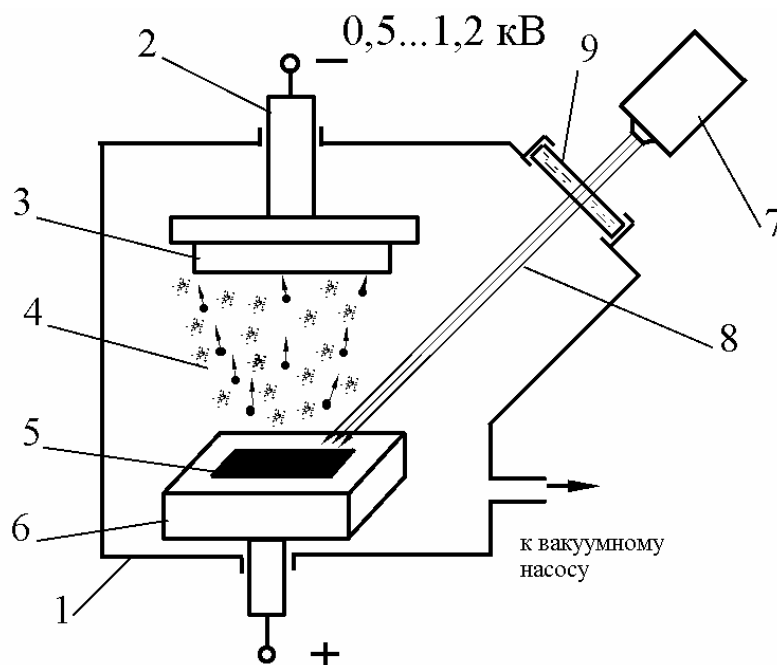


Рис. 4.24. Схема метода ионного плакирования 1- вакуумная камера, 2- держатель подложки - катод, 3- подложка, 4- зона плазмы тлеющего разряда, 5- испаряемый материал, 6- испаритель - анод, 7- лазер и устройства фокусировки и управления лазерным лучом, 8- лазерное излучение, 9- прозрачное для лазерного излучения окно.



(обычно 0,5-1,2 кэВ) подлетают к подложке. В результате между частицами материала и подложкой создается более прочное соединение, а формирующееся покрытие обладает хорошей адгезией и высокой плотностью. Процесс ведут при остаточном давлении 0,1-1 Па, что обеспечивает сохранение скорости подлета к подложке ионизируемых частиц при возможном их переходе в неионизируемое состояние. К достоинствам метода относятся также сравнительно низкая температура нагрева подложки и простота реализации. Однако эффект рассеяния и одновременное осаждение ионизированных и неионизированных частиц не всегда позволяют обеспечить хорошую равномерность и однородность покрытий [94]. Подложка должна быть электропроводной. Для испарения материала может применяться любой метод термического испарения, однако наиболее перспективным обычно считается использование лазерного излучения [103,109]. В последнем случае достаточно легко можно реализовать получение покрытий состоящих из нескольких нанослоев различных материалов.

### *Ионная имплантация*

Метод основан на внедрении ионов высоких энергий в поверхность материала. Процесс проводят в вакууме порядка  $10^{-4} \dots 10^{-3}$  Па с помощью ионно-лучевых ускорителей (имплантеров). Эти установки (рис. 4.25) включают один или несколько ионных источников, в которых происходит перевод материала в ионизированное состояние плазмы. Имплантируемые ионы могут создаваться электродуговым методом, методами термического испарения (в том числе лазерного испарения), совмещенными с тлеющим разрядом и т.п. Образовавшиеся ионы поступают в систему анализа и сепарации, где от основного пучка отделяются ионы нежелательных примесей. После сепарации пучок ионов с помощью фокусирующих линз концентрируется в луч, который попадает в ускоритель, где ионы разгоняются до высоких энергий в электрическом поле. Для дальнейшей стабилизации ионного луча и осуществления его сканирования служит система электрических линз и отклоняющих пластин.

Попадая на модифицируемый материал ионы внедряются в него на глубину 5-500 нм в зависимости от их энергии. Условно выделяют низкоэнергетическую ионную имплантацию с энергией ионов 2-10 кэВ и высокоэнергетическую имплантацию с энергией ионов 10-400 кэВ. В зависимости от конструкции имплантера диаметр пятна ионного луча на

поверхности обрабатываемого материала может составлять от 10 до 200 мм, а значение среднего ионного тока 1-20 мА [103-106]. Величина дозы ионного облучения обычно составляет  $10^{14}$ - $10^{18}$  см<sup>-2</sup>.

При взаимодействии бомбардирующих ионов с поверхностными слоями модифицируемого материала протекает целый комплекс сложных процессов [103,106,109]. Кроме собственно имплантации (проникновения) ионов в поверхность материала протекают, в частности такие процессы, как: распыление поверхности, развитие каскадов столкновений, каскадное (баллистическое) перемешивание атомов материала в поверхностном слое, радиационно-стимулированная диффузия, образование метастабильных фаз, радиационно-стимулированная сегрегация (перераспределение атомов материала в поверхностном слое), преимущественное распыление, адсорбция Гиббса (изменение состава поверхности за счет уменьшения свободной энергии), разогрев и др. Соотношение между этими процессами зависит от типа имплантируемых ионов, модифицируемого материала и технологического режима обработки.

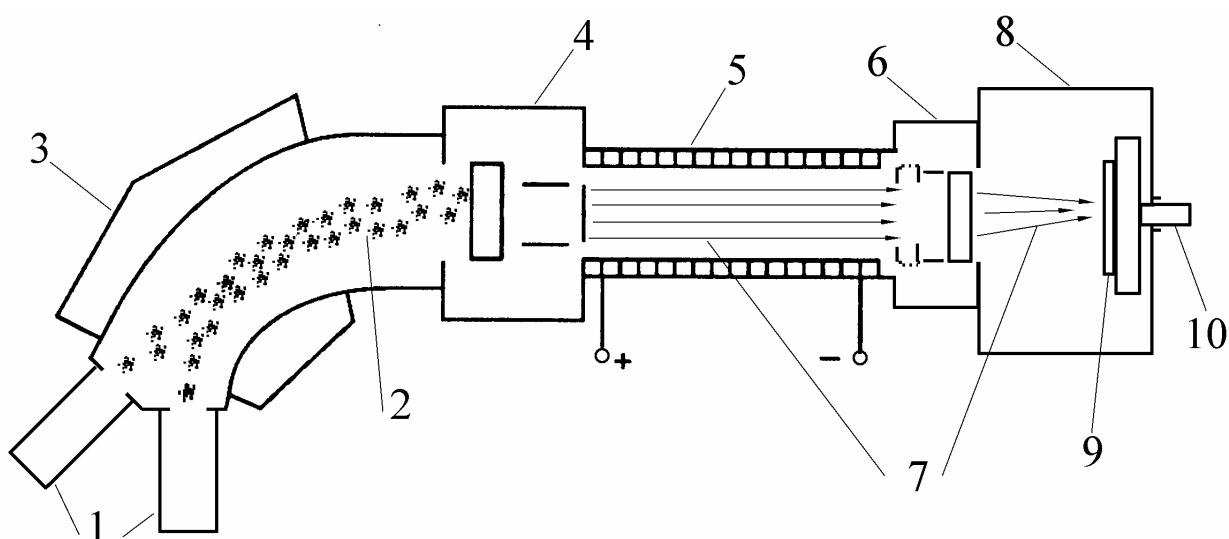


Рис. 4.25. Схема метода ионной имплантации: 1- источники ионов, 2- поток ионов, 3- систему анализа и сепарации ионов, 4- система фокусировки, 5- ускоритель ионов, 6- система стабилизации и сканирования ионного луча, 7- ионный луч, 8- вакуумная камера, 9- модифицируемый материал, 10- держатель модифицируемого материала (образцов).

Основными достоинствами ионной имплантации как метода создания модифицированных поверхностных нанослоев являются [103]: возможность получать практически любые сочетания материалов в поверхностном

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

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

#### *Ионно-лучевое перемешивание*

В данном методе ионному облучению подвергается композиция из материала с уже нанесенным поверхностным слоем. Бомбардирующие поверхность ионы инертного газа выбивают поверхностные атомы материала слоя и основы из их равновесных положений, вызывая каскады атомных столкновений [103,109]. В результате граница между поверхностным слоем и основой размывается и происходит перемешивание. Этот метод позволяет преодолеть такие недостатки ионной имплантации, как ограничение максимальной концентрации легирующего элемента эффектом распыления, возможность снижения энергии ионов, времени и доз ионного облучения. Процесс ведут в вакууме  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  Па. В качестве инертного газа используют чаще всего аргон или ксенон. Использование ионов с более высокими атомными номерами приводит к повышению эффективности процессов перемешивания [103].

#### *Лазерная группа методов*

Наноструктурное состояние при данных методах достигается в тонких поверхностных слоях металлических материалов или изделий, полученных по традиционным технологиям, путем взаимодействия вещества с лазерным

излучением высокой плотности [106,1177,118]. Используется импульсное лазерное излучение с плотностью энергии  $10^3 \dots 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> и временем импульса  $10^{-2} \dots 10^{-9}$  с. В ряде случаев применяется и непрерывное излучение СО<sub>2</sub>-лазеров с плотностью энергии  $10^5 \dots 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> со скоростями сканирования луча, обеспечивающими время взаимодействия материала с излучением  $10^{-3} \dots 10^{-8}$  с. Под действием лазерного облучения поверхностный слой материала толщиной 0,1...100 мкм очень быстро расплавляется и затем затвердевает со скоростями охлаждения  $10^4 \dots 10^8$  К/с. При этом основная масса металлического материала вследствие кратковременности термического воздействия не нагревается и обеспечивает высокие скорости теплоотвода. Высокие скорости охлаждения позволяют достигать получения нанокристаллической или даже аморфной структуры. В последнем случае нанокристаллическое состояние получают с помощью проведения дополнительной контролируемой кристаллизации при термообработке.

Лазерное легирование или лазерная имплантация связана с дополнительным введением в оплаваемый поверхностный слой легирующих веществ. Такое введение может проводиться как за счет предварительного нанесения тонкой пленки легирующего вещества на поверхность обрабатываемого материала, так и за счет инъекции частиц порошка (в том числе наночастиц) в струе газа в зону воздействия лазерного излучения. При этом легирование может преследовать две основные цели: 1. создание на поверхности модифицированного слоя с химическим составом и, следовательно, свойствами, отличающимся от основного металла; 2. облегчение формирования наноструктурного или аморфного состояния при затвердевании оплавленного поверхностного слоя.

#### **4.4.2. Технологии, основанные на химических процессах**

##### *Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)*

Данная группа методов основана на осаждении пленок на поверхность нагретых деталей из соединений металлов, находящихся в газообразном состоянии [94]. Осаждение, как правило, проводят в специальной камере при пониженном давлении посредством использования химических реакций восстановления, пиролиза, диспропорционирования. В ряде случаев могут использоваться реакции взаимодействия основного газообразного реагента с дополнительным. Наиболее часто в качестве таких соединений используют карбонилы, галогены, металлоорганические соединения. Например, галогениды металлов восстанавливаются водородом до металла с

образованием соединения галогенов с водородом, а карбонилы с помощью реакции пиролиза разлагают на металл и окись углерода. Наиболее оптимальное протекание химических реакций происходит чаще всего при температурах 500...1500 °С. Поэтому обрабатываемые детали нагревают до этих температур, что обеспечивает локализацию химической реакции у поверхности деталей, а также оптимальное протекание процесса, высокие свойства покрытия и хорошую адгезию. Образование покрытия происходит путем последовательного наслоения осаждающегося материала. Высокие температуры процесса могут также активизировать процессы твердофазной или газофазной диффузии элементов между покрытием и подложкой. Метод обеспечивает получение покрытий толщиной 1...20 мкм со скоростью 0,01...0,1 мкм/мин. Метод можно использовать для нанесения покрытия на внутренние поверхности трубок и отверстий. Кроме металлических пленок можно получать также пленки из бора, боридов, углерода, карбидов, нитридов, оксидов, кремния и силицидов. Основным недостатком CVD-метода является необходимость нагрева деталей до высоких температур. С одной стороны это оказывает отрицательное влияние на механические свойства и структуру подложки, а с другой вызывает дополнительные проблемы в случае необходимости получения наноструктурного состояния самого покрытия.

#### *Осаждение с использованием плазмы тлеющего разряда.*

В камере, как правило при пониженном давлении, проводят процессы по схеме описанных выше методов катодного и магнетронного распыления или ионного плакирования. Существуют две разновидности рассматриваемого метода. При *реактивном распылении* материал мишени в виде ионов взаимодействует в плазме тлеющего разряда с ионами активной газовой среды. На поверхность обрабатываемых деталей осаждается покрытие в виде соединения. Типичным примером может служить получение покрытия из нитрида титана, когда в плазме тлеющего разряда происходит взаимодействие ионов титана и азота. Вторая разновидность часто носит название «*ионноактивированное химическое осаждение из паровой фазы*». В этом случае используются аналогичные CVD-методу химические реакции, но из-за активации плазмой тлеющего разряда необходимые для их протекания температуры снижаются до 200...300 °С. Такой подход позволяет преодолеть основной указанный выше недостаток CVD-метода [94]. Однако при этом практически невозможно получить покрытий с очень высокой чистотой химического состава, так как из-за недостаточной десорбции при низкой

температуре подложки в формирующееся покрытие могут проникать примеси реакционных газов.

## 5. ФУЛЛЕРЕНЫ, ФУЛЛЕРИТЫ, НАНОТРУБКИ

Углерод является достаточно распространенным элементом. В твердом состоянии в природе он присутствует в виде графита и алмаза. Искусственно были созданы также такие модификации углерода, как карбин и лонсдейлит. Последний был также обнаружен в составе метеоритов. В 1985 г. при исследовании паров графита, полученных испарением лазерным лучом при длительности лазерного импульса 5 нс с поверхности вращающегося графитового диска, были обнаружено наличие кластеров (или многоатомных молекул) углерода (рис. 5.1) [117,119].

При последующих исследованиях этих образований выяснилось, что наиболее стабильными из обнаруженных соединений оказались молекулы с большим четным числом атомов, в первую очередь состоящие из 60 и 70 атомов -  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [119-123]. Соединение  $C_{60}$  имеет сферическую форму схожую с футбольным мячом, а  $C_{70}$  - ближе к форме дыни (рис. 5.2).

*Фуллерены* представляют собой замкнутые молекулы углерода, в которых все атомы расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Название фуллеренов связано с именем известного американского архитектора и математика Фуллера. Как архитектор он предложил строительные конструкции в виде многогранных сфероидов, предназначенные для перекрытия помещений большой площади, а как математик –использовал системный подход к анализу структур различного происхождения и показал, что структура является самостабилизирующейся системой.

Фуллерены отличаются необычной кристаллографической симметрией и уникальными свойствами [47,123]. Все ковалентные связи у них насыщены, поэтому отдельные молекулы между собой могут взаимодействовать только посредством слабых сил Ван-дер Ваальса. Однако последних хватает, что бы построить из сферических молекул кристаллические структуры. Такие материалы называются *фуллеритами*. Стабильные молекулы характеризуются цепными конфигурациями, формирующимися из пяти- и шестичленных колец.

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

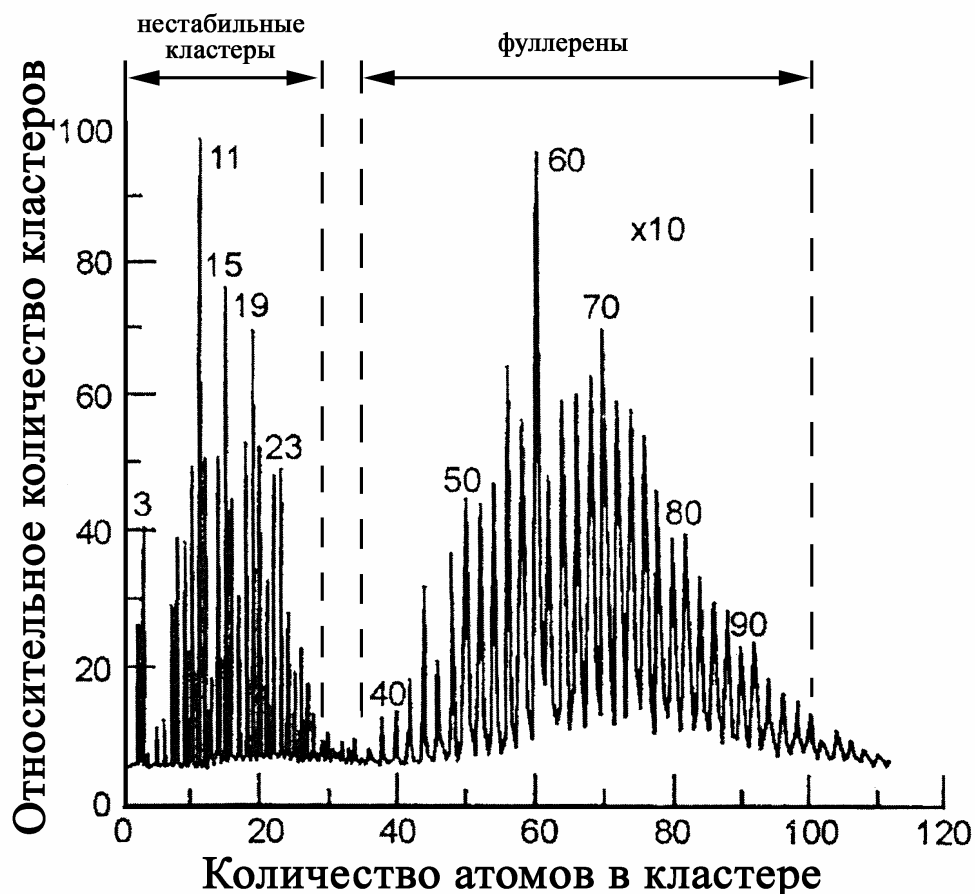


Рис. 5.1. Времяпролетный масс-спектр углеродных кластеров, получаемых при лазерном испарении графита [119,122].

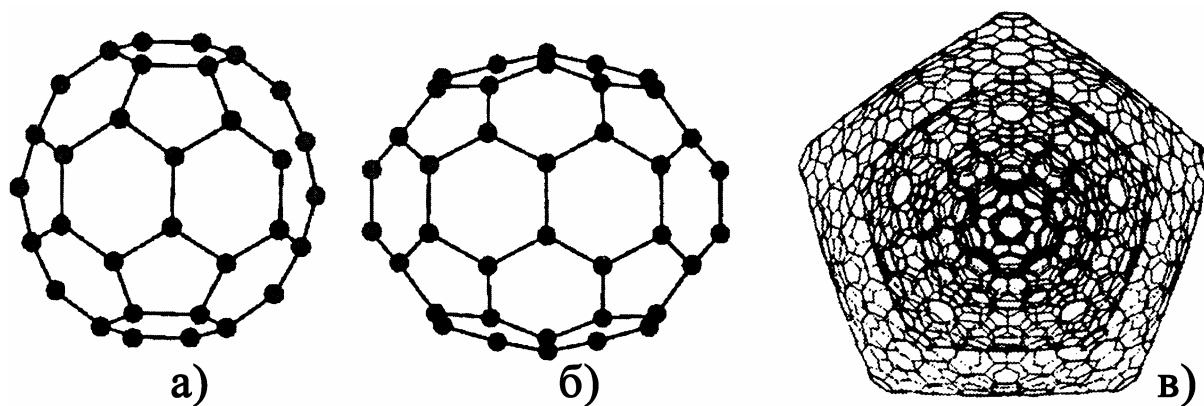


Рис. 5.2. Фуллереновые молекулы: а)  $C_{60}$ , б)  $C_{70}$ , в) прогноз молекулы фуллерена, содержащей более 100 атомов углерода [117,119,120].

