

**Григорьев С.Н., Грибков А.А.,
Алёшин С.В.**

Технологии нанообработки

Григорьев С.Н., Грибков А.А., Алёшин С.В.

Технологии нанообработки

Изложены основные методы наноизмерений, способы получения нанопорошков, поверхностных и объемных наноструктур. Представлены различные устройства нанопозиционирования и наноперемещения. Описываются методы и средства размерной нанообработки, обработки сканирующими зондами, нанолитографии. Изложены основные подходы к созданию молекулярных наномашин и других супрамолекулярных структур.

Оглавление

Предисловие	6
1. Введение	7
2. Наноизмерения.....	14
2.1. Классификация методов наноизмерений.....	14
2.2. Исследования наноструктур	15
2.2.1. Электронная микроскопия.....	15
2.2.2. Сканирующая зондовая микроскопия	22
2.2.3. Дифракционный анализ	31
2.2.4. Спектральные методы.....	34
2.2.5. Прецизионная эллипсометрия.....	36
2.2.6. Фракционный анализ нанопорошков	38
2.2.7. Наноиндентирование	40
2.3. Измерения наноперемещений.....	43
2.4. Нанометрология	49
2.4.1. Современное состояние нанометрологии	49
2.4.2. Меры длины в наноразмерном диапазоне.....	53
2.4.3. Меры наноперемещений.....	57
3. Фуллерены, наночастицы и нанотрубки.....	58
3.1. Фуллерены	58
3.1.1. Фуллерены — новая аллотропная форма углерода.....	58
3.1.2. Получение фуллеренов	61
3.1.3. Применение фуллеренов.....	64
3.2. Наночастицы и нанотрубки.....	67
4. Нанопорошки	77
4.1. Терминология и основные области применения	77
4.2. Методы получения нанопорошков.....	78
4.2.1. Классификация методов получения нанопорошков	78
4.2.2. Физико-химические методы получения нанопорошков.....	79
4.2.3. Физические методы получения нанопорошков.....	87
5. Объемные наноматериалы.....	99

5.1. Методы получения объемных наноматериалов	99
5.1.1. Компактирование нанопорошков	99
5.1.2. Методы интенсивной пластической деформации	107
5.1.3. Контролируемая кристаллизация аморфных сплавов.....	112
5.1.4. Стереолитография наноструктурных материалов.....	116
5.2. Свойства и области применения объемных наноматериалов.....	118
6. Нанопокрытия	122
6.1. Методы нанесения тонких покрытий.....	122
6.1.1. Электролитическое осаждение покрытий.....	122
6.1.2. Химическое осаждение покрытий	124
6.1.3. Физическое осаждение покрытий.....	126
6.1.4. Газотермическое напыление	133
6.2. Методы нанесения нанопокровов.....	133
6.2.1. Основные технологические подходы	133
6.2.2. Ионно-плазменное осаждение.....	137
6.2.3. Молекулярно-лучевая эпитаксия	138
6.2.4. Импульсное лазерно-плазменное напыление	142
6.3. Свойства нанопокровов	144
7. Нанотехнологии поверхностной модификации	147
7.1. Поверхностное наноструктурирование	147
7.2. Изменение химического состава поверхностного слоя	151
7.2.1. Метод термической диффузии	151
7.2.2. Метод ионной имплантации.....	156
7.3. Нанополирование	157
8. Устройства наноперемещений.....	166
8.1. Требования к устройствам наноперемещений	166
8.2. Основные типы приводов наноперемещений	166
8.3. Устройства наноперемещений.....	172
8.3.1. Наноактюаторы.....	172
8.3.2. Нанопозиционеры.....	176
8.3.3. Наноманипуляторы	179
9. Размерная нанобработка.....	184
9.1. Классификация методов размерной нанобработки	184

9.2. Размерная нанобработка объемных изделий.....	184
9.2.1. Лезвийная нанобработка.....	184
9.2.2. Наношлифование.....	188
9.2.3. Электроэрозионная нанобработка	190
9.2.4. Лазерная нанобработка	193
9.3. Нанобработка сканирующими зондами.....	195
9.4. Нанолитография	198
10. Квантово-размерные полупроводниковые структуры.....	204
10.1. Основные понятия.....	204
10.2. Простейшие полупроводниковые наноструктуры.....	206
10.2.1. Квантовые ямы.....	206
10.2.2. Квантовые нити.....	207
10.2.3. Квантовые точки	209
10.3. Применение квантовых полупроводниковых структур	210
10.3.1. Резонансный туннельный диод	210
10.3.2. Лазерные устройства на квантовых ямах	212
10.3.3. Фотоприемники на квантовых ямах.....	213
11. Наномашины и супрамолекулярные структуры.....	217
11.1. Наномашины.....	217
11.1.1. Основные понятия	217
11.1.2. Атомные и молекулярные машины.....	219
11.2. Супрамолекулярные структуры.....	220
11.2.1. Объекты супрамолекулярной химии	220
11.2.2. Применение супрамолекулярных структур.....	222
11.2.3. Простейшие супрамолекулярные структуры	223
11.2.4. Молекулярные машины.....	229
Список литературы.....	235