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

Классическим способом получения фуллеренов является испарение в вакууме углерода с получением перегретого (до  $10^4$  К) углеродного пара [119-121]. Затем перегретый пар интенсивно охлаждают в струе инертного газа (например, гелия). В результате происходит осаждение порошка в котором присутствует значительное количество кластеров (молекулы) двух групп – малого размера с нечетным числом атомов углерода (до  $C_{25}$ ) и большого размера с четным числом атомов ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ). Далее с использованием, например, методов порошковой металлургии происходит их разделение. Тем более, что кластеры, относящиеся к первой группе не являются стабильными образованиями. Подбирая параметры процесса возможно получение молекул и с большим числом атомов ( $C_{100}$  и более). Существуют и ряд других методов [117,121].

Для получения тонких композитных пленок (с толщиной 200 - 600 нм) на основе фуллереновой матрицы используется метод вакуумного термического напыления смеси заданного состава на подложки, например на GaAs (рис. 3) [48]. Смесь порошка  $C_{60}$  с чистотой 99,98% и CdTe была приготовлена путём их совместного размельчения до 1 мкм и спекания при температуре  $300^\circ$  С. Напыление проводили в вакууме при давлении  $10^{-6}$  Тор и температуре подложки около  $160^\circ$  С. Полученные пленки не имели заметных пространственных неоднородностей химического состава.

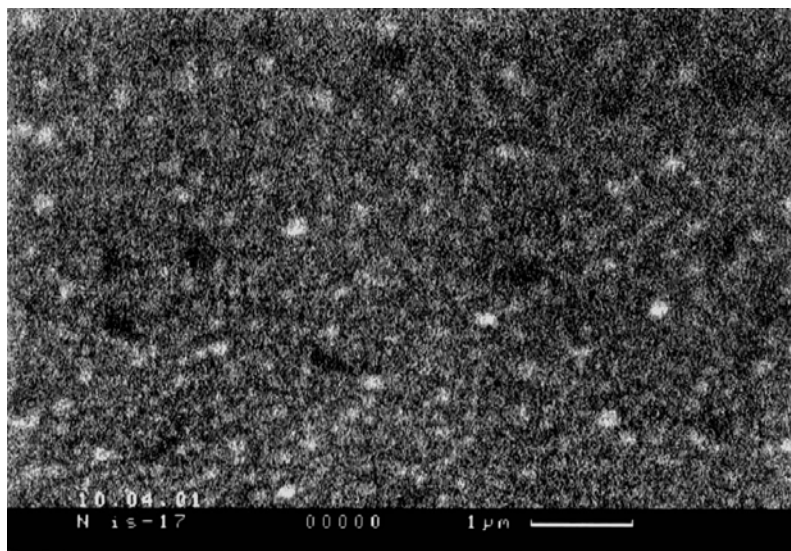


Рис. 5.3. Поверхность пленки «фуллерен  $C_{60}$  - 40% CdTe» [48]

Очень большая твердость фуллеренов позволяет производить из них фуллеритовые микро- и наноинструменты для обработки и испытаний сверхтвердых материалов, в том числе и алмазов. Например фуллеритовые пирамидки из  $C_{60}$  используются в атомно-силовых зондовых микроскопах



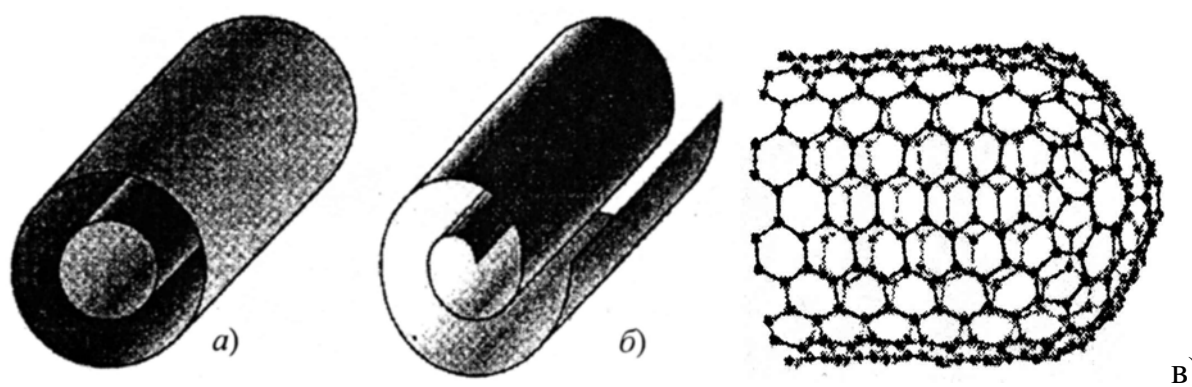


Рис.5.4. Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок: а) «матрешка», б) «сверток», в) атомарная структура однослойной нанотрубки [4].

для измерения твердости алмазов и алмазных пленок. Фуллерены также широко исследуются как материалы для электронно-оптической области применения [47,123-125]. Фуллерены и соединения на их основе также являются перспективными материалами для создания наноструктур. Так в [125] показано, что фуллереновые плёнки могут быть использованы для создания двумерных фотонных кристаллов. Причем оптические свойства фуллереновых пленок можно изменять за счет введения в них добавок полупроводниковых материалов, например CdSe и CdTe [47,48,125].

В последнее время научились выращивать однослойные и многослойные углеродные нанотрубки (рис. 5.4) [4]. Свойствами таких трубок можно в определенной мере управлять путем изменения их хиральности, т.е. направления закручивания их решетки относительно продольной оси. Поверхность нанотрубок образована, как и в случае фуллеренов, из шестиугольников, в вершинах которых располагаются атомы углерода. Получают углеродные нанотрубки как с металлическим типом проводимости, так и с заданной запрещенной зоной. Соединение двух таких трубок будет образовывать диод, а трубка, лежащая на поверхности окисленной кремниевой пластины – канал полевого транзистора. Набор нанотрубок с заданным внутренним диаметром могут служить основой для создания молекулярных сит высокой селективности и газопроницаемости. Композиционные материалы с использованием углеродных нанотрубок будут иметь весьма важное значение в качестве защитных экранов от излучения и других важных конструкционных материалов ответственного назначения.

## 6. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ, НАНОПРОВОЛОКИ И НАНОВОЛОКНА

Использование технологии формирования тонких пленок, основанной на методах физического или химического осаждения в вакууме, позволяет получать пленочные наноструктуры малой толщины (до нескольких атомных слоев). При такой толщине пленок подвижность осаждаемых на подложку атомов в плоскости осаждения может быть очень высокой. В результате быстрой диффузии по поверхности, иногда дополнительно стимулируемой ионным облучением, более полно реализуется склонность наноструктур к образованию кластеров. Начинают реализоваться процессы самоорганизации, приводящие к возникновению нанообъектов – нульмерных или одномерных кластеров наночастиц или нанопор [4,122]. Такие сверхмалые по размерам скопления обладают достаточно выраженными квантовыми свойствами (см. п.3.1.) и в научной литературе для них были приняты названия «квантовые точки», «квантовые ямы», «квантовые проволоки» или «нанопроволоки».

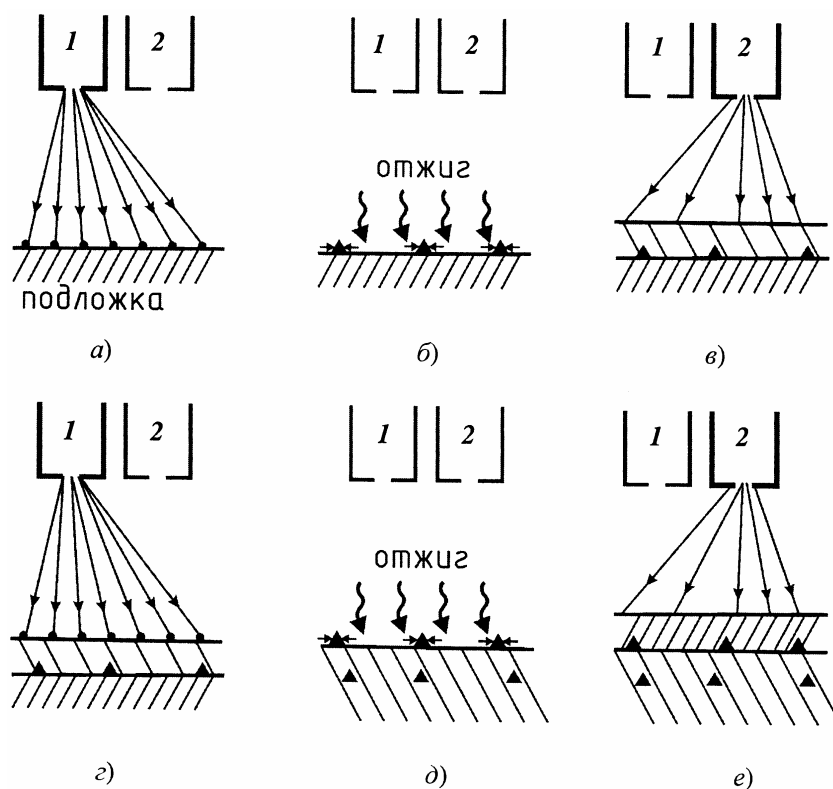


Рис. 6.1. Схема создания наноструктуры с квантовыми точками методом последовательного нанесения слоев инертного и активного материала: 1- источник атомов активного вещества, 2- источник атомов инертного вещества, а-е – последовательность операций [4].

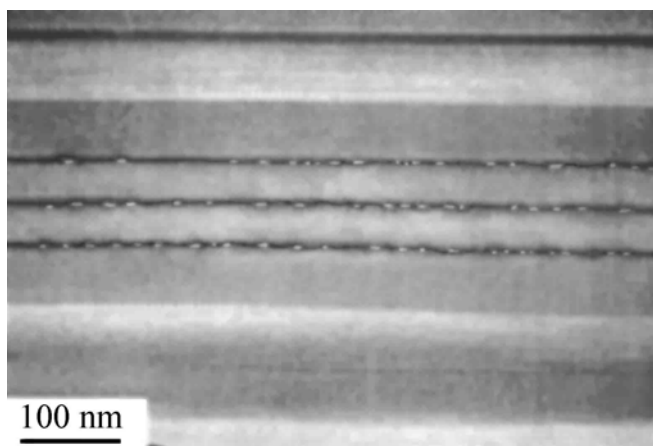


Рис. 6.2. Изображение квантовых точек в слоях InAs, расположенных между слоями GaAs, полученное с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии [127].

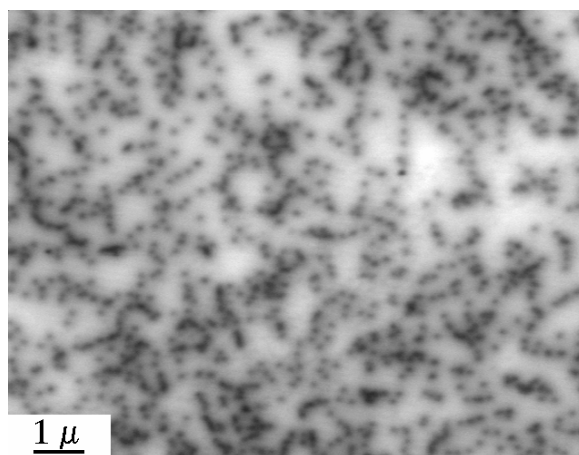


Рис. 6.3 Изображение поверхности эпитаксиального слоя GaN на сапфировой подложке [126].

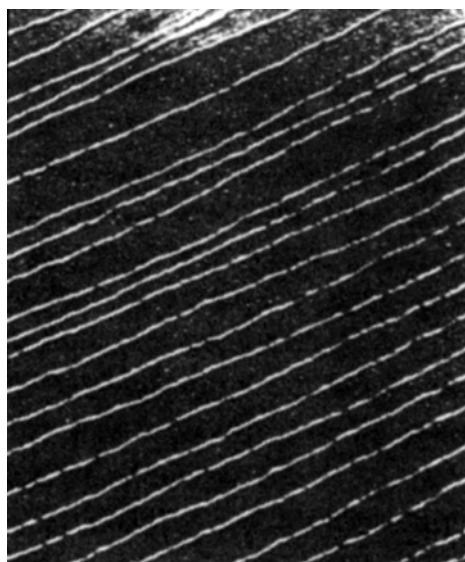


Рис. 6.4. Медные нанопроволоки диаметром 3 нм, полученные осаждением из паровой фазы на ступенчатую подложку из молибдена [8].

Существует возможность создания упорядоченной структуры из квантовых ям или точек. Такую сложную структуру можно получить, например, при чередовании процессов напыления активного материал при котором имеет место самоорганизация структуры квантовых точек, и

процессов напыления слоев инертного материала (рис. 6.1) [4].

В работе [127] квантовые точки в слоях InAs, расположенных между слоями GaAs, получали с помощью последовательности циклов напыления островков InAs (рис.6.2). Структуры близкие к структурам квантовых ям и точек могут получаться при нанесении эпитаксиальных слоев GaN толщиной 3-4 мкм на сапфировые подложки методом химического напыления в вакууме с использованием металлоорганических соединений (рис. 6.3) [126].

Нанопроволоки, металлические нанопроволоки для электронных микросхем, а также нанопроволоки из точечных наночастиц («мушек») выращивают методом конденсации из паровой фазы на ступенчатых подложках [8].

Имеется несколько вариантов технологий.

В соответствии с одним из них формирование нанопроволок происходит следующим образом (рис. 6.1). Частицы паровой фазы оседают на плоскости «ступенек». Под влиянием поверхностных сил они диффундируют по плоскости «ступеньки» в ее угол, где действуют силы от двух плоскостей. Процесс позволяет получать нанопроволоки с диаметром порядка 3 нм и нанополосы с шириной 20-60 нм. При этом необходимым условием для их получения является требование, что бы поверхностная энергия материала подложки превышала поверхностную энергию материала формирующейся нанопроволоки. Например, медные нанопроволоки можно сформировать на подложке из молибдена. На Вольфраме, имеющем еще более высокую поверхностную энергию по сравнению с молибденом можно сформировать цепочки нано-«мушек».

Другой вариант основан на методах селективной эпитаксии. В этом случае проволока формируется на «гребешке» подложки между двумя эпитаксиальными слоями. Таким образом получают нанопроволоки из полупроводников, например из сплавов InGaAs [8].

Еще одним вариантом технологии является метод лазерного облучения мишеней из смесей по схеме «пар – жидкость - твердое тело» (рис. 6.2). Например, облучением смесей Si+SiO<sub>2</sub>, Si+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ge+SiO<sub>2</sub>, Ge+GeO<sub>2</sub> получают нановолокна кремния и германия в изоляционной оболочке из SiO<sub>2</sub> [8].

Пленочные технологии позволяют создавать не только нанопроволоки или нановолокна, но и «коврово-образные» наноструктуры с упорядоченным расположением нановорсинок одинаковой толщины и высоты (рис. 6.3). Такие структуры могут использоваться как сенсоры, элементы экранов высокого разрешения и т.п. [4].

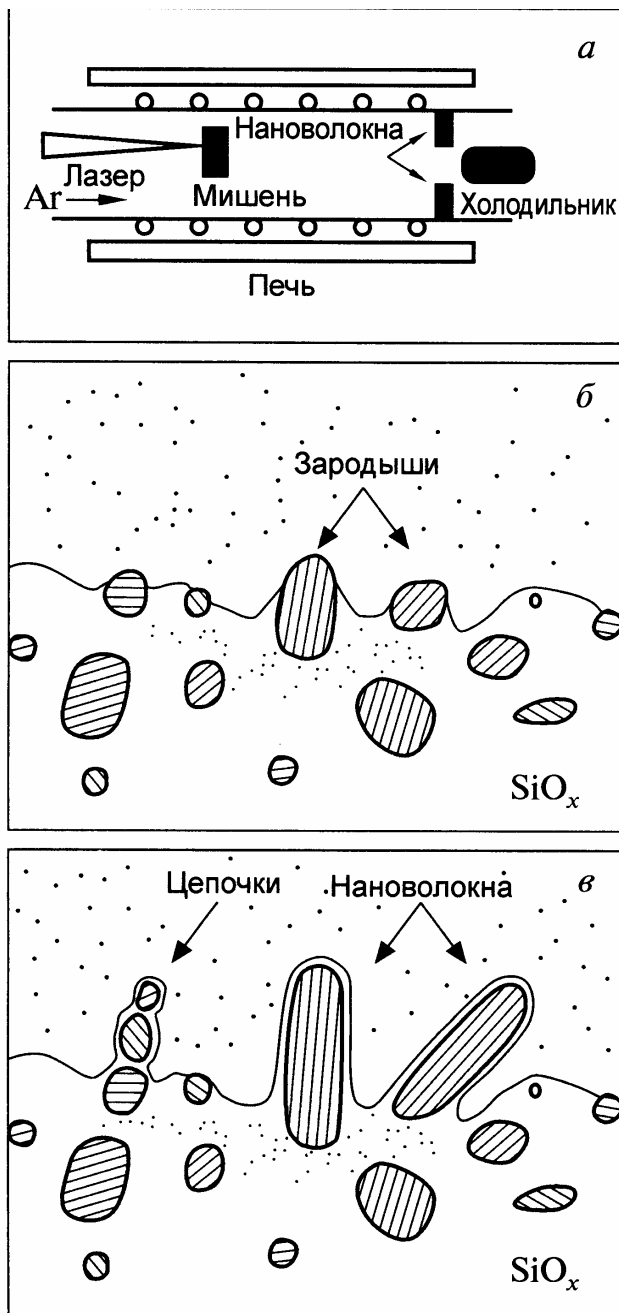


Рис. 6.5.  
нановолокна кремния в оболочке  
из оксида кремния: а- схема  
установки для получения волокон,  
б- схема зарождения волокон, в-  
схема роста волокон [8].

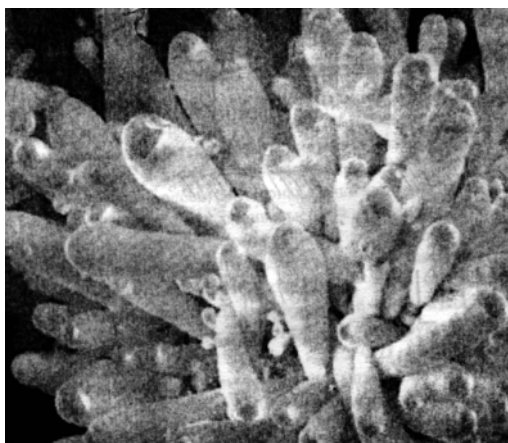


Рис. 6.6.  
Пучок нанопроволок диаметром  
несколько нм из SiO<sub>2</sub>, выращенный на  
кремниевой подложке [4].

## 7. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Для исследования наноматериалов в принципе могут применяться практически те же методы, что и для исследования обычных кристаллических материалов. Однако у наноматериалов существует особая специфика, которая заключается в предъявлении повышенных требований к разрешающей способности методов, а именно возможность исследовать участки поверхности образцов с размерами менее 100-200 нм. Таким образом, можно выделить ряд методов структурного и химического анализа, применение которых позволяет учесть специфику наноматериалов. Ниже представлены основные из таких методов.

### 7.1. Электронная микроскопия.

По сравнению со световыми микроскопами использование электронного луча с малой длиной волны позволяет существенно увеличить разрешающую способность.

В настоящее время используются несколько конструкций электронных микроскопов: просвечивающие, растровые (сканирующие), эмиссионные и отражательные. Наибольшее применение при исследованиях наноматериалов нашли методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

#### Просвечивающая электронная микроскопия.

Просвечивающая электронная микроскопия дает возможность получить в одном эксперименте изображения с высоким разрешением и микродифракционные картины одного и того же участка образца. Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до 0,1 нм и размер участка, с которого снимается микродифракционная картина - до 50 нм. В связи с этим стали иногда употреблять термин «просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения» [8]. По полученному изображению можно судить о строении материала, а по дифракционной картине – о типе кристаллической решетки.

Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рис. 7.1. Он состоит из электронной пушки и системы электромагнитных линз, заключенных в вертикально расположенную колонну, в которой поддерживается вакуум  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па [128-130]. Осветительная система микроскопа включает электронную пушку и двухлинзовый конденсатор. Электронная пушка состоит из катода (нагретая нить из W или LaB<sub>6</sub>), эмитирующего электроны, фокусирующих электродов (на них подается больший отрицательный потенциал) и анода в виде пластинки с отверстием. Между катодом и анодом создается мощное электрическое поле с ускоряющим напряжением (в современных микроскопах 500-3500кВ). С увеличением скорости происходит уменьшение длины волны ( $\lambda=h/mv$ ,  $\lambda=h(2meU)^{-1/2}$ ) и изменение массы электрона. С

уменьшением длины волны возрастает разрешающая способность оптической системы просвечивающего электронного микроскопа. Рост ускоряющего напряжения также приводит к возрастанию проникающей способности электронов. На микроскопах с напряжением 1000 и более кВ возможно изучение образцов толщиной до 5-10 мкм. Проходя через отверстие анода пучок электронов попадает в конденсоры и корректор юстировки, где происходит окончательное наведение электронного луча на изучаемый образец. После прохождения объекта электроны рассеиваются. Их фокусировка и получение первичного изображения на экране осуществляется с помощью системы линз (объективной, промежуточной и т.п.). Аппретурная диафрагма позволяет выбрать из всех электронов, прошедших через образец, либо только сильно рассеянные электроны, либо

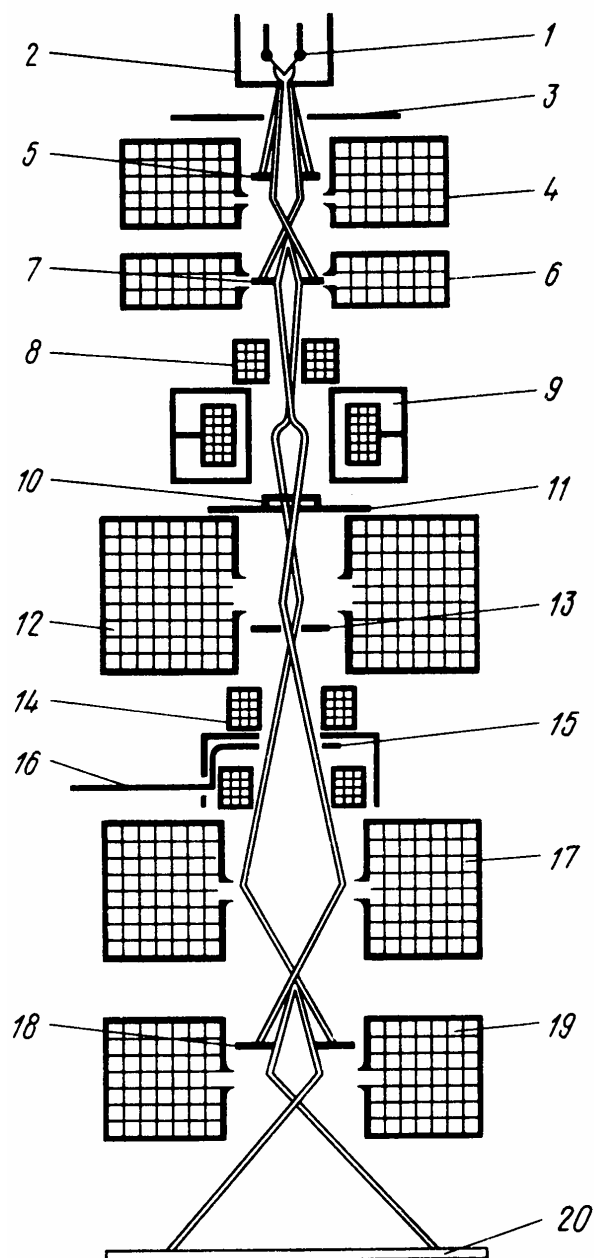


Рис. 7.1. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа [128,129]:

1- катод, 2- фокусирующий электрод, 3- анод, 4- первый конденсор, 5- диафрагма первого конденсора, 6- второй конденсор, 7- диафрагма второго конденсора, 8- стигматор второго конденсора, 9- корректор юстировки, 10- объект исследования, 11- столик для объектов, 12- объективная линза, 13- апертурная диафрагма, 14- стигматор объективной линзы, 15- секторная диафрагма, 16- стигматор промежуточной линзы, 17- промежуточная линза, 18- диафрагма поля зрения, 19- проекционная линза, 20- экран для наблюдения.

нерассеянные или слаборассеянные электроны. В первом случае на полученном изображении более светлыми будут выглядеть участки, соответствующие участкам образца с большей рассеивающей способностью (темнопольное изображение), а во втором – наоборот (светлопольное изображение). Фиксация изображения на ранее выпущенных микроскопах осуществлялась на фотопленку или фотопластинки. В современных микроскопах используются цифровые фото- и кинокамеры. Для уменьшения явления астигматизма, вызванного отклонениями в симметрии магнитного поля электромагнитных линз и нарушения геометрической формы полюсных наконечников. Для микродифракционных исследований в состав микроскопа включают подвижную селекторную диафрагму, которая в этом случае заменяет аппаратную.

Существует три разновидности метода просвечивающей электронной микроскопии: прямой, полупрямой и косвенный.

Прямой метод дает наиболее полную информацию о структуре объекта, которым служит тонкая металлическая пленка (фольга) прозрачная или полупрозрачная для электронов. Обычно фольги получают путем утонения массивных образцов. На последних стадиях процесса утонения наиболее часто применяют технологию электрохимической полировки. В ряде случаев фольги получают также путем физического напыления в вакууме на водорастворимые подложки (NaCl, KCl). При исследованиях по этому методу удается различать отдельные дислокации и их скопления. Иногда микроскопы снабжают специальными приставками. Например, при использовании приставки, позволяющей растягивать фольгу в колонне микроскопа, можно непосредственно наблюдать эволюцию дислокационной структуры при деформации. При исследовании этим методом можно проводить и микродифракционный анализ. В зависимости от состава материала в зоне изучения получают диаграммы в виде точек (монокристаллы, или поликристаллы с зерном больше зоны исследования), сплошные или состоящие из отдельных рефлексов (очень мелкие кристаллики в зернах или несколько малых зерен). Расчет этих диаграмм аналогичен расчету рентгеновских дебаеграмм. С помощью микродифракционного анализа можно также определять ориентировки кристаллов и разориентировки зерен и субзерен. Просвечивающие электронные микроскопы с очень узким лучом позволяют по спектру энергетических потерь электронов прошедших через изучаемый объект, проводить локальный химический анализ материала, в том числе анализ на легкие элементы (бор, углерод, кислород, азот).

Косвенный метод связан с исследованием не самого материала, а тонких реплик, получаемых с поверхности образца. В методическом плане он наиболее простой, так как изготовление фольг является сложным и достаточно длительным процессом. Изготовление реплик значительно проще. Его проводят либо путем напыления в вакууме на поверхность образца пленки углерода, кварца, титана или др. веществ, которую можно



потом отделить от образца, либо используют легко отделяемые оксидные пленки (например для меди), получаемые оксидированием поверхности. Еще более перспективно использование реплик в виде полимерных или лаковых пленок, наносимых в жидком виде на поверхность шлифа. Для косвенного метода не требуются дорогостоящие высоковольтные микроскопы. Однако, косвенный метод значительно уступает в разрешении прямому. Разрешение лимитируется точностью самой реплики и достигает в лучшем случае (углеродные реплики) несколько нм. Кроме того возможно появление различных искажений и артефактов в процессе изготовления самой реплики. Поэтому этот метод применяется в настоящее время достаточно редко. Многие его задачи, в том числе фрактография, в значительной мере решаются теперь методами растровой электронной микроскопии.

Полупрямой метод иногда применяют при исследовании гетерофазных сплавов. В этом случае основную фазу (матрицу) изучают с помощью реплик (косвенный метод), а частицы, извлеченные из матрицы в реплику, исследуют прямым методом, в т.ч. и с помощью микродифракции. При этом методе реплика перед отделением разрезается на мелкие квадратики, а затем образец протравливают по режиму, обеспечивающему растворение материала матрицы и сохранение частиц других фаз. Травление проводят до полного отделения пленки-реплики от основы. Особенно удобен метод при изучении мелкодисперсных фаз в матрице при малой объемной их доле. Отсутствие у реплики собственной структуры позволяет исследовать дифракционные картины от частиц. При прямом методе такие картины выявить и отделить от картины для матрицы очень сложно.

### Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

В растровом электронном микроскопе изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным (5-10 нм) лучом электронов. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5-1000 нм [128-130]. При взаимодействии электронов с поверхностью исследуемого материала протекает ряд сложных процессов, приводящих к появлению излучений различной природы (рис. 7.2). Эти излучения можно регистрировать с применением различных приборов и датчиков. Для формирования картины поверхности используют отраженные электроны и вторичные электроны. Создаваемые ими сигналы после их регистрации приборами усиливают, а затем используют для модуляции яркости изображения на электронно-лучевой трубке, развертка которой синхронна со смещением электронного зонда. Таким образом, между каждой точкой на поверхности образца ставится в соответствие точка на экране электронно-лучевой трубки. Яркость изображения точки пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующей точки на изучаемой поверхности.

При использовании сигнала от отраженных электронов получается информация от слоя толщиной 1-2 мкм и диаметром существенно большим

зоны падения электронного луча. Изображение поверхности получается с не очень высоким разрешением, зато отличается сильным черно-белым контрастом. Такой режим может быть полезен при изучении структуры на металлографических шлифах.

При использовании сигнала от вторичных электронов достигается наибольшее разрешение, так как вторичные электроны возникают в слое толщиной порядка 1 нм, а зона их возникновения ограничена областью вокруг падения электронного луча. Контрастность изображения несколько ниже, чем при использовании отраженных электронов, однако оно имеет стереометрический характер.

Важным достоинством растровой электронной микроскопии является сочетание большой разрешающей способности (до 10 нм, а при использовании специальных катодов из гексаборида лантана – до 5 нм) с большой глубиной фокуса (при разрешении 10 нм она составляет 1 мкм). Это позволяет проводить высококачественные исследования поверхности шероховатых образцов. В ряде приборов вместо катода используют автоэмиссионные пушки, что позволяет получать очень узкие электронные лучи и доводить предельное разрешение до 0,5 нм. Следует отметить, что предельное разрешение шероховатых образцов будет существенно меньше, чем гладких. Недостатком метода РЭМ является возможность исследования только проводящих материалов. Для исследования изоляторов на их поверхность обычно напыляют тонкую пленку электропроводящего вещества, например углерода. Существуют и другие методы приспособления РЭМ к исследованию таких объектов.

Принципиальная схема растрового электронного микроскопа приведена на рис. 7.3. Эмитируемые катодом электроны ускоряются и

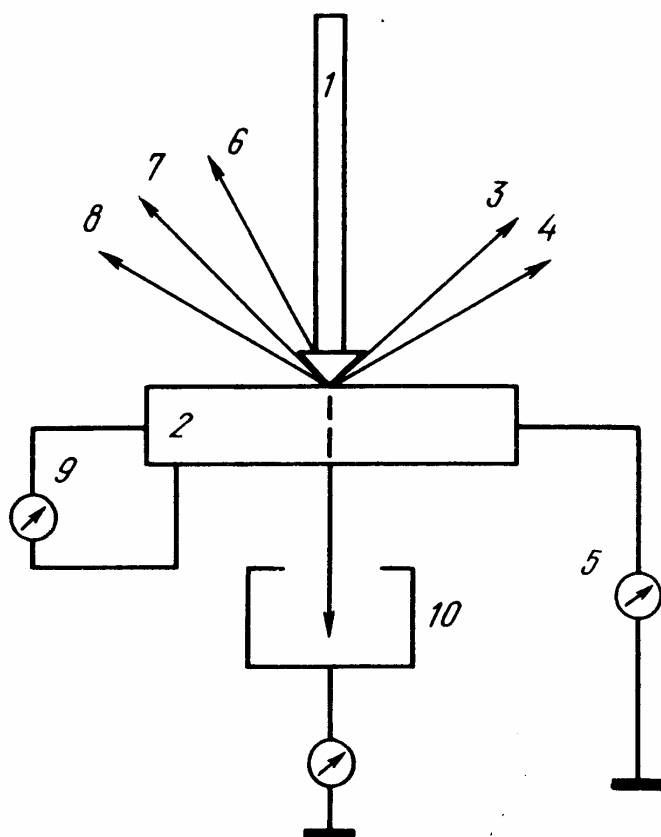


Рис. 7.2.  
Эффекты, возникающие при взаимодействии электронного луча с веществом [128,129]: 1- электронный луч, 2- изучаемый образец, 3- отраженные электроны, 4- вторичные электроны, 5- ток от поглощенных электронов, 6- катодолуминисценция, 7- рентгеновское излучение, 8- электроны, 9- наведенный ток, 10- электроны прошедшие через образец.

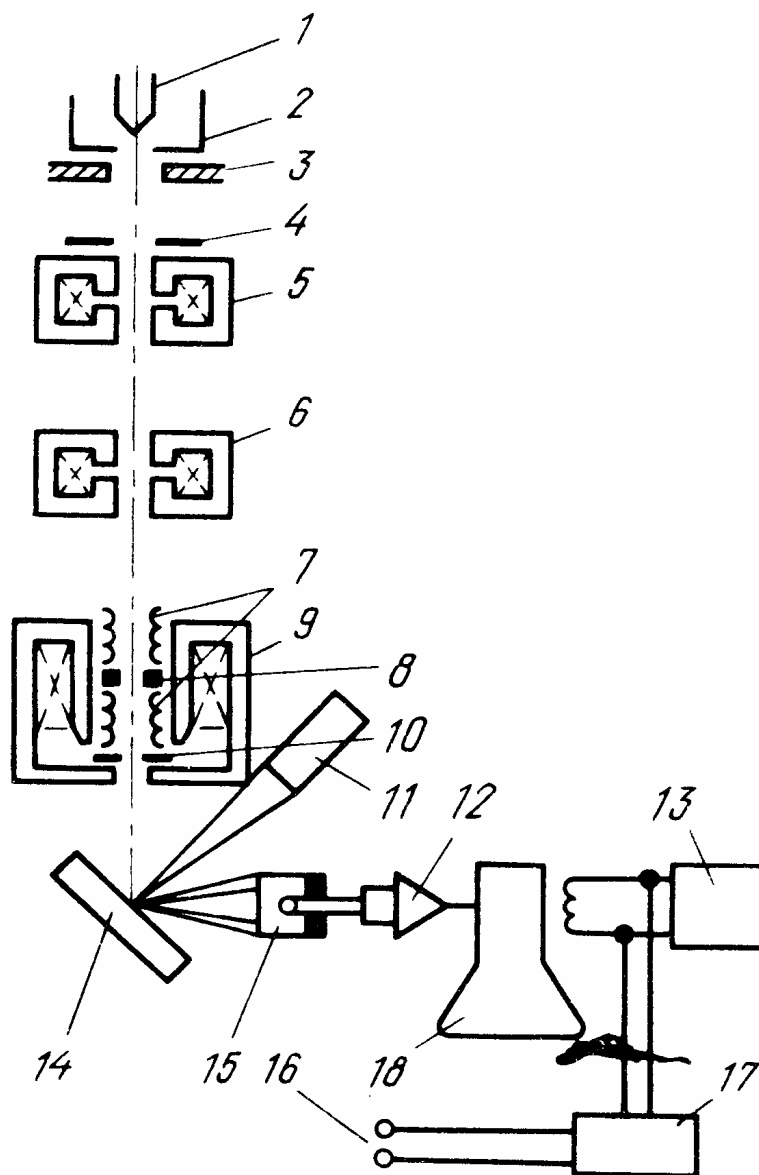


Рис. 7.3. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа [128,129]: 1- катод, 2- цилиндр Венельта, 3- анод, 4,10 – ограничивающие диафрагмы, 5,6- конденсорные линзы, 7- отклоняющие катушки, 8- стигматор, 9- объективная линза, 11- детектор рентгеновского излучения, 12- усилитель, 13- генератор развертки, 14- изучаемый образец, 15- детектор вторичных электронов, 16- подача сигнала на отклоняющие катушки, 17- управление увеличением, 18- электронно-лучевая трубка.

формируются в электронный луч (зонд) с помощью системы диафрагм, линз, стигматоров и т.п.. Отклоняющие катушки, соединенные с генератором, обеспечивают синхронную с электронно-лучевой трубкой развертку (сканирование) электронного зонда по изучаемому участку поверхности образца. Формирование яркости изображения осуществляется по сигналам от детекторов отраженных электронов, вторичных электронов и рентгеновского излучения. Управление увеличением (от 20 до 10000) осуществляется специальным устройством путем изменения отношения

амплитуд развертки луча по экрану и электронного зонда по образцу.

В связи с тем, что при облучении материала электронами возникает рентгеновское излучение в РЭМ широкое применение находит также метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Поэтому почти для всех растровых электронных микроскопов предусмотрено конструктивное совмещение этих методов. Имеется возможность регистрировать спектры длин волн компонентов рентгеновского излучения и энергий рентгеновских квантов. Это обеспечивает проведение высокочувствительного (десятые – тысячные доли процента) качественного и количественного анализа химического состава поверхности изучаемого материала, в том числе в отдельно выбранной точке. Пространственное разрешение РСМА составляет до 200-500 нм и сильно зависит от качества подготовки поверхности образцов.

## **7.2. Спектральные методы исследования.**

К спектральным методам обычно относят методы исследования поверхности твердых тел, основанные на анализе энергетических спектров отраженных излучений, возникающих при облучении изучаемого материала электронами, ионами и фотонами (рис. 7.4). Таких методов в настоящее время известно несколько десятков. Однако не все из этих методов имеют преимущественное или особенное применение в области исследования наноматериалов. Так, например широко известный метод рентгеноспектрального микроанализа имеет при количественном анализе диаметр анализируемого участка на образце не лучше 1-2 мкм, а метод рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – даже 2-10 мм. В связи с этим ниже будет рассмотрен ряд методов, которые с одной стороны по своим возможностям представляют интерес именно для изучения наноматериалов, а с другой - являются наиболее иллюстративными и достаточно широко используемыми.