Предисловие

В последние годы, как в мире, так и в России вышло очень большое число книг, посвященных нанотехнологиям, нанотехнике и наноиндустрии. Очевидно, это обусловлено тем огромным интересом, который сложился в профессиональном сообществе и в обществе в целом к данной тематике. Возможности, которые отрывает развитие нанотехнологий в создании новых высокоэффективных материалов, в электронике и компьютерной технике, в медицине, биологии и многих других сферах, делает данную область в высшей степени привлекательной как для серьезных научных и практических исследований, так и для популяризации.

Рождение данной книги обязано тому обстоятельству, что, несмотря на обилие качественной литературы, предлагающей развернутое описание существующих нанотехнологий, системное представление о нанотехнологиях не дается. Нельзя не указать на сложившуюся неопределенность в представлении об области технических знаний, к которой относятся нанотехнологии, о базовых подходах к их систематизации.

Указанные недостатки могут быть устранены, если в основу системного описания нанотехнологий положить сами технологии, а не решаемые с их помощью технологические задачи. Этот подход представляется более эффективным, в том числе, вследствие того, что технологии могут быть достаточно универсальными и служить для решения как известных, так и не сформулированных в настоящий момент задач.

Еще одной причиной написания данной книги было желание впервые объединить в рамках одной обзорной работы методы получения нанообъектов и наноструктур с методами суперпрецизионной размерной обработки. Актуальность такого объединения связана с практическим промышленным освоением нанотехнологий, с переходом от лабораторных исследований к реальному производству. В полной мере использовать преимущества наноматериалов можно лишь при наличии технологий размерной обработки с наноразмерной погрешностью.

Последние годы наблюдается перманентное расширение нанотехнологической отрасли: появляются новые методы и технологии, развиваются смежные технологии, происходит дополнение нанотехнологий технологиями микрообработки, обеспечивающее новое качество формирующихся интегрированных технологий. Однако, по нашему мнению, дальнейшее развитие нанотехнологий будет происходить преимущественно в рамках тех направлений, которые сформулированы в данной книге. Если же со временем сформируются принципиально новые нанотехнологические отрасли, то авторы обязательно расскажут о них в своих следующих книгах.

1. Введение

Наиболее значимым технологическим достижением конца XX – начала XXI века стало создание и развитие новых технологий, связанных с манипулированием свойствами материалов на уровне размеров менее 100 нанометров (1 нанометр (нм) = 10^{-9} м), соизмеримом с размерами макромолекул. Совокупность этих новых технологий получила название нанотехнологии.

Впервые термин «нанотехнология» употребил Норио Танигути в 1974 году. Он назвал этим термином производство изделий размеров порядка нанометров. Дальнейшее распространение использования термина «нанотехнологии» связано с именем Эрика К. Дрекслера. Этим термином он называл новую область науки, которую он исследовал в своей докторской диссертации в Массачусетском Технологическом Институте (МТИ). Результаты своих исследований он впоследствии опубликовал в книге “Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation”. Главную роль в его исследованиях играли математические расчёты, поскольку с их помощью до сих пор можно проанализировать предположительные свойства и разработать устройства размеров порядка нанометров.

Решающую роль в развитии нанотехнологий сыграли несколько последовавших друг за другом достижений в измерительной технике:

1. создание в 1981 г. германскими физиками Бинигом и Рорером сканирующего туннельного микроскопа — прибора, позволяющего осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне;
2. создание в 1985 г. американскими физиками Р. Керлом, Х. Крото и Р. Смэйли технологии, позволяющей точно измерять предметы, диаметром в один нанометр;
3. создание в 1986 г. атомно-силового микроскопа, позволяющего, в отличие от туннельного микроскопа, осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими.

После того, как появилась возможность осуществлять измерения и манипуляции веществом в наноразмерном диапазоне, началось бурное развитие нанотехнологий.

Объектами нанотехнологий являются нанообъекты и наноструктуры. Их создание, контроль, изменение их свойств — основные сферы применения нанотехнологий.

Наноразмерный объект (нанообъект) — объект, хотя бы один из габаритных размеров которого лежит в диапазоне от 1 до 100 нм. Частным случаем нанообъекта является наночастица.