### Электронная Оже-спектроскопия (AES)

Этот метод основан на энергетическом анализе вторичных Оже-электронов. Эффект Оже назван по имени французского физика, открывшего его в 1925 г. Падающий электрон выбивает электрон внутренней оболочки атома. В результате возбуждения атомов на поверхности образца наблюдается эмиссия вторичных электронов. Малая доля из них (порядка  $10^{-5}$ ) покидает образец в результате межорбитальных переходов без одновременного испускания фотонов (квантов рентгеновского излучения). Такие электроны называются Оже-электронами. Кинетическая энергия Оже-электрона определяется разницей энергий внутренней оболочки, с которой электрон был выбит, и энергией более высоколежащего энергетического уровня, откуда на образовавшуюся вакансию переходит электрон с выбросом Оже-электрона. По энергии Оже-электронов можно судить о свойствах

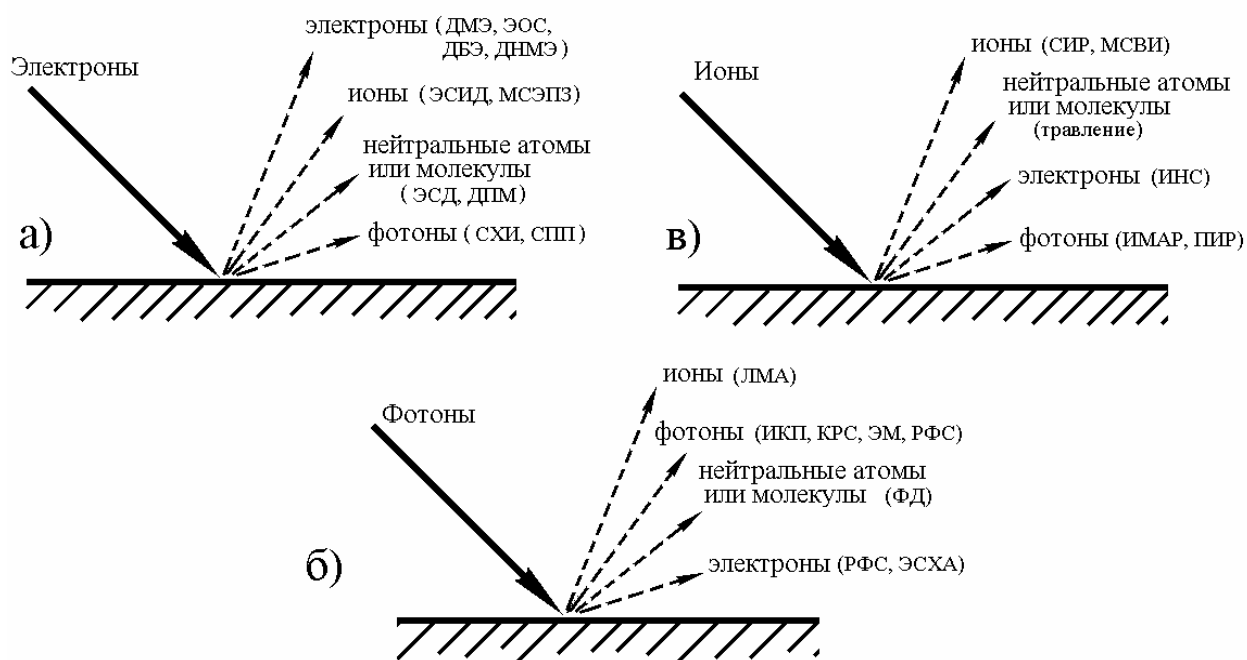


Рис. 7.4. Схема принципов работы спектральных методов: а) методы, основанные на электронном облучении, б) методы, основанные на облучении фотонами, в) методы, основанные на ионном облучении; ЭОС – электронная Оже-спектроскопия, ДМЕ – дифракция медленных электронов, ДБЭ – дифракция быстрых электронов, ДНМЭ – дифракция неупругоотраженных медленных электронов, ЭСИД – электронно-стимулированная ионная десорбция, МСЭПЗ – масс-спектроскопия с электронным поверхностным зондом, ЭСД – электронно-стимулированная десорбция, ДПМ – десорбция поверхностных молекул, СХИ – спектроскопия характеристического излучения, СПП – спектроскопия пороговых потенциалов, ЛМА – лазерный микронзондовый анализ, ИКП – инфракрасное поглощение, КРС – комбинированное рассеяние света, ЭМ – эллипсометрия видимого света, ФД – фотодесорбция, РФЭС или ЭСХА – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИОР – спектрометрия ионного рассеяния, МСВИ – масс-спектроскопия вторичных ионов, ИНС – ионно-нейтрализационная спектроскопия, ИМАР – ионный микронзонд с анализом рентгеновских лучей, ПИР – рентгеновское излучение, создаваемое протонами [129,130].

атомов, которые их испустили. Таким образом, анализ энергетических спектров Оже-электронов позволяет судить о химическом составе поверхностного слоя исследуемого вещества, а в ряде случаев также дает сведения о химических связях атомов в нем. Существует возможность определения всех элементов тяжелее гелия. В приборах реализующих электронную Оже-спектроскопию энергия электронов в падающем пучке составляет 0,1-3 кэВ [129,130]. При этом исследуется состав поверхности на глубине 0,5-3,0 нм. Основной вклад в сигнал дают первые два-три слоя атомов. Разрешение по поверхности определяется диаметром первичного

пучка электронов и составляет до 50 нм.

#### Масс-спектроскопия вторичных ионов

При этом методе происходит распыление поверхности исследуемого материала пучком ионов с последующим анализом продуктов распыления, а именно выбитых вторичных ионов. Вторичные ионы несут информацию о химическом составе 2-3 поверхностных атомных слоев в зоне зонда и исследуются посредством масс-спектрометра. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять все химические элементы, включая водород и гелий. Разрешение по глубине составляет 1-10 нм, а по поверхности зависит от устройства формирования ионного пучка и может составлять от 3 мм до 500 нм, а при использовании специальных источников ионов и до 40 нм [129,130].

#### Лазерный микрозондовый анализ

Метод основан на использовании пучка импульсного лазерного излучения, под действием которого происходит испарение микрообъема материала из выбранной точки поверхности и его ионизация [130]. Образующиеся ионы анализируются масс-спектрометром. Исследование материала проводят в вакууме. Длительность импульса излучения в ультрафиолетовом диапазоне светового спектра составляет 30 нс и менее. Диаметр пятна достигает порядка 100-500 нм. Благодаря относительно малой плотности энергии в пятне ( $10^8$ - $10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>), невысокой начальной энергии испарившихся ионов (порядка 60 эВ) и малому рассеянию этой энергии обеспечивается высокая чувствительность анализа при весьма низких одержаниях элементов. Метод позволяет исследовать все виды материалов и анализировать как положительные, так и отрицательные ионы всех химических элементов, а также разрешать изотопы и идентифицировать органические радикалы. Недостатком метода является достаточно низкая точность определения количественного содержания элементов (для основных элементов погрешность до 10 %, а для элементов, присутствующих в очень малом количестве – до 30 %).

### **7.3. Сканирующие зондовые методы исследования**

Данная группа методов является наиболее широко используемой в области наноматериалов и нанотехнологий. Основная идея всех методов данной группы заключается в использовании зонда – устройства считывания информации с поверхности исследуемого материала. В большинстве случаев в качестве рабочего тела зонда используется алмазная игла с радиусом при вершине порядка 10 нм. С помощью высокоточного позиционирующего (сканирующего) механизма зонд перемещают над поверхностью образца по трем координатам. Как правило имеется два диапазона перемещения зонда: грубое перемещение с относительно низкой точностью и высокой скоростью

и точное перемещение с достаточно низкой скоростью и высокой точностью позиционирования до 0,1-1 нм. Большая точность позиционирования обеспечивается как правило по высоте. Сигнал от зонда обрабатывается с помощью компьютера и преобразуется в трехмерное изображение. Для обработки снимаемых сигналов, их фильтрации и корректировки используются специальные пакеты программ. Стоимость и размеры зондовых микроскопов, как правило, значительно ниже, чем у электронных, а возможности вполне соизмеримы. Тем более, что для ряда вариантов зондовой микроскопии наличие вакуума не требуется, материалы исследования могут быть самые разнообразные, в том числе изоляторы, полупроводники, биологические объекты. При этом исследования могут проводиться без существенного повреждения объекта и с достаточно простой подготовкой его поверхности (например только полировка отдельного участка).

#### Сканирующая туннельная микроскопия (STM)

В этом методе в качестве зонда используется электропроводящее острие (рис. 7.5). Между зондом и образцом создается электрическое напряжение порядка 01-10 В. В зазоре возникает туннельный ток величиной около 1-10 нА, который зависит от свойств и конфигурации атомов на исследуемой поверхности материала. Этот ток регистрируется приборами. Туннельным этот метод называется в связи с тем, что ток возникает вследствие туннельного эффекта, а именно квантового перехода электрона через область, запрещенную классической механикой. Этой областью и является зазор величиной 2-10 Å между кончиком иглы и ближайшей точкой поверхности исследуемого материала. Энергия туннелирующих электронов составляет порядка 1 эВ [4]. В современных приборах реализуют режим, при котором величина туннельного тока поддерживается постоянной за счет приборной реализации обратной связи, меняющей величину зазора (перемещением зонда по оси Z). В наиболее благоприятных условиях метод сканирующей туннельной микроскопии обеспечивает разрешение по плоскости (координаты  $x$  и  $y$ ) до 1 Å, а по высоте (координата  $z$ ) – до 0,01 Å [4]. Имеется много вариантов модернизации и дополнения этого метода. Так сканирующая туннельная спектроскопия основана на анализе вольтамперных характеристик в разных точках поверхности или получении изображений поверхности при разных напряжениях. В первом случае можно по величине второй производной туннельного тока определять тип атома, над которым



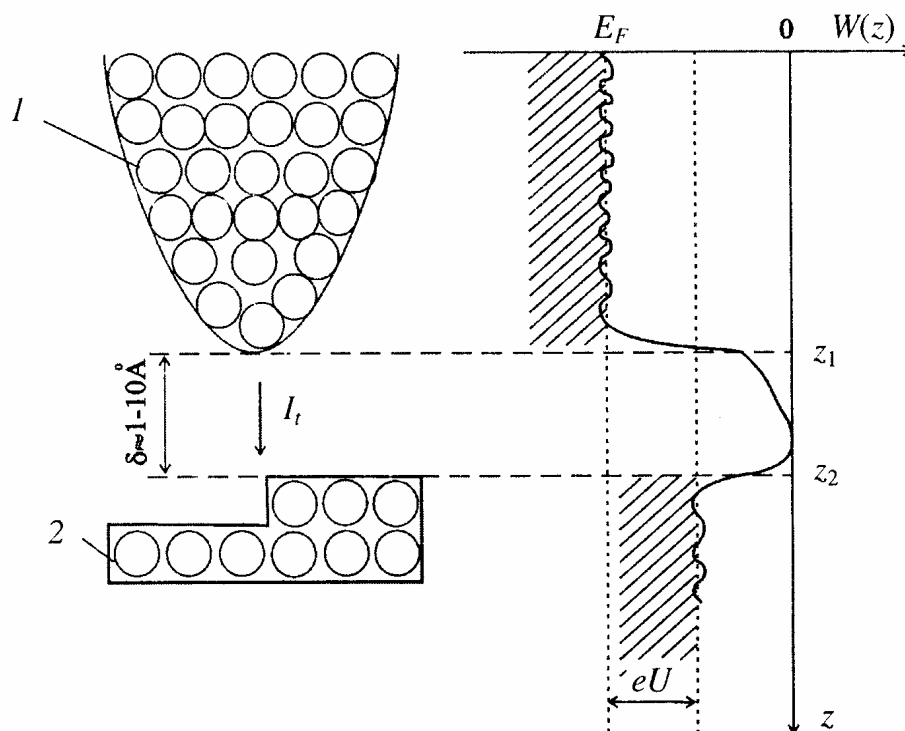


Рис. 7.5. Принципиальная схема действия сканирующего туннельного микроскопа: 1- зонд, 2- исследуемый образец,  $I_t$  – туннельный ток в зазоре величиной  $\delta$ ,  $E_F$  - уровень Ферми,  $U$  - напряжение, приложенное между зондом и образцом,  $W$  – энергия,  $e$  – заряд электрона,  $Z$  - ось координат по высоте [4].

остановилась игла, а во втором случае – определять параметры зонной структуры для полупроводников и сверхпроводников[4].

Ограничениями метода сканирующей туннельной микроскопии являются обязательность электропроводности материала исследуемого образца и необходимость высокого или сверхвысокого вакуума и низких температур (до 50-100 К) для получения высоких разрешений. В то же время для разрешения в диапазоне порядка 1 нм эти требования необязательны.

### Атомно-силовая микроскопия (AFM)

В этом методе регистрируют изменение силы взаимодействия кончика зонда (иглы) с исследуемой поверхностью. Игла располагается на конце консольной балочки с известной жесткостью, способной изгибаться под действием небольших сил, возникающих между поверхностью образца и вершиной острия (рис. 7.6). Эти силы в ряде вариантов метода могут быть

Ван-дер-Ваальсовскими (молекулярными), электростатическими или магнитными. Балочка с иглой носит название кантилевера. Деформация

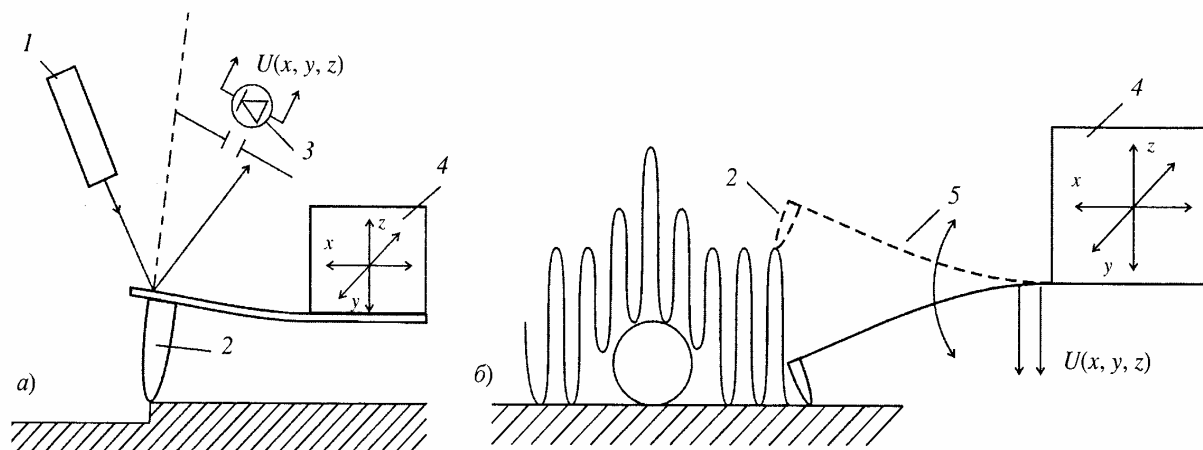


Рис. 7.6. Схемы двух мод метода атомно-силовая микроскопии: а) контактная мода, б) квазиконтактная мода [4]: 1- лазер, 2- игла, 3- система измерения прогиба или колебаний кантилевера, 4- система регистрации усилий, действующих на иглу.

кантилевера измеряется по отклонению лазерного луча, падающего на его тыльную поверхность, или с помощью пьезорезистивного эффекта, возникающего в материале кантилевера при изгибе [4].

Имеются две моды варианта метода атомно-силовая микроскопии. При *контактной моде* кончик иглы (алмазной, фулеритовой или кремниевой с упрочняющим покрытием) в рабочем режиме непрерывно находится в контакте с исследуемой поверхностью. При простоте реализации этой моды имеется и недостаток – возможность повреждения исследуемого материала или иглы. При «*квазиконтактном*» или «*неконтактном*» режиме проводится измерение параметров собственных колебаний кантилевера (резонансные частоты, затухания колебаний, сдвиг фаз между воздействующей силой и смещением). Игла кантилевера находится в этом случае на некотором расстоянии от поверхности образца (10-500 Å) и взаимодействует с ней посредством относительно далекодействующих сил Ван-дер-Ваальса [4].

В ряде современных приборов существует возможность измерения усилий трения иглы, снятие карт упругости изучаемых участков материала, электрического импеданса, проведения испытаний нанотвердости методом царапания, а при использовании полупроводниковых алмазных игл – емкость поверхности образца, проводимость приповерхностного слоя, определение концентрации примесей по величине изменения емкости.. Разрешение по

плоскости (координаты  $x$  и  $y$ ) составляет порядка 1 нм, а по высоте (координата  $z$ ) – до 0,1 нм. Узким местом метода является стойкость материала иглы. Однако для большинства исследуемых материалов твердости алмазной или фуллеритовой иглы вполне хватает.

### Магнитосиловая зондовая микроскопия (MFM)

Данный метод фактически является разновидностью предыдущего. Отличие заключается в том, что кончик иглы кантилевера выполняется из магнитного материала или игла имеет ферромагнитное покрытие. При этом кантилевер становится чувствительным к магнитной структуре образца. Разрешение этого метода пока составляет порядка 10-50 нм [4]. Использование магнитосиловой зондовой микроскопии особенно перспективно при исследованиях тонких пленок ферромагнетиков, например для целей электроники.

### Сканирующая микроскопия ближней оптической зоны (SNOM)

В этом методе, иногда называемом также ближнепольной оптической микроскопией, в качестве зонда используется световой волновод (стекловолокно), сужающийся на конце, обращенном к исследуемому образцу (рис. 7.7). При этом минимальный диаметр кончика световолокна

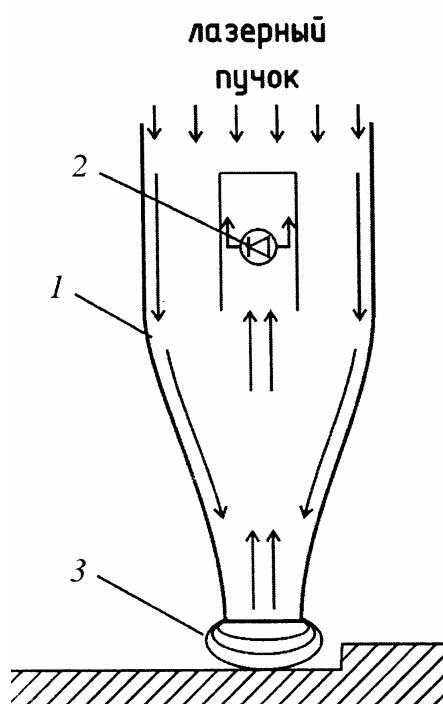


Рис. 7.7. Принципиальная схема метода сканирующей микроскопии ближней оптической зоны: 1 – волновод, 2- фотоприемник, 3- световое поле открытого

---

конца волновода (с диаметром меньше длины волны светового излучения) [4].

должен быть меньше длины волны светового излучения. В этих условиях световая волна не выходит из волновода на большое расстояние, а лишь слегка «выглядывает» из его кончика [4]. На другом конце волновода располагаются лазер и чувствительный фотоприемник отраженного от свободного торца волновода света. С учетом малого расстояния между исследуемой поверхностью и кончиком зонда сигналом, используемым для построения трехмерного изображения поверхности, являются амплитуда и фаза отраженной световой волны. Метод позволяет достигать разрешения до 10 нм. В ряде приборов самого последнего поколения с использованием нанотехнологий лазер и фотоприемник стали располагать на кончике иглы атомно-силового микроскопа, что позволяет объединять возможности обоих методов [4].