Наночастицы (нанопорошки) — это малоразмерные твердые вещества, геометрический размер которых изменяется от десятых долей до 100 нм. Понятия «наночастицы» и «нано-

порошки» во многом перекрываются, но, конечно, следует иметь в виду возможный изолированный характер первых и обязательно совокупный вид последних (порошок — это совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых частиц размером от 0,001 до 1000 мкм). Считается, что наночастицы с уменьшением размера переходят в кластеры, содержащие от 10 до нескольких тысяч атомов. К наночастицам сейчас также относят полупроводниковые квантовые точки, и полимерные дендримеры. Термины «нанопорошки» и «ультрадисперсные порошки» используются как синонимы.

Наноразмерная структура (наноструктура) — структура, элементы которой имеют размер (периодичность) от 1 до 100 нм.

Важнейшей практической реализацией наноструктур являются наноматериалы. *Наноматериалы (наноструктурные материалы)* — 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.

Наноматериалы, в свою очередь, делятся на две основные подгруппы: поверхностные наноструктуры и объемные наноструктурные материалы.

Поверхностные наноструктуры — наноразмерные структуры, образующиеся на поверхности материала вследствие нанесения (напылением, осаждением и т.д.) покрытия или пленки, либо вследствие обработки (механической, лазерной, плазменной и др.) поверхностного слоя компактированного материала.

Объемные наноструктурные материалы — компактированные (т.е. находящиеся не в виде порошка или пленки, а в виде компакта) наноструктурные материалы.

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

С самого начала развития нанотехнологий в них сформировались **два фундаментальных подхода**: создание нанообъектов и наноструктур (1) «снизу вверх» и (2) «сверху вниз».

Первый подход основан на сборке наноизделий из атомов и молекул. Несмотря на то, что изначально именно этот подход был основным, его практическая реализация связана с огромными технологическими сложностями. В полной мере к технологиям «снизу вверх» можно отнести создание наноизделий посредством атомной силовой микроскопии (и других методов сканирующей зондовой микроскопии), самосборку супрамолекулярных структур и некоторые другие технологии. Несмотря на ограниченность применения тех-

нологий «снизу вверх» в настоящее время, долгосрочные перспективы этих технологий очень велики. По мнению многих экспертов в области нанотехнологий, именно технологии «снизу вверх» явятся основой будущей научно-технической революции.

Второй подход основан на обработке обычных материалов и получении из них наноизделий — наноразмерных объектов или наноструктур. В качестве примера технологий «сверху вниз» можно привести деформационное объемное наноструктурирование посредством многократной пластической деформации, поверхностное наноструктурирование и многие другие. В настоящее время именно такие технологии являются основой развития нанотехнологий.

Свойства нанообъектов и наноструктур существенно отличаются от свойств макротел. Благодаря этому на их основе возможно создание принципиально новых, более эффективных материалов и устройств.

Существует несколько основных **причин специфического поведения нанообъектов и наноструктур**. Условно их можно объединить в три группы:

1. высокая роль свободных поверхностей, а также границ зерен и фаз, других поверхностей раздела в неоднородных материалах;
2. проявление атомно-молекулярной дискретности строения вещества и квантовые размерные эффекты в нанообъемах;
3. в нанодиапазоне находятся критические размеры, соответствующие появлению или исчезновению определенных физических эффектов.

Начнем с обсуждения *поверхностных эффектов*. Доля атомов α , находящихся в тонком поверхностном слое (~ 1 нм), растет с уменьшением размера R частички (частицы порошка или зерна объемного материала) вещества, поскольку $\alpha \propto S/V \propto 1/R$, где S — поверхность частички, V — ее объем.

Атомы, дислоцированные на поверхности, обладают свойствами, отличными от свойства атомов внутри объема материала, поскольку они связаны с окружающими их атомами иначе, чем в объеме. В результате ненасыщенных связей на поверхности может произойти атомная реконструкция, и сформируется новый порядок расположения атомов.

На свободных поверхностях могут абсорбироваться атомы и молекулы из окружающей среды, формироваться оксидные пленки.

Дополнительные особенности появляются в окрестностях атомов, находящихся на краях моноатомных террас, уступов и впадин. Благодаря этому резко увеличивается химическая и каталитическая активность поверхности, сорбционная емкость и т.д.

Квантовые размерные эффекты для наноразмерных объектов весьма разнообразны. Фазовые переходы в наночастицах, нанокристаллических материалах, нанокомпозитах и

т.п. подвержены сильному влиянию размеров структурных единиц. В частности, особенности магнитного упорядочения, магнитные свойства вещества, его поведение во внешних магнитных полях существенно зависят от размеров частиц, толщины слоев и других геометрических характеристик объекта. В связи с перспективами создания магнитных носителей для ультраплотной записи информации, быстродействующих магнитных логических элементов, сенсоров, наномашин и др. размерные эффекты в магнетизме заслуживают особого внимания.