## 7. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Для исследования наноматериалов в принципе могут применяться практически те же методы, что и для исследования обычных кристаллических материалов. Однако у наноматериалов существует особая специфика, которая заключается в предъявлении повышенных требований к разрешающей способности методов, а именно возможность исследовать участки поверхности образцов с размерами менее 100-200 нм. Таким образом, можно выделить ряд методов структурного и химического анализа, применение которых позволяет учесть специфику наноматериалов. Ниже представлены основные из таких методов.

### 7.1. Электронная микроскопия.

По сравнению со световыми микроскопами использование электронного луча с малой длиной волны позволяет существенно увеличить разрешающую способность.

В настоящее время используются несколько конструкций электронных микроскопов: просвечивающие, растровые (сканирующие), эмиссионные и отражательные. Наибольшее применение при исследованиях наноматериалов нашли методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

#### Просвечивающая электронная микроскопия.

Просвечивающая электронная микроскопия дает возможность получить в одном эксперименте изображения с высоким разрешением и микродифракционные картины одного и того же участка образца. Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до 0,1 нм и размер участка, с которого снимается микродифракционная картина - до 50 нм. В связи с этим стали иногда употреблять термин «просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения» [8]. По полученному изображению можно судить о строении материала, а по дифракционной картине – о типе кристаллической решетки.

Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рис. 7.1. Он состоит из электронной пушки и системы электромагнитных линз, заключенных в вертикально расположенную колонну, в которой поддерживается вакуум  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па [128-130]. Осветительная система микроскопа включает электронную пушку и двухлинзовый конденсатор. Электронная пушка состоит из катода (нагретая нить из W или LaB<sub>6</sub>), эмитирующего электроны, фокусирующих электродов (на них подается больший отрицательный потенциал) и анода в виде пластинки с отверстием. Между катодом и анодом создается мощное электрическое поле с ускоряющим напряжением (в современных микроскопах 500-3500кВ). С увеличением скорости происходит уменьшение длины волны ( $\lambda=h/mv$ ,  $\lambda=h(2meU)^{-1/2}$ ) и изменение массы электрона. С

уменьшением длины волны возрастает разрешающая способность оптической системы просвечивающего электронного микроскопа. Рост ускоряющего напряжения также приводит к возрастанию проникающей способности электронов. На микроскопах с напряжением 1000 и более кВ возможно изучение образцов толщиной до 5-10 мкм. Проходя через отверстие анода пучок электронов попадает в конденсоры и корректор юстировки, где происходит окончательное наведение электронного луча на изучаемый образец. После прохождения объекта электроны рассеиваются. Их фокусировка и получение первичного изображения на экране осуществляется с помощью системы линз (объективной, промежуточной и т.п.). Аппретурная диафрагма позволяет выбрать из всех электронов, прошедших через образец, либо только сильно рассеянные электроны, либо

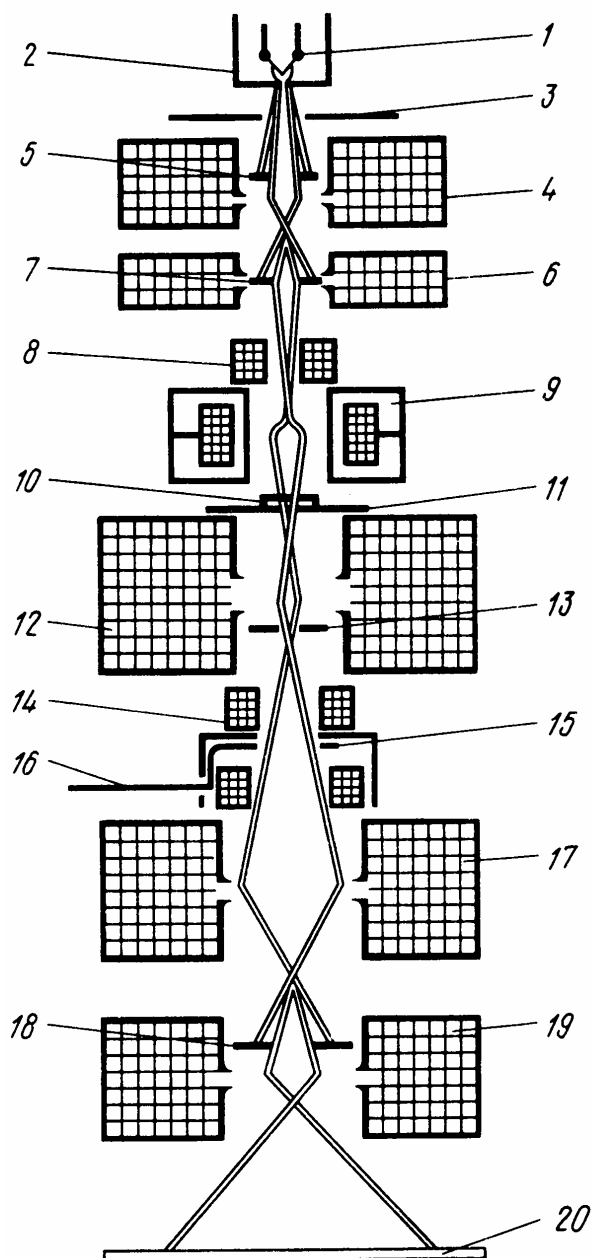


Рис. 7.1. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа [128,129]:

1- катод, 2- фокусирующий электрод, 3- анод, 4- первый конденсор, 5- диафрагма первого конденсора, 6- второй конденсор, 7- диафрагма второго конденсора, 8- стигматор второго конденсора, 9- корректор юстировки, 10- объект исследования, 11- столик для объектов, 12- объективная линза, 13- апертурная диафрагма, 14- стигматор объективной линзы, 15- секторная диафрагма, 16- стигматор промежуточной линзы, 17- промежуточная линза, 18- диафрагма поля зрения, 19- проекционная линза, 20- экран для наблюдения.

нерассеянные или слаборассеянные электроны. В первом случае на полученном изображении более светлыми будут выглядеть участки, соответствующие участкам образца с большей рассеивающей способностью (темнопольное изображение), а во втором – наоборот (светлопольное изображение). Фиксация изображения на ранее выпущенных микроскопах осуществлялась на фотопленку или фотопластинки. В современных микроскопах используются цифровые фото- и кинокамеры. Для уменьшения явления астигматизма, вызванного отклонениями в симметрии магнитного поля электромагнитных линз и нарушения геометрической формы полюсных наконечников. Для микродифракционных исследований в состав микроскопа включают подвижную селекторную диафрагму, которая в этом случае заменяет апертурную.

Существует три разновидности метода просвечивающей электронной микроскопии: прямой, полупрямой и косвенный.

Прямой метод дает наиболее полную информацию о структуре объекта, которым служит тонкая металлическая пленка (фольга) прозрачная или полупрозрачная для электронов. Обычно фольги получают путем утонения массивных образцов. На последних стадиях процесса утонения наиболее часто применяют технологию электрохимической полировки. В ряде случаев фольги получают также путем физического напыления в вакууме на водорастворимые подложки (NaCl, KCl). При исследованиях по этому методу удается различать отдельные дислокации и их скопления. Иногда микроскопы снабжают специальными приставками. Например, при использовании приставки, позволяющей растягивать фольгу в колонне микроскопа, можно непосредственно наблюдать эволюцию дислокационной структуры при деформации. При исследовании этим методом можно проводить и микродифракционный анализ. В зависимости от состава материала в зоне изучения получают диаграммы в виде точек (монокристаллы, или поликристаллы с зерном больше зоны исследования), сплошные или состоящие из отдельных рефлексов (очень мелкие кристаллики в зернах или несколько малых зерен). Расчет этих диаграмм аналогичен расчету рентгеновских дебаеграмм. С помощью микродифракционного анализа можно также определять ориентировки кристаллов и разориентировки зерен и субзерен. Просвечивающие электронные микроскопы с очень узким лучом позволяют по спектру энергетических потерь электронов прошедших через изучаемый объект, проводить локальный химический анализ материала, в том числе анализ на легкие элементы (бор, углерод, кислород, азот).

Косвенный метод связан с исследованием не самого материала, а тонких реплик, получаемых с поверхности образца. В методическом плане он наиболее простой, так как изготовление фольг является сложным и достаточно длительным процессом. Изготовление реплик значительно проще. Его проводят либо путем напыления в вакууме на поверхность образца пленки углерода, кварца, титана или др. веществ, которую можно

потом отделить от образца, либо используют легко отделяемые оксидные пленки (например для меди), получаемые оксидированием поверхности. Еще более перспективно использование реплик в виде полимерных или лаковых пленок, наносимых в жидком виде на поверхность шлифа. Для косвенного метода не требуются дорогостоящие высоковольтные микроскопы. Однако, косвенный метод значительно уступает в разрешении прямому. Разрешение лимитируется точностью самой реплики и достигает в лучшем случае (углеродные реплики) несколько нм. Кроме того возможно появление различных искажений и артефактов в процессе изготовления самой реплики. Поэтому этот метод применяется в настоящее время достаточно редко. Многие его задачи, в том числе фрактография, в значительной мере решаются теперь методами растровой электронной микроскопии.

Полупрямой метод иногда применяют при исследовании гетерофазных сплавов. В этом случае основную фазу (матрицу) изучают с помощью реплик (косвенный метод), а частицы, извлеченные из матрицы в реплику, исследуют прямым методом, в т.ч. и с помощью микродифракции. При этом методе реплика перед отделением разрезается на мелкие квадратики, а затем образец протравливают по режиму, обеспечивающему растворение материала матрицы и сохранение частиц других фаз. Травление проводят до полного отделения пленки-реплики от основы. Особенно удобен метод при изучении мелкодисперсных фаз в матрице при малой объемной их доле. Отсутствие у реплики собственной структуры позволяет исследовать дифракционные картины от частиц. При прямом методе такие картины выявить и отделить от картины для матрицы очень сложно.

### Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

В растровом электронном микроскопе изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным (5-10 нм) лучом электронов. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5-1000 нм [128-130]. При взаимодействии электронов с поверхностью исследуемого материала протекает ряд сложных процессов, приводящих к появлению излучений различной природы (рис. 7.2). Эти излучения можно регистрировать с применением различных приборов и датчиков. Для формирования картины поверхности используют отраженные электроны и вторичные электроны. Создаваемые ими сигналы после их регистрации приборами усиливают, а затем используют для модуляции яркости изображения на электронно-лучевой трубке, развертка которой синхронна со смещением электронного зонда. Таким образом, между каждой точкой на поверхности образца ставится в соответствие точка на экране электронно-лучевой трубки. Яркость изображения точки пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующей точки на изучаемой поверхности.

При использовании сигнала от отраженных электронов получается информация от слоя толщиной 1-2 мкм и диаметром существенно большим



зоны падения электронного луча. Изображение поверхности получается с не очень высоким разрешением, зато отличается сильным черно-белым контрастом. Такой режим может быть полезен при изучении структуры на металлографических шлифах.

При использовании сигнала от вторичных электронов достигается наибольшее разрешение, так как вторичные электроны возникают в слое толщиной порядка 1 нм, а зона их возникновения ограничена областью вокруг падения электронного луча. Контрастность изображения несколько ниже, чем при использовании отраженных электронов, однако оно имеет стереометрический характер.

Важным достоинством растровой электронной микроскопии является сочетание большой разрешающей способности (до 10 нм, а при использовании специальных катодов из гексаборида лантана – до 5 нм) с большой глубиной фокуса (при разрешении 10 нм она составляет 1 мкм). Это позволяет проводить высококачественные исследования поверхности шероховатых образцов. В ряде приборов вместо катода используют автоэмиссионные пушки, что позволяет получать очень узкие электронные лучи и доводить предельное разрешение до 0,5 нм. Следует отметить, что предельное разрешение шероховатых образцов будет существенно меньше, чем гладких. Недостатком метода РЭМ является возможность исследования только проводящих материалов. Для исследования изоляторов на их поверхность обычно напыляют тонкую пленку электропроводящего вещества, например углерода. Существуют и другие методы приспособления РЭМ к исследованию таких объектов.

Принципиальная схема растрового электронного микроскопа приведена на рис. 7.3. Эмитируемые катодом электроны ускоряются и

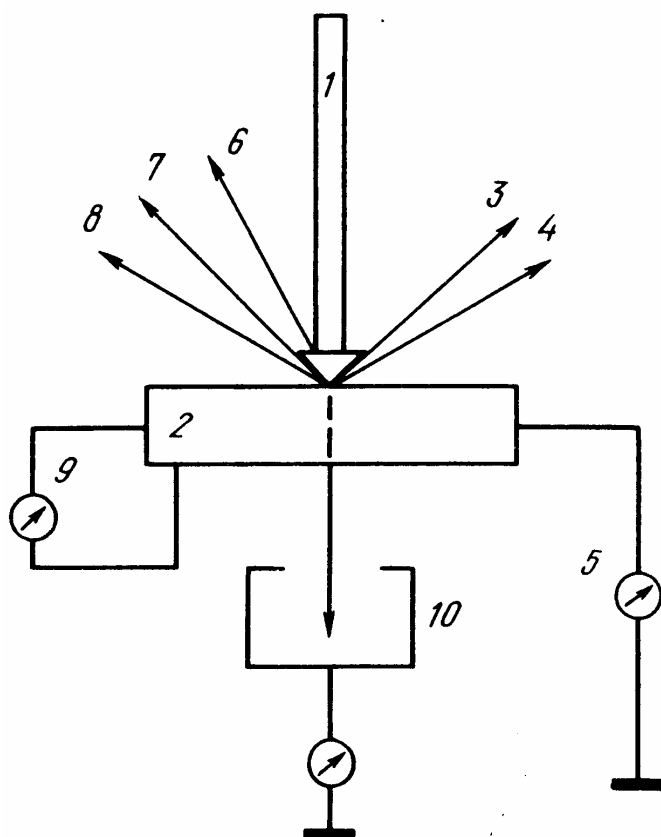


Рис. 7.2.  
Эффекты, возникающие при взаимодействии электронного луча с веществом [128,129]: 1- электронный луч, 2- изучаемый образец, 3- отраженные электроны, 4- вторичные электроны, 5- ток от поглощенных электронов, 6- катодолуминисценция, 7- рентгеновское излучение, 8- электроны, 9- наведенный ток, 10- электроны прошедшие через образец.

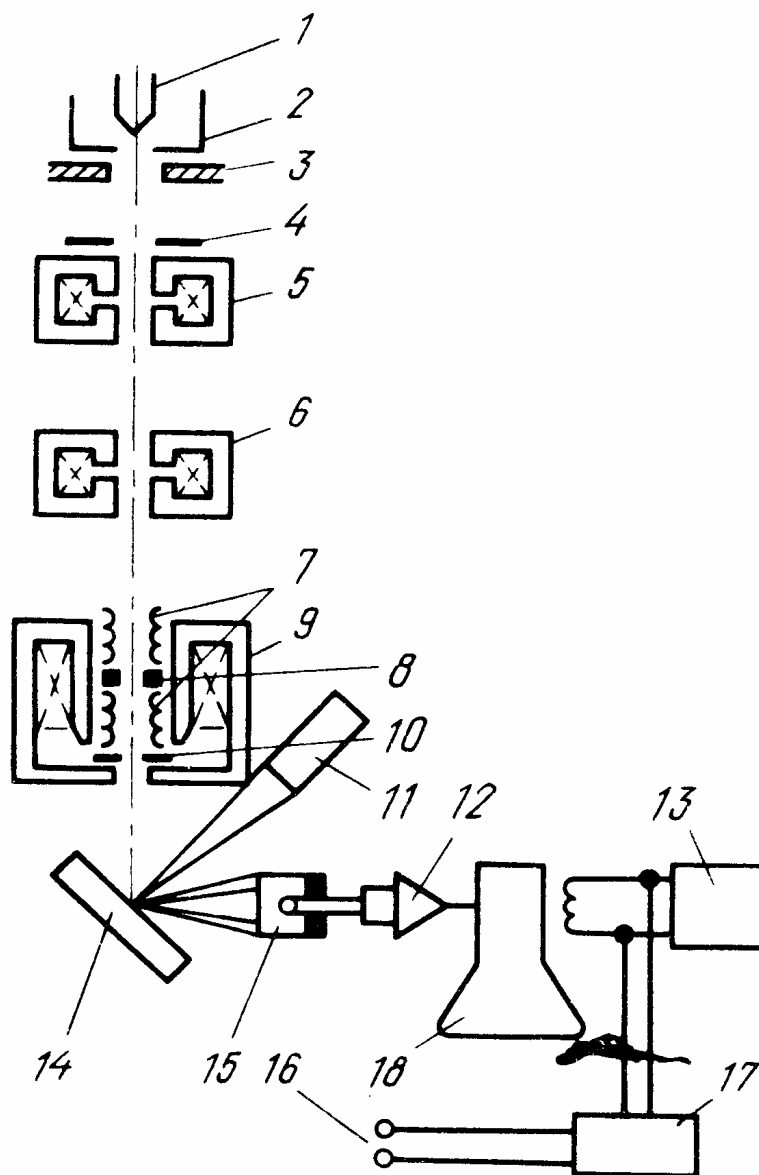


Рис. 7.3. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа [128,129]: 1- катод, 2- цилиндр Венельта, 3- анод, 4,10 – ограничивающие диафрагмы, 5,6- конденсорные линзы, 7- отклоняющие катушки, 8- стигматор, 9- объективная линза, 11- детектор рентгеновского излучения, 12- усилитель, 13- генератор развертки, 14- изучаемый образец, 15- детектор вторичных электронов, 16- подача сигнала на отклоняющие катушки, 17- управление увеличением, 18- электронно-лучевая трубка.

формируются в электронный луч (зонд) с помощью системы диафрагм, линз, стигматоров и т.п.. Отклоняющие катушки, соединенные с генератором, обеспечивают синхронную с электронно-лучевой трубкой развертку (сканирование) электронного зонда по изучаемому участку поверхности образца. Формирование яркости изображения осуществляется по сигналам от детекторов отраженных электронов, вторичных электронов и рентгеновского излучения. Управление увеличением (от 20 до 10000) осуществляется специальным устройством путем изменения отношения

амплитуд развертки луча по экрану и электронного зонда по образцу.

В связи с тем, что при облучении материала электронами возникает рентгеновское излучение в РЭМ широкое применение находит также метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Поэтому почти для всех растровых электронных микроскопов предусмотрено конструктивное совмещение этих методов. Имеется возможность регистрировать спектры длин волн компонентов рентгеновского излучения и энергий рентгеновских квантов. Это обеспечивает проведение высокочувствительного (десятые – тысячные доли процента) качественного и количественного анализа химического состава поверхности изучаемого материала, в том числе в отдельно выбранной точке. Пространственное разрешение РСМА составляет до 200-500 нм и сильно зависит от качества подготовки поверхности образцов.

## **7.2. Спектральные методы исследования.**

К спектральным методам обычно относят методы исследования поверхности твердых тел, основанные на анализе энергетических спектров отраженных излучений, возникающих при облучении изучаемого материала электронами, ионами и фотонами (рис. 7.4). Таких методов в настоящее время известно несколько десятков. Однако не все из этих методов имеют преимущественное или особенное применение в области исследования наноматериалов. Так, например широко известный метод рентгеноспектрального микроанализа имеет при количественном анализе диаметр анализируемого участка на образце не лучше 1-2 мкм, а метод рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – даже 2-10 мм. В связи с этим ниже будет рассмотрен ряд методов, которые с одной стороны по своим возможностям представляют интерес именно для изучения наноматериалов, а с другой - являются наиболее иллюстративными и достаточно широко используемыми.

### Электронная Оже-спектроскопия (AES)

Этот метод основан на энергетическом анализе вторичных Оже-электронов. Эффект Оже назван по имени французского физика, открывшего его в 1925 г. Падающий электрон выбивает электрон внутренней оболочки атома. В результате возбуждения атомов на поверхности образца наблюдается эмиссия вторичных электронов. Малая доля из них (порядка  $10^{-5}$ ) покидает образец в результате межорбитальных переходов без одновременного испускания фотонов (квантов рентгеновского излучения). Такие электроны называются Оже-электронами. Кинетическая энергия Оже-электрона определяется разницей энергий внутренней оболочки, с которой электрон был выбит, и энергией более высоколежащего энергетического уровня, откуда на образовавшуюся вакансию переходит электрон с выбросом Оже-электрона. По энергии Оже-электронов можно судить о свойствах

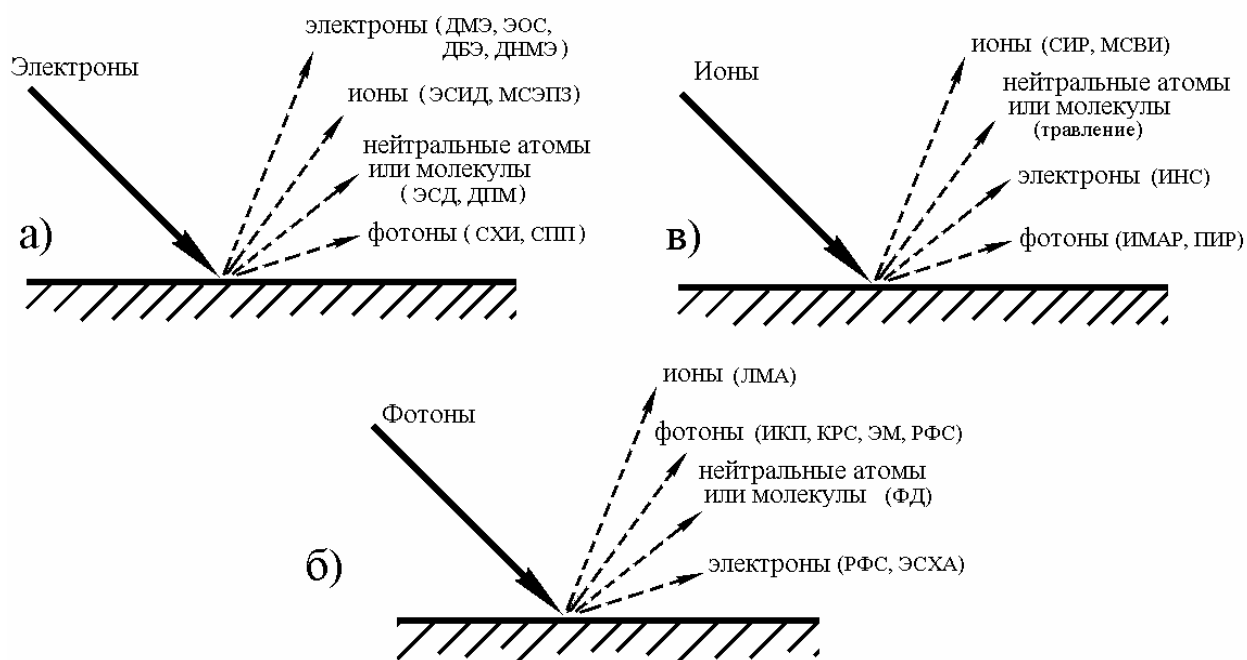


Рис. 7.4. Схема принципов работы спектральных методов: а) методы, основанные на электронном облучении, б) методы, основанные на облучении фотонами, в) методы, основанные на ионном облучении; ЭОС – электронная Оже-спектроскопия, ДМЕ – дифракция медленных электронов, ДБЭ – дифракция быстрых электронов, ДНМЭ – дифракция неупругоотраженных медленных электронов, ЭСИД – электронно-стимулированная ионная десорбция, МСЭПЗ – масс-спектроскопия с электронным поверхностным зондом, ЭСД – электронно-стимулированная десорбция, ДПМ – десорбция поверхностных молекул, СХИ – спектроскопия характеристического излучения, СПП – спектроскопия пороговых потенциалов, ЛМА – лазерный микрозондовый анализ, ИКП – инфракрасное поглощение, КРС – комбинированное рассеяние света, ЭМ – эллипсометрия видимого света, ФД – фотодесорбция, РФЭС или ЭСХА – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИОР – спектрометрия ионного рассеяния, МСВИ – масс-спектроскопия вторичных ионов, ИНС – ионно-нейтрализационная спектроскопия, ИМАР – ионный микрозонд с анализом рентгеновских лучей, ПИР – рентгеновское излучение, создаваемое протонами [129,130].

атомов, которые их испустили. Таким образом, анализ энергетических спектров Оже-электронов позволяет судить о химическом составе поверхностного слоя исследуемого вещества, а в ряде случаев также дает сведения о химических связях атомов в нем. Существует возможность определения всех элементов тяжелее гелия. В приборах реализующих электронную Оже-спектроскопию энергия электронов в падающем пучке составляет 0,1-3 кэВ [129,130]. При этом исследуется состав поверхности на глубине 0,5-3,0 нм. Основной вклад в сигнал дают первые два-три слоя атомов. Разрешение по поверхности определяется диаметром первичного

пучка электронов и составляет до 50 нм.

#### Масс-спектроскопия вторичных ионов

При этом методе происходит распыление поверхности исследуемого материала пучком ионов с последующим анализом продуктов распыления, а именно выбитых вторичных ионов. Вторичные ионы несут информацию о химическом составе 2-3 поверхностных атомных слоев в зоне зонда и исследуются посредством масс-спектрометра. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять все химические элементы, включая водород и гелий. Разрешение по глубине составляет 1-10 нм, а по поверхности зависит от устройства формирования ионного пучка и может составлять от 3 мм до 500 нм, а при использовании специальных источников ионов и до 40 нм [129,130].

#### Лазерный микрозондовый анализ

Метод основан на использовании пучка импульсного лазерного излучения, под действием которого происходит испарение микрообъема материала из выбранной точки поверхности и его ионизация [130]. Образующиеся ионы анализируются масс-спектрометром. Исследование материала проводят в вакууме. Длительность импульса излучения в ультрафиолетовом диапазоне светового спектра составляет 30 нс и менее. Диаметр пятна достигает порядка 100-500 нм. Благодаря относительно малой плотности энергии в пятне ( $10^8$ - $10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>), невысокой начальной энергии испарившихся ионов (порядка 60 эВ) и малому рассеянию этой энергии обеспечивается высокая чувствительность анализа при весьма низких одержаниях элементов. Метод позволяет исследовать все виды материалов и анализировать как положительные, так и отрицательные ионы всех химических элементов, а также разрешать изотопы и идентифицировать органические радикалы. Недостатком метода является достаточно низкая точность определения количественного содержания элементов (для основных элементов погрешность до 10 %, а для элементов, присутствующих в очень малом количестве – до 30 %).

### **7.3. Сканирующие зондовые методы исследования**

Данная группа методов является наиболее широко используемой в области наноматериалов и нанотехнологий. Основная идея всех методов данной группы заключается в использовании зонда – устройства считывания информации с поверхности исследуемого материала. В большинстве случаев в качестве рабочего тела зонда используется алмазная игла с радиусом при вершине порядка 10 нм. С помощью высокоточного позиционирующего (сканирующего) механизма зонд перемещают над поверхностью образца по трем координатам. Как правило имеется дав диапазона перемещения зонда: грубое перемещение с относительно низкой точностью и высокой скоростью

и точное перемещение с достаточно низкой скоростью и высокой точностью позиционирования до 0,1-1 нм. Большая точность позиционирования обеспечивается как правило по высоте. Сигнал от зонда обрабатывается с помощью компьютера и преобразуется в трехмерное изображение. Для обработки снимаемых сигналов, их фильтрации и корректировки используются специальные пакеты программ. Стоимость и размеры зондовых микроскопов, как правило, значительно ниже, чем у электронных, а возможности вполне соизмеримы. Тем более, что для ряда вариантов зондовой микроскопии наличие вакуума не требуется, материалы исследования могут быть самые разнообразные, в том числе изоляторы, полупроводники, биологические объекты. При этом исследования могут проводиться без существенного повреждения объекта и с достаточно простой подготовкой его поверхности (например только полировка отдельного участка).

#### Сканирующая туннельная микроскопия (STM)

В этом методе в качестве зонда используется электропроводящее острие (рис. 7.5). Между зондом и образцом создается электрическое напряжение порядка 01-10 В. В зазоре возникает туннельный ток величиной около 1-10 нА, который зависит от свойств и конфигурации атомов на исследуемой поверхности материала. Этот ток регистрируется приборами. Туннельным этот метод называется в связи с тем, что ток возникает вследствие туннельного эффекта, а именно квантового перехода электрона через область, запрещенную классической механикой. Этой областью и является зазор величиной 2-10 Å между кончиком иглы и ближайшей точкой поверхности исследуемого материала. Энергия туннелирующих электронов составляет порядка 1 эВ [4]. В современных приборах реализуют режим, при котором величина туннельного тока поддерживается постоянной за счет приборной реализации обратной связи, меняющей величину зазора (перемещением зонда по оси Z). В наиболее благоприятных условиях метод сканирующей туннельной микроскопии обеспечивает разрешение по плоскости (координаты  $x$  и  $y$ ) до 1 Å, а по высоте (координата  $z$ ) – до 0,01 Å [4]. Имеется много вариантов модернизации и дополнения этого метода. Так сканирующая туннельная спектроскопия основана на анализе вольтамперных характеристик в разных точках поверхности или получении изображений поверхности при разных напряжениях. В первом случае можно по величине второй производной туннельного тока определять тип атома, над которым

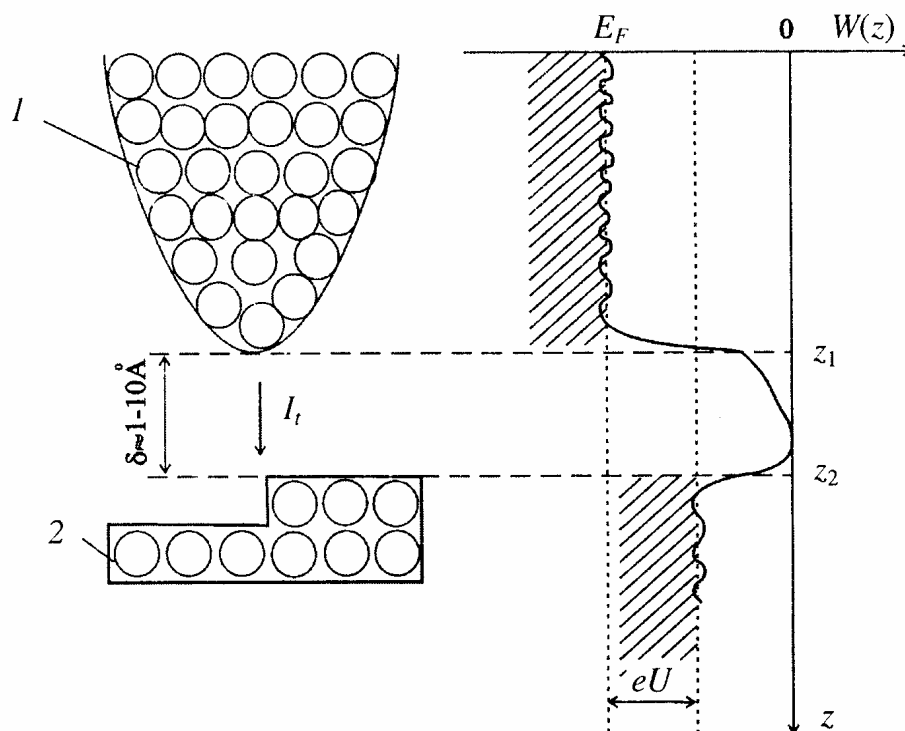


Рис. 7.5. Принципиальная схема действия сканирующего туннельного микроскопа: 1- зонд, 2- исследуемый образец,  $I_t$  – туннельный ток в зазоре величиной  $\delta$ ,  $E_F$  - уровень Ферми,  $U$  - напряжение, приложенное между зондом и образцом,  $W$  – энергия,  $e$  – заряд электрона,  $Z$  - ось координат по высоте [4].

остановилась игла, а во втором случае – определять параметры зонной структуры для полупроводников и сверхпроводников[4].

Ограничениями метода сканирующей туннельной микроскопии являются обязательность электропроводности материала исследуемого образца и необходимость высокого или сверхвысокого вакуума и низких температур (до 50-100 К) для получения высоких разрешений. В то же время для разрешения в диапазоне порядка 1 нм эти требования необязательны.

### Атомно-силовая микроскопия (AFM)

В этом методе регистрируют изменение силы взаимодействия кончика зонда (иглы) с исследуемой поверхностью. Игла располагается на конце консольной балочки с известной жесткостью, способной изгибаться под действием небольших сил, возникающих между поверхностью образца и вершиной острия (рис. 7.6). Эти силы в ряде вариантов метода могут быть



Ван-дер-Ваальсовскими (молекулярными), электростатическими или магнитными. Балочка с иглой носит название кантилевера. Деформация

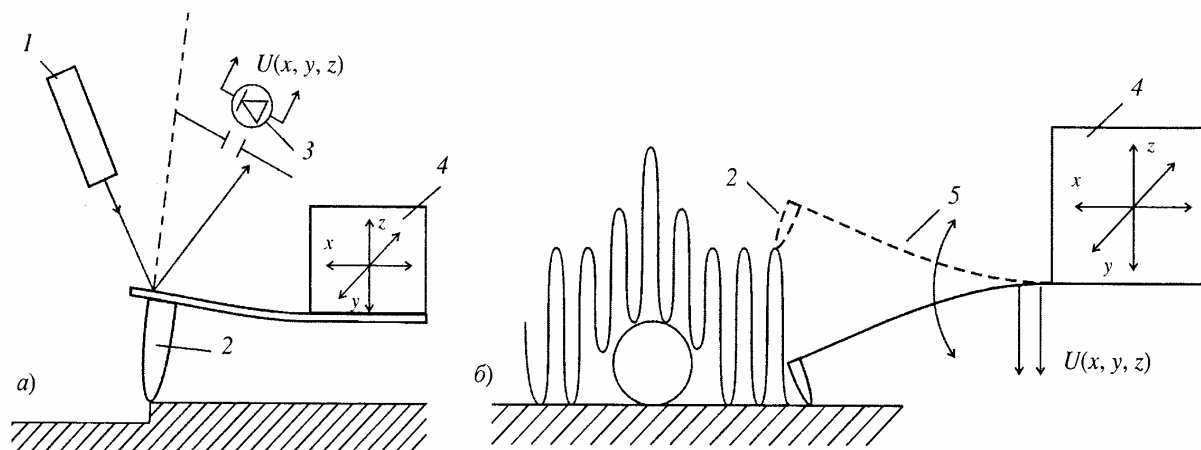


Рис. 7.6. Схемы двух мод метода атомно-силовой микроскопии: а) контактная мода, б) квазиконтактная мода [4]: 1- лазер, 2- игла, 3- система измерения прогиба или колебаний кантилевера, 4- система регистрации усилий, действующих на иглу.

кантилевера измеряется по отклонению лазерного луча, падающего на его тыльную поверхность, или с помощью пьезорезистивного эффекта, возникающего в материале кантилевера при изгибе [4].

Имеются две моды варианта метода атомно-силовой микроскопии. При *контактной моде* кончик иглы (алмазной, фулеритовой или кремниевой с упрочняющим покрытием) в рабочем режиме непрерывно находится в контакте с исследуемой поверхностью. При простоте реализации этой моды имеется и недостаток – возможность повреждения исследуемого материала или иглы. При «*квазиконтактном*» или «*неконтактном*» режиме проводится измерение параметров собственных колебаний кантилевера (резонансные частоты, затухания колебаний, сдвиг фаз между воздействующей силой и смещением). Игла кантилевера находится в этом случае на некотором расстоянии от поверхности образца (10-500 Å) и взаимодействует с ней посредством относительно далекодействующих сил Ван-дер-Ваальса [4].

В ряде современных приборов существует возможность измерения усилий трения иглы, снятие карт упругости изучаемых участков материала, электрического импеданса, проведения испытаний нанотвердости методом царапания, а при использовании полупроводниковых алмазных игл – емкость поверхности образца, проводимость приповерхностного слоя, определение концентрации примесей по величине изменения емкости. Разрешение по

плоскости (координаты  $x$  и  $y$ ) составляет порядка 1 нм, а по высоте (координата  $z$ ) – до 0,1 нм. Узким местом метода является стойкость материала иглы. Однако для большинства исследуемых материалов твердости алмазной или фуллеритовой иглы вполне хватает.

### Магнитосиловая зондовая микроскопия (MFM)

Данный метод фактически является разновидностью предыдущего. Отличие заключается в том, что кончик иглы кантилевера выполняется из магнитного материала или игла имеет ферромагнитное покрытие. При этом кантилевер становится чувствительным к магнитной структуре образца. Разрешение этого метода пока составляет порядка 10-50 нм [4]. Использование магнитосиловой зондовой микроскопии особенно перспективно при исследованиях тонких пленок ферромагнетиков, например для целей электроники.

### Сканирующая микроскопия ближней оптической зоны (SNOM)

В этом методе, иногда называемом также ближнепольной оптической микроскопией, в качестве зонда используется световой волновод (стекловолокно), сужающийся на конце, обращенном к исследуемому образцу (рис. 7.7). При этом минимальный диаметр кончика световолокна

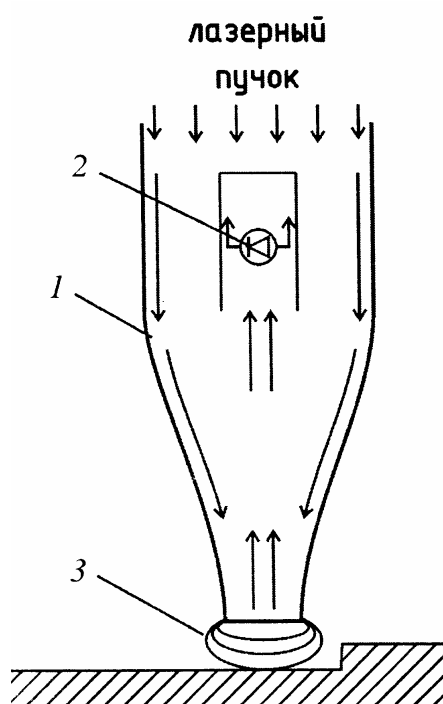


Рис. 7.7. Принципиальная схема метода сканирующей микроскопии ближней оптической зоны: 1 – волновод, 2- фотоприемник, 3- световое поле открытого

---

конца волновода (с диаметром меньше длины волны светового излучения) [4].

должен быть меньше длины волны светового излучения. В этих условиях световая волна не выходит из волновода на большое расстояние, а лишь слегка «выглядывает» из его кончика [4]. На другом конце волновода располагаются лазер и чувствительный фотоприемник отраженного от свободного торца волновода света. С учетом малого расстояния между исследуемой поверхностью и кончиком зонда сигналом, используемым для построения трехмерного изображения поверхности, являются амплитуда и фаза отраженной световой волны. Метод позволяет достигать разрешения до 10 нм. В ряде приборов самого последнего поколения с использованием нанотехнологий лазер и фотоприемник стали располагать на кончике иглы атомно-силового микроскопа, что позволяет объединять возможности обоих методов [4].

## 8. ЛИТЕРАТУРА

1. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики. // Российский химический журнал, 2002, Т.XLVI, №5. С.4-6.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.
3. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение. // Перспективные материалы. 2001. №6. С.5–11.
4. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Изд-во «Машиностроение –1», 2003 – 112 с.
5. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.// Acta mater., 2000. V.48. P.1-29.
6. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2004. – 32 с.
7. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. - М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
8. Новые материалы. Под ред. Ю.С. Карабасова – М.: МИСИС, 2002 – 736 с.
9. *Gleiter H.* In: Deformation of Polycrystals. Proc. of 2nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science (Eds. N. Hansen, T. Leffers, H. Lithold). Roskilde, RISO Nat. Lab., 1981, p. 15–21.
10. *Birringer R., Gleiter H., Klein H.-P., Marquard P.* Phys. Lett. B, 1984, v. 102, p. 365–369; Z. Metallkunde, 1984, Bd. 75, S. 263–267.
11. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, с. 50-56.
12. Алферов Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А. и др. Наноматериалы и нанотехнологии. // Нано- и микросистемная техника. 2003. №8. С.3-13.
13. Алфимов С.М., Быков В.А., Гребенников Е.П. и др. Развитие в России работ в области нанотехнологий. // Нано- и микросистемная техника. 2004. №8. С.2-8.
14. Гусев А. Наноматериалы и нанотехнологии.// Газета "Наука Урала", 2002. №24(822).
15. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития // Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса: Пер. с англ. М.: Мир, 2002. С. 292.
16. Roco M. C. J. Nanoparticle Res., 2001, v. 3, №5–6, 2001, p. 353–360.
17. NSTC, National Nanotechnology Initiative and Its Implementation Plan,

- Washington, D.C., 2000.
18. Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology. Eds. M. C. Roco, W. S. Bainbridge. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001.
  19. NSTC, National Nanotechnology Initiative and Its Implementation Plan, Washington, D.C., 2002.
  20. Основы политики Российской Федерации в области науки и технологий на период до 2010 года и дальнейшую перспективу // Поиск. 2002. № 16 (19 апреля).
  21. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Физ. мет. металловед., 1999, т. 88, №1, с. 50–73.
  22. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы. // Российский химический журнал, 2002, Том XLVI, №5. С.57-63.
  23. Birringer R., Herr U., Gleiter H. Trans. Jap. Inst. Met. Suppl., 1986, v. 27, p. 43–52.
  24. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Петин В.Н., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц. // Успехи физич. наук, 1981, Т.133, №4, с. 653-692.
  25. Терентьев В.Ф. Усталость металлических материалов - М: Наука, 2003. - 248 с.
  26. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов - М: Наука, 1983. - 260 с.
  27. Kramer I.R. Surface layer effects on the mechanical behavior of metals // Advances Mech. and Phys. Surface. 1986. V. 3. P.109-260.
  28. Колмаков А.Г. Анализ связи структурных изменений и механических свойств металлических материалов при модификации поверхности с использованием мультифрактальных представлений. ... Дисс. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук. - Москва: ИМЕТ им.А.А.Байкова РАН, 2005.- 376 с.
  29. Колмаков А.Г. Использование положений системного подхода при изучении структуры, особенностей пластической деформации и разрушения металлов // Металлы. 2004. №4. С. 98-107.
  30. Palumbo G., Thorpe S.J., Aust K.T. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials. // Scripta metallurgica. 1990. V.24. P.1347-1350.
  31. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В. Объемные наноматериалы конструкционного назначения // Металлы, 2003. №3. С.3-16.
  32. Gleiter H. Nanostructured materials – State-of-the-art and perspectives. // Z/ Metallkunde., 1995. V.86. P.78-83.
  33. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.

34. Колмаков А.Г., Шмидт Н.М., Титков А.Н. и др. Изучение взаимосвязи подвижности носителей заряда в эпитаксиальных слоях GaN с мультифрактальными характеристиками поверхности этих слоев // Известия вузов. Материалы электронной техники, 2001. №2. С.21-25.
35. Старостин Е.Е., Колмаков А.Г. Мультифрактальное описание топографической структуры покрытий, полученных термическим напылением в вакууме // Физика и химия обработки материалов, 1998. №5. С.38-47.
36. Нащекин А.В., Колмаков А.Г., Когновицкий С.О. и др., Информационный анализ наноструктурных особенностей композитных фуллереноосновных пленок  $C_{60}$ -CdTe // Перспективные материалы, 2003. №1. С. 36-45.
37. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия. Т1. 1988. 704 с.
38. Vinogradov A.Yu., Agnew S.R. Nanocrystalline Materials: Fatigue / in Encyclopedia of Nanotechnology. – N.Y.: Marcel Dekker, 2004. P.2269-2288.
39. Виноградов А.Ю., Хасимото С. Усталость ультрамелкозернистых материалов, полученных равноканальным угловым прессованием // Металлы, 2004. №1. С.51-62.
40. Mughrabi H., Höppel H.W., Kautz M. Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation // Scripta Materialia, 2004. V.51. P.807-812.
41. Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Moore J.J. // J. Materials Synthesis and Processing, 1999. V.7. №3. P.187-193.
42. Charitidis C., Logothetidis S. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon based films // Thin Solid Films, 2005. V.482. P.120–125.
43. Fang T.-H., Jian S.-R., Chuu D.-S. Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation // Applied Surface Science, 2004. V.228. Is.1-4. P.365-372.
44. Колмаков А.Г., Михайлов Б.П., Казин П.Е., Апалькина И.В., Оптимизация микроколичеств карбида ниобия в сверхпроводящей керамике  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$  с использованием подхода мультифрактального формализма. // Неорганические материалы, 2003, т.39, №4, с. 495-504.
45. Колмаков А.Г., Михайлов Б.П., Казин П.Е., Лоскутов А.В., Глебова Н.В., Влияние микродобавки TaC на структуру и свойства сверхпроводящей керамики  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ . // Неорганические материалы, 2004, т.40, №7, с.873-883.

- 
46. Qina D.-H., Zhang H.-L., C.-L. Xua et al. Magnetic domain structure in small diameter magnetic nanowire arrays // *Applied Surface Science*, 2005. V.239. P.279–284.
47. Макарова Т.П. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризированных фуллеренов // *Физика и техника полупроводников*, 2001. Т.35. Вып.3. С.257-293.
48. Нащекин А.В., Колмаков А.Г., Сошников И.П. и др. Применение концепции мультифракталов для характеристики структурных свойств композитных пленок фуллерена  $C_{60}$ , легированных CdTe. // *Письма в ЖТФ*, 2003. Т.29. Вып.14. С.8-14.
49. Вальднер В.О., Заболотный В.Т., Свитов В.И., Старостин Е.Е. Топография покрытий, полученных методом ионно-атомного осаждения. *Физика и химия обработки материалов*, 1996, №5, с.51-54.
50. Kolmakov A.G., Emtsev V.V., Lundin W.V. et al. A new approach to analysis of mosaic structure peculiarities of gallium nitride epilayers // *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2001. V.308-310. P.1141-1144.
51. Schmidt N.M., Emtsev V.V., Kolmakov A.G. et al. Correlation of mosaic structure peculiarities with electric characteristics and surface multifractal parameters for GaN epitaxial layers // *Nanotechnology*, 2001. V.12. №4. P.471-474.
52. Hsieh C.-T., Chen J.-M., Kuo R.-R. et al. Influence roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles // *Applied Surface Science*, 2005. V.240. P.318-326.
53. Cappellia E., Scilletta C., Orlandob S. et al. Surface characterisation of nano-structured carbon films deposited by Nd:YAG pulsed laser deposition // *Thin Solid Films*, 2005. V.482. P.305– 310.
54. Toth A., Mohai M., Ujvari T., Bertoti I. Nanomechanical properties of silicon-, oxygen- and nitrogen-containing a-C:H films prepared by RF plasma beam CVD // *Thin Solid Films*, 2005. V.482. P.188– 191.
55. Yoon J., Ru C.Q., Mioduchowski A. Vibration and instability of carbon nanotubes conveying fluid // *Composites Science and Technology*, 2005. V.65. Is.9. P.1326-1336.
56. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения / Отв. ред. И.М. Федорченко – Киев: Наукова думка, 1985 – 624 с.
57. Kriechbaum G.W., Kleinschmidt P. Superfine oxide powders – Flame hydrolysis and hydrothermal synthesis // *Angew. Chem. Adv. Mater*, 1989. V.101. №10. P.1446-1453.

58. Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин И.Г., Ставер А.М. // Физика горения и взрыва, 1993. Т.29. №6. С.111-116.
59. Благовещенский Ю.В., Панфилов С.А., Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии // Электromеталлургия, 1999. №3. С.33-41.
60. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии М.: Металлургия, 1988. 448 с.
61. Карлдов Н.В., Кириченко М.А., Лукьянчук Б.С. // Успехи химии, 1993ю Т.62. №3. С.223.
62. Леонтьева О.Н., Трегубова И.В., Алымов М.И. Синтез ультрадисперсных порошков железа методом гетерофазного взаимодействия Физика и химия обработки материалов, 1993. №5. С.156-159.
63. Шевченко В.Я., Баринов С.М., Техническая керамика. – М.: Наука, 1993 – 165 с.
64. Вишенков С.А. Химические и электрохимические особенности осаждений металлопокрытий, М.: Машиностроение - 1975.
65. Павлюхина Л.А., Одегова Г.В., Зайкова Т.О. // Журнал прикладной химии, 1994. Т.67. Вып.7. С.1139.
66. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можяев А.П., Основы криохимической технологии – М.: Высшая школа, 1987.
67. Алексеев А.Ф., Дякин Е.В., Палеха К.К. и др. Некоторые особенности получения ультрадисперсных порошков оксидов меди и иттрия криохимическим способом // Порошковая металлургия, 1990. №1. С.1-4.
68. Лопато Л.М., Дудник Е.В., Зайцев З.А. и др. Применение криохимического метода получения порошков в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-MgO$  // Порошковая металлургия, 1992. №6. С.51-53.
69. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Петин В.Н., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // Успехи физических наук, 1981. Т.133. №4. С.653-692.
70. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. – М.: Энергоатомиздат. 1984.
71. Рябых С.М., Сидорин Ю.Ю. Образование и свойства ультрадисперсных частиц металла при разложении азидов тяжелых металлов // в Сб. Физикохимия ультрадисперсных сред. – М.: Наука, 1987. С.127-132.
72. Алымов М.И., Леонтьева О.Н. Нанокристаллические материалы на основе никеля // Физика и химия обработки материалов, 1996. №4. С.108-111.
73. Леонтьева О.Н., Алымов М.И., Теплов О.А. Гетерофазный синтез железо-медных порошков // Физика и химия обработки материалов, 1996. №5. С.105-109.



74. Новое в технологии получения материалов / Под ред. Ю.А. Осипьяна и А. Хауффа. – М.: Машиностроение, 1990. – 448 с.
75. Gunter B., Kumpmann A. Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation // *Nanostruct. Mater.*, 1992. V.1. №1. P.27-30.
76. Collin M., Coquerolle G. // *Mem. et Etud. Sci. Rev. Met.*, 1985. V.82. №9. P.400.
77. Котов Ю.А., Яворский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // *Физика и химия обработки материалов*, 1978. №4. С.24-30.
78. Ivanov V.V., Kotov Y.A., Samatov O.H. et al. Synthesis and dynamic compaction of ceramic nanopowders by techniques based on electric pulsed powder // *Nanostruct. Mater.*, 1995. V.6. №1-4. P.287-290.
79. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов // *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1983. №2. С.150.
80. Ген М.Я., Платэ И.В., Стоенко Н.И. и др. Левитационно-струйный метод конденсационного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их структур // *Сб. Физикохимия ультрадисперсных сред.* – М.: Наука, 1987. С. 151-157.
81. Iwama S., Mihama K. Nanometer-sized beta-Mn and amorphous Sb particles formed by the flowing gas evaporation technique // *Nanostruct. Mater.*, 1995. V.6. №1-4. P.305-308.
82. Champion Y., Bigot J. Preparation and characterization of nanocrystalline copper powders // *Scr. Met.*, 1996. V.35. №4. P.517-522.
83. Ohmura E, Namba Y. // *Trans.Jap. Soc. Mech. Eng.*, 1985. A51. №469. P.2231-2238.
84. Nied R. Die Fließbett-Gegenstrahlmühle // *Aufbereitungs-Technik*, 1982. B.23. S.236-242.
85. Jonsson S., RuRuthardt R. New concept for superior quality metal powder production / in *Modern Developments in Powder Metallurgy* (Ed. by Aqua E.N., Whitman Ch.I.) – Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1985. V.15. P.119-129.
86. Bykov Y., Gusev S., Eremeev A. et al. Sintering of nanophase oxide ceramics by using millimetr-wave radiation // *Nanostr. Mat.*, 1995. V.6. №5-8. P.855-858.
87. Chen I.-W., Wang X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth // *Nature*, 1996. V.404. №9. P.168-171.

88. Mishra R.S., Schneider J.A., Shackelford J.F., Mukherjee A.K. Plasma activated sintering of nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Nanostr. Mat., 1995. V.5. №5. P.525-544.
89. Alymov M.I., Leontieva O.N. Synthesis of nanoscale Ni and Fe powders and properties of their compacts // Nanostr. Mat., 1995. V.6. №1-4. P.393-395.
90. Von Allmen M., Huber E., Blatter A., Affolter K. // Inter. J. Rapid. Solidification, 1985. №1. P.15-25.
91. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. – М.: Наука, 1999.
92. Конструкционные материалы/ Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1990. 688 с.
93. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы и наноструктурные материалы на их основе // Металловедением и термическая обработка, 2005. №7. С.
94. Симон Г., Тома М. Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов. – Челябинск: Металлургия, 1991. 368 с.
95. Bunshah R.F. et al. Deposition technologies for films and coating. – Park Ridge, New Jersey (USA): Noyes Publikations, 1982. 489 p.
96. Frey H., Kienel G. Dünnschichttechnologie. - Düsseldorf: VDI-Verlag, 1987.
97. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. М.: Металлургия, 1992.
98. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления. М.: Металлургия, 1992.
99. Реди Дж. Промышленные применения лазеров. – М.: Мир, 1981. 638 с.
100. Технология тонких пленок. / Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга. – М.: Сов. радио, 1970. Т.1.– 664 с., Т.2.-768 с.
101. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979.
102. Preece C.M., Hirvonen J.K. Ion implantation metallurgy. - New York: TMS-AIME, 1980. – 283 p.
103. Poate J.M., Foti G., Jacobson D.C. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams. - New York: Plenum Press, 1983. - 243 p.
104. Shworth V.A., Grant W.A., Procter R.P.M. Ion implantation into metals. - N.Y.: Pergamon Press, 1982. – 257 p.
105. Hirvonen J.K. Ion implantation. - N.Y.: Academic Press, 1980. – 345 p.
106. Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 240 с.
107. Ягодкин Ю.Д. Ионно-лучевая обработка металлов и сплавов // Итоги науки и техники сер. «Металловедение и термич. обработка металлов». М.: ВИНТИ, 1980. Т.14. С.142-185.

108. Хаюров С.С. Термическая и химикотермическая обработка металлов и сплавов с использованием ионных и лазерных пучков // Итоги науки и техники сер. «Металловедение и термич. обработка металлов». М.: ВИНТИ, 1990. Т.24. С.167-221.
109. Акишин А.И., Бондаренко Г.Г., Быков Д.В. и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. – М.: Изд-во УНЦ ДО, 2004. 418 с.
110. В.Т. Заболотный Ионное перемешивание в твердых телах. – М.: МГИЭМ(ТУ), 1997. 62 с.
111. Штанский Д.В., Левашов Е.А. Многокомпонентные наноструктурные тонкие пленки: проблемы и решения // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 2001. №3. С.52-62.
112. Gaevski M.E., Kognovitskii S.O., Konnikov S.G., Nashchekin A.V. et al., Two-dimensional photonic crystal fabrication using fullerene films. // Nanotechnology, 2000, №11, p. 270-273.
113. Caricatoa A.P., Baruccab G., Di Cristoforob A. et. al. Excimer pulsed laser deposition and annealing of YSZ nanometric films on Si substrates // Applied Surface Science, 2005. V. 248. P.270-275.
114. Koba S. Žužeka K., Sarantopouloub E. et. al. Nanocrystalline Sm–Fe composites fabricated by pulse laser deposition at 157 nm // Applied Surface Science, 2005. V. 248. P.349-354.
115. Amorusoa S., Ausaniob G., de Lisioa C. et. al. Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum // Applied Surface Science, 2005. V. 247. P.71-75.
116. Колмаков А.Г., Геров В.В, Баранов Е.Е. и др. Влияние магнетронного покрытия из алюминия на механические свойства мартенситно-старееющей стали. // Деформация и разрушение материалов, 2005. №10. С.7-12.
117. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. – 360 с.
118. Григорьянц А.Г., Сафонов А.И. Методы поверхностной лазерной обработки. М.: Высшая школа, 1987 – 191 с.
119. Керл Р.Ф., Смолли Р.Э. Фуллерены. // В мире науки, 1991. №12. С.14-24.
120. Otañ G.A., Bucsi L. Chemical reactivity and functional of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes // Carbon, 1992. V.30. P.1203-1211.
121. Fuller R.B. Synergetics: explanation in the geometry of thinking/ - New York: Mac-Millan Publ., 1982. 876 p
122. Иванова В.С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. – М.: «Сайнс-Пресс», 2005. – 208 с/
123. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Elkund P.C., Science of fullerene and carbon nanotubes., New York: Academic Press, 1996, 965 p.

124. Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials. - ed. by Shinar J., Vally Vardeny Z., Kafafi Z., New York: "Marcel Dekker", 2000, 392 p.
125. Gaevski M.E., Kognovitskii S.O., Konnikov S.G., Nashchekin A.V. et al., Two-dimensional photonic crystal fabrication using fullerene films. // Nanotechnology, 2000, №11, p. 270-273.
126. Shmidt N.M., Besyul'kin A.N., Kolmakov A.G., et al. EBIC Characterization of III-Nitride Structures Using Multifractal Parametrization. // Phys. Stat. Sol. (C), 2002. №1. P.457-460.
127. Ivanov S.V., Gladyshev A.G., Kamanin A.V., Kolmakov A.G., et al. Surface control of cooperative phenomena in nanostructured materials with quantum dots.// Phys.stat.sol.(c), 2005. V.2. №6. P.1912-1916.
128. Геллер Ю.А., Рахштадта А.Г. Материаловедение. Учеб пособие. – М.: Металлургия, 1989. – 456 с.
129. Металловедение и термическая обработка стали. / Под ред. Бернштейна М.Л. и Рахштадта А.Г. - М.: Металлургия, 1991. Т1.1. – 304 с.
130. Ковалев А.И., Щербединский Г.В. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1989. – 192 с.
131. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики. // Российский химический журнал, 2002, Т.XLVI, №5. С.4-6.
132. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.
133. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение. // Перспективные материалы. 2001. №6. С.5–11.
134. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Изд-во «Машиностроение –1», 2003 – 112 с.
135. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.// Acta mater., 2000. V.48. P.1-29.
136. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2004. – 32 с.
137. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. - М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
138. Новые материалы. Под ред. Ю.С. Карабасова – М.: МИСИС, 2002 – 736 с.
139. *Gleiter H.* In: Deformation of Polycrystals. Proc. of 2nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science (Eds. N. Hansen, T. Leffers, H. Lithold). Roskilde, RISO Nat. Lab., 1981, p. 15–21.
140. *Birringer R., Gleiter H., Klein H.-P., Marquard P.* Phys. Lett. B, 1984, v. 102, p. 365–369; Z. Metallkunde, 1984, Bd. 75, S. 263–267.

141. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, с. 50-56.
142. Алферов Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А. и др. Наноматериалы и нанотехнологии. // Нано- и микросистемная техника. 2003. №8. С.3-13.
143. Алфимов С.М., Быков В.А., Гребенников Е.П. и др. Развитие в России работ в области нанотехнологий. // Нано- и микросистемная техника. 2004. №8. С.2-8.
144. Гусев А. Наноматериалы и нанотехнологии.// Газета "Наука Урала", 2002. №24(822).
145. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития // Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса: Пер. с англ. М.: Мир, 2002. С. 292.
146. Roco M. C. J. Nanoparticle Res., 2001, v. 3, №5–6, 2001, p. 353–360.
147. NSTC, National Nanotechnology Initiative and Its Implementation Plan, Washington, D.C., 2000.
148. Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology. Eds.M. C. Roco, W. S.Bainbridgeю Dordrecht: Kluver Acad. Publ., 2001.
149. NSTC, National Nanotechnology Initiative and Its Implementation Plan, Washington, D.C., 2002.
150. Основы политики Российской Федерации в области науки и технологий на период до 2010 года и дальнейшую перспективу // Поиск. 2002. № 16 (19 апреля).
151. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Физ. мет. металловед., 1999, т. 88, №1, с. 50–73.
152. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы.// Российский химический журнал, 2002, Том XLVI, №5. С.57-63.
153. Birringer R., Herr U., Gleiter H. Trans. Jap. Inst. Met.Suppl., 1986, v. 27, p. 43–52.
154. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Петин В.Н., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц. // Успехи физич. наук, 1981, Т.133, №4, с. 653-692.
155. Терентьев В.Ф. Усталость металлических материалов - М: Наука, 2003. - 248 с.
156. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов - М: Наука, 1983. - 260 с.

157. Kramer I.R. Surface layer effects on the mechanical behavior of metals // *Advances Mech. and Phys. Surface*. 1986. V. 3. P.109-260.
158. Колмаков А.Г. Анализ связи структурных изменений и механических свойств металлических материалов при модификации поверхности с использованием мультифрактальных представлений.... Дисс. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук.- Москва: ИМЕТ им.А.А.Байкова РАН, 2005.- 376 с.
159. Колмаков А.Г. Использование положений системного подхода при изучении структуры, особенностей пластической деформации и разрушения металлов // *Металлы*. 2004. №4. С. 98-107.
160. Palumbo G., Thorpe S.J., Aust K.T. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials. // *Scripta metallurgica*. 1990. V.24. P.1347-1350.
161. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В. Объемные наноматериалы конструкционного назначения // *Металлы*, 2003. №3. С.3-16.
162. Gleiter H. Nanostructured materials – State-of-the-art and perspectives. // *Z/ Metallkunde.*, 1995. V.86. P.78-83.
163. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
164. Колмаков А.Г., Шмидт Н.М., Титков А.Н. и др. Изучение взаимосвязи подвижности носителей заряда в эпитаксиальных слоях GaN с мультифрактальными характеристиками поверхности этих слоев // *Известия вузов. Материалы электронной техники*, 2001. №2. С.21-25.
165. Старостин Е.Е., Колмаков А.Г. Мультифрактальное описание топографической структуры покрытий, полученных термическим напылением в вакууме // *Физика и химия обработки материалов*, 1998. №5. С.38-47.
166. Нащекин А.В., Колмаков А.Г., Когновицкий С.О. и др., Информационный анализ наноструктурных особенностей композитных фуллереноосновных пленок C<sub>60</sub>-CdTe // *Перспективные материалы*, 2003. №1. С. 36-45.
167. *Физическая энциклопедия* / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия. Т1. 1988. 704 с.
168. Vinogradov A.Yu., Agnew S.R. Nanocrystalline Materials: Fatigue / in *Encyclopedia of Nanotechnology*. – N.Y.: Marcel Dekker, 2004. P.2269-2288.
169. Виноградов А.Ю., Хасимото С. Усталость ультрамелкозернистых материалов, полученных равноканальным угловым прессованием // *Металлы*, 2004. №1. С.51-62.

170. Mughrabi H., Höppel H.W., Kautz M. Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation // Scripta Materialia, 2004. V.51. P.807-812.
171. Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Moore J.J. // J. Materials Synthesis and Processing, 1999. V.7. №3. P.187-193.
172. Charitidis C., Logothetidis S. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon based films // Thin Solid Films, 2005. V.482. P.120–125.
173. Fang T.-H., Jian S.-R., Chuu D.-S. Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation // Applied Surface Science, 2004. V.228. Is.1-4. P.365-372.
174. Колмаков А.Г., Михайлов Б.П., Казин П.Е., Апалькина И.В., Оптимизация микроколичеств карбида ниобия в сверхпроводящей керамике  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  с использованием подхода мультифрактального формализма. // Неорганические материалы, 2003, т.39, №4, с. 495-504.
175. Колмаков А.Г., Михайлов Б.П., Казин П.Е., Лоскутов А.В., Глебова Н.В., Влияние микродобавки TaC на структуру и свойства сверхпроводящей керамики  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ . // Неорганические материалы, 2004, т.40, №7, с.873-883.
176. Qina D.-H., Zhang H.-L., C.-L. Xua et al. Magnetic domain structure in small diameter magnetic nanowire arrays // Applied Surface Science, 2005. V.239. P.279–284.
177. Макарова Т.П. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризированных фуллеренов // Физика и техника полупроводников, 2001. Т.35. Вып.3. С.257-293.
178. Нащекин А.В., Колмаков А.Г., Сошников И.П. и др. Применение концепции мультифракталов для характеристики структурных свойств композитных пленок фуллерена  $\text{C}_{60}$ , легированных CdTe. // Письма в ЖТФ, 2003. Т.29. Вып.14. С.8-14.
179. Вальднер В.О., Заболотный В.Т., Свитов В.И., Старостин Е.Е. Топография покрытий, полученных методом ионно-атомного осаждения. Физика и химия обработки материалов, 1996, №5, с.51-54.
180. Kolmakov A.G., Emtsev V.V., Lundin W.V. et al. A new approach to analysis of mosaic structure peculiarities of gallium nitride epilayers// Physica B: Physics of Condensed Matter, 2001. V.308-310. P.1141-1144.
181. Shmidt N.M., Emtsev V.V., Kolmakov A.G. et al. Correlation of mosaic structure peculiarities with electric characteristics and surface multifractal

- parameters for GaN epitaxial layers // *Nanotechnology*, 2001. V.12. №4. P.471-474.
182. Hsieh C-T., Chen J-M., Kuo R-R. et al. Influence roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles // *Applied Surface Science*, 2005. V.240. P.318-326.
183. Cappellia E., Scilletta C., Orlandob S. et al. Surface characterisation of nano-structured carbon films deposited by Nd:YAG pulsed laser deposition // *Thin Solid Films*, 2005. V.482. P.305– 310.
184. Toth A., Mohai M., Ujvari T., Bertoti I. Nanomechanical properties of silicon-, oxygen- and nitrogen-containing a-C:H films prepared by RF plasma beam CVD// *Thin Solid Films*, 2005. V.482. P.188– 191.
185. Yoon J., Ru C.Q., Mioduchowski A. Vibration and instability of carbon nanotubes conveying fluid // *Composites Science and Technology*, 2005. V.65. Is.9. P.1326-1336.
186. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения / Отв. ред. И.М, Федорченко – Киев: Наукова думка, 1985 – 624 с.
187. Kriechbaum G.W., Kleinschmidt P. Superfine oxide powders – Flame hydrolysis and hydrothermal syntesis // *Angew. Chem. Adv. Mater*, 1989. V.101. №10. P.1446-1453.
188. Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин И.Г., Ставер А.М. // *Физика горения и взрыва*, 1993. Т.29. №6. С.111-116.
189. Благовещенский Ю.В., Панфилов С.А, Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии // *Электromеталлургия*, 1999. №3. С.33-41.
190. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии М.: Металлургия, 1988. 448 с.
191. Карлдов Н.В, Кириченко М.А., Лукьянчук Б.С. // *Успехи химии*, 1993ю Т.62. №3. С.223.
192. Леонтьева О.Н., Трегубова И.В., Алымов М.И. Синтез ультрадисперсных порошков железа методом гетерофазного взаимодействия *Физика и химия обработки материалов*, 1993. №5. С.156-159.
193. Шевченко В.Я., Баринов С.М, *Техническая керамика*. – М.: Наука, 1993 – 165 с.
194. Вишенков С.А. *Химические и электрохимические особенности осаждений металлопокрытий*, М.: Машиностроение - 1975.
195. Павлюхина Л.А., Одегова Г.В., Зайкова Т.О. // *Журнал прикладной химии*, 1994. Т.67. Вып.7. С.1139.



196. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можяев А.П., Основы криохимической технологии – М.: Высшая школа, 1987.
197. Алексеев А.Ф., Дякин Е.В., Палеха К.К. и др. Некоторые особенности получения ультрадисперсных порошков оксидов меди и иттрия криохимическим способом // Порошковая металлургия, 1990. №1. С.1-4.
198. Лопато Л.М., Дудник Е.В., Зайцев З.А. и др. Применение криохимического метода получения порошков в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-MgO$  // Порошковая металлургия, 1992. №6. С.51-53.
199. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Петин В.Н., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // Успехи физических наук, 1981. Т.133. №4. С.653-692.
200. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. – М.: Энергоатомиздат. 1984.
201. Рябых С.М., Сидорин Ю.Ю. Образование и свойства ультрадисперсных частиц металла при разложении азидов тяжелых металлов // в Сб. Физикохимия ультрадисперсных сред. – М.: Наука, 1987. С.127-132.
202. Алымов М.И., Леонтьева О.Н. Нанокристаллические материалы на основе никеля // Физика и химия обработки материалов, 1996. №4. С.108-111.
203. Леонтьева О.Н., Алымов М.И., Теплов О.А. Гетерофазный синтез железо-медных порошков // Физика и химия обработки материалов, 1996. №5. С.105-109.
204. Новое в технологии получения материалов / Под ред. Ю.А. Осипьяна и А. Хауффа. – М.: Машиностроение, 1990. – 448 с.
205. Gunter B., Kumpmann A. Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation // Nanostruct. Mater., 1992. V.1. №1. P.27-30.
206. Collin M., Coquerolle G. // Mem. et Etud. Sci. Rev. Met., 1985. V.82. №9. P400.
207. Котов Ю.А., Яворский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов, 1978. №4. С.24-30.
208. Ivanov V.V., Kotov Y.A., Samatov O.H. et al. Synthesis and dynamic compaction of ceramic nanopowders by techniques based on electric pulsed powder // Nanostruct. Mater., 1995. V.6. №1-4. P.287-290.
209. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов // Поверхность. Физика, химия, механика, 1983. №2. С.150.

210. Ген М.Я., Платэ И.В., Стоенко Н.И. и др. Левитационно-струйный метод конденсационного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их структур // Сб. Физикохимия ультрадисперсных сред. – М.: Наука, 1987. С. 151-157.
211. Iwama S., Mihama K. Nanometer-sized beta-Mn and amorphous Sb particles formed by the flowing gas evaporation technique // Nanostruct. Mater., 1995. V.6. №1-4. P.305-308.
212. Champion Y., Bigot J. Preparation and characterization of nanocrystalline copper powders // Scr. Met., 1996. V.35. №4. P.517-522.
213. Ohmura E, Namba Y. // Trans.Jap. Soc. Mech. Eng., 1985. A51. №469. P.2231-2238.
214. Nied R. Die Fließbett-Gegenstrahlmühle // Aufbereitungs-Technik, 1982. B.23. S.236-242.
215. Jonsson S., RuRuthardt R. New concept for superior quality metal powder production / in Modern Developments in Powder Metallurgy (Ed. by Aqua E.N., Whitman Ch.I.) – Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1985. V.15. P.119-129.
216. Bykov Y., Gusev S., Ereemeev A. et al. Sintering of nanophase oxide ceramics by using millimetr-wave radiation // Nanostr. Mat., 1995. V.6. №5-8. P.855-858.
217. Chen I.-W., Wang X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth // Nature, 1996. V.404. №9. P.168-171.
218. Mishra R.S., Schneider J.A., Shackelford J.F., Mukherjee A.K. Plasma activated sintering of nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Nanostr. Mat., 1995. V.5. №5. P.525-544.
219. Alymov M.I., Leontieva O.N. Synthesis of nanoscale Ni and Fe powders and properties of their compacts // Nanostr. Mat., 1995. V.6. №1-4. P.393-395.
220. Von Allmen M., Huber E., Blatter A., Affolter K. // Inter. J. Rapid. Solidification, 1985. №1. P.15-25.
221. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующие металлические сплавы. – М.: Наука, 1999.
222. Конструкционные материалы/ Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1990. 688 с.
223. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующие металлические сплавы и наноструктурные материалы на их основе // Металловедением и термическая обработка, 2005. №7. С.
224. Симон Г., Тома М. Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов. – Челябинск: Металлургия, 1991. 368 с.

225. Bunshah R.F. et al. Deposition technologies for films and coating. – Park Ridge, New Jersey (USA): Noyes Publications, 1982. 489 p.
226. Frey H., Kienel G. Dünnschichttechnologie. - Düsseldorf: VDI-Verlag, 1987.
227. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. М.: Металлургия, 1992.
228. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления. М.: Металлургия, 1992.
229. Реди Дж. Промышленные применения лазеров. – М.: Мир, 1981. 638 с.
230. Технология тонких пленок. / Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга. – М.: Сов. радио, 1970. Т.1.– 664 с., Т.2.-768 с.
231. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979.
232. Preece C.M., Hirvonen J.K. Ion implantation metallurgy. - New York: TMS-AIME, 1980. – 283 p.
233. Poate J.M., Foti G., Jacobson D.C. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams. - New York: Plenum Press, 1983. - 243 p.
234. Shworth V.A., Grant W.A., Procter R.P.M. Ion implantation into metals. - N.Y.: Pergamon Press, 1982. – 257 p.
235. Hirvonen J.K. Ion implantation. - N.Y.: Academic Press, 1980. – 345 p.
236. Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 240 с.
237. Ягодкин Ю.Д. Ионно-лучевая обработка металлов и сплавов // Итоги науки и техники сер. «Металловедение и термич. обработка металлов». М.: ВИНТИ, 1980. Т.14. С.142-185.
238. Хаюров С.С. Термическая и химикотермическая обработка металлов и сплавов с использованием ионных и лазерных пучков // Итоги науки и техники сер. «Металловедение и термич. обработка металлов». М.: ВИНТИ, 1990. Т.24. С.167-221.
239. Акишин А.И., Бондаренко Г.Г., Быков Д.В. и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. – М.: Изд-во УНЦ ДО, 2004. 418 с.
240. В.Т. Заболотный Ионное перемешивание в твердых телах. – М.: МГИЭМ(ТУ), 1997. 62 с.
241. Штанский Д.В., Левашов Е.А. Многокомпонентные наноструктурные тонкие пленки: проблемы и решения // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 2001. №3. С.52-62.
242. Gaevski M.E., Kognovitskii S.O., Konnikov S.G., Nashchekin A.V. et al., Two-dimensional photonic crystal fabrication using fullerene films. // Nanotechnology, 2000, №11, p. 270-273.
243. Caricatoa A.P., Baruccab G., Di Cristoforob A. et. al. Excimer pulsed laser deposition and annealing of YSZ nanometric films on Si substrates // Applied Surface Science, 2005. V. 248. P.270-275.

244. Koba S. Žužeka K., Sarantopoulou E. et al. Nanocrystalline Sm–Fe composites fabricated by pulse laser deposition at 157 nm // *Applied Surface Science*, 2005. V. 248. P.349-354.
245. Amoroso S., Ausaniob G., de Lisio C. et al. Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum // *Applied Surface Science*, 2005. V. 247. P.71-75.
246. Колмаков А.Г., Геров В.В, Баранов Е.Е. и др. Влияние магнетронного покрытия из алюминия на механические свойства мартенситно-старееющей стали. // *Деформация и разрушение материалов*, 2005. №10. С.7-12.
247. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. – 360 с.
248. Григорьянц А.Г., Сафонов А.И. Методы поверхностной лазерной обработки. М.: Высшая школа, 1987 – 191 с.
249. Керл Р.Ф., Смолли Р.Э. Фуллерены. // *В мире науки*, 1991. №12. С.14-24.
250. Otah G.A., Bucsi L. Chemical reactivity and functional of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes // *Carbon*, 1992. V.30. P.1203-1211.
251. Fuller R.B. Synergetics: explanation in the geometry of thinking/ - New York: Mac-Millan Publ., 1982. 876 p
252. Иванова В.С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. – М.: «Сайнс-Пресс», 2005. – 208 с/
253. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Elkund P.C., Science of fullerene and carbon nanotubes., New York: Academic Press, 1996, 965 p.
254. Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials. - ed. by Shinar J., Vally Vardeny Z., Kafafi Z., New York: "Marcel Dekker", 2000, 392 p.
255. Gaevski M.E., Kognovitskii S.O., Konnikov S.G., Nashchekin A.V. et al., Two-dimensional photonic crystal fabrication using fullerene films. // *Nanotechnology*, 2000, №11, p. 270-273.
256. Shmidt N.M., Besyul'kin A.N., Kolmakov A.G., et al. EBIC Characterization of III-Nitride Structures Using Multifractal Parametrization. // *Phys. Stat. Sol. (C)*, 2002. №1. P.457-460.
257. Ivanov S.V., Gladyshev A.G., Kamanin A.V., Kolmakov A.G., et al. Surface control of cooperative phenomena in nanostructured materials with quantum dots.// *Phys.stat.sol.(c)*, 2005. V.2. №6. P.1912-1916.
258. Геллер Ю.А., Рахштадта А.Г. Материаловедение. Учеб пособие. – М.: Металлургия, 1989. – 456 с.
259. Металловедение и термическая обработка стали. / Под ред. Бернштейна М.Л. и Рахштадта А.Г. - М.: Металлургия, 1991. Т1.1. – 304 с.
260. Ковалев А.И., Щербединский Г.В. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1989. – 192 с.