Появление или исчезновение физических эффектов в наноразмерном диапазоне обусловлено тем, что наибольший размер одного из структурных элементов объемного наноструктурированного материала или частицы нанопорошка в целом может быть равен или 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.

В качестве примера в табл. 1.1 [22] приведены расчетные значения размеров частиц и зерен, не содержащих дислокационных петель.

Таблица 1.1 Расчетные значения размеров частиц и зерен, не содержащих дислокационных петель

Материал	Отдельные частицы порошка				Зерна в поликристалле			
	Cu	Al	Ni	α -Fe	Cu	Al	Ni	α -Fe
Размер, нм	250	60	140	23	38	18	16	3

Развитие нанотехнологий постепенно привело к расширению и уточнению понятия нанотехнологии. В частности, наряду с созданием нанообъектов и наноструктур, нанотехнологии включили в себя обработку макрообъектов с наноразмерной погрешностью геометрических размеров.

Таким образом, **нанотехнологии** представляют собой совокупность методов и приемов нанообработки, т.е. создания (обработки) наноразмерных структур (объектов) или обработки макрообъектов (деталей, заготовок) с наноразмерной погрешностью.

Наноразмерная погрешность (нанопогрешность) — погрешность обработки, лежащая в диапазоне от 1 до 100 нм. Нередко вместо термина нанопогрешность применяют термин наноточность, однако этот термин внутренне противоречив и его использование некорректно. Исходный англоязычный термин *nanoprecision* может быть переведен и как нанопогрешность, и как наноточность.

Неотъемлемой составляющей нанотехнологий являются **наноизмерения** — измерения наноразмерных объектов или измерение с наноразмерной погрешностью. Измерения

наноразмерных объектов — это измерения физических, химических и биологических характеристик наноразмерных объектов, т.е. объектов (изолированных или входящих в состав структур большего размера), имеющих размер менее 100 нм. Измерения с наноразмерной погрешностью — это измерения (главным образом линейные и угловые) с погрешностью, соизмеримой с размером наноструктур (< 100 нм, обычно < 10 нм). Измерения с наноразмерной погрешностью необходимы для контроля изделий с допустимой погрешностью размеров менее 100 нм.

В основе нанотехнологий лежит **нанонаука** — наука о свойствах материи на наноразмерном уровне, способах получения и использования наноразмерных объектов и структур.

Наиболее интенсивное развитие нанонаука получила в последние 10–15 лет. В частности, общее число патентов по нанотехнологиям в мире выросло со 150 в 1995 году до более 20 000 в 2007 году. Абсолютными лидерами по числу патентов являются США (более 40% всех патентов), Япония (25%) и Германия (10%). Патентование нанотехнологий в России пока находится на весьма низком уровне. Так, если в 2006 году в США были зарегистрированы около 7 тысяч патентов, то в России лишь 12 штук. В мире наибольшее число патентов в настоящее время регистрируется в области нанoeлектроники, наноматериалов, наноизмерений и наноустройств, медицинских и биологических нанотехнологий. В России традиционно наибольшая доля патентов приходится на наноматериалы (в 2007 году — 12 из 17).

Несколько лучше, чем с патентованием, обстоят дела с публикационной активностью в России. За период с 1993 по 2006 гг. на долю России пришлось около 5% из общего числа публикаций по нанотехнологиям в БД SCI. Лидерами по числу публикаций являются США (более 30%), Япония (около 15%), Германия и Китай (по 10%), Франция (7%) и Великобритания (6%).

Фундаментальными, поисковыми исследованиями и разработкой нанотехнологий в России занимаются более 150 научных организаций с численностью около 20 тыс. исследователей. Однако этого явно недостаточно для выхода на уровень стран — лидеров в нанотехнологиях. В качестве примера можно привести США, где исследования в области нанотехнологий ведут более пятисот университетов, частных институтов и правительственных лабораторий во всех 50 штатах, реализуется около 5 тыс. научно-исследовательских проектов. Сегодня 25% всех государственных инвестиций в нанотехнологии в мире приходится на долю США. Начиная с 2001 года государственные расходы США на исследования в области нанотехнологий превысили 8 миллиардов долларов [1].

Кроме США, значительные государственные инвестиции осуществляются в Японии (около 16%) и ЕЭС (более 20%).

В России до недавнего времени государственные инвестиции в нанотехнологии были незначительными. Однако в 2006 году была создана госкорпорация «Российские нанотехнологии». На период 2008–2010 год бюджет корпорации составит 130 млрд. руб., что превышает государственные инвестиции в нанотехнологии в других странах. Например, бюджет Национальной нанотехнологической инициативы США в 2006–2008 году составляет 4,15 млрд. долл., в Европейском Союзе на период 2007–2013 годы запланированы расходы в этой сфере в объеме около 10 млрд. долларов.

В мире основную часть инвестиций в нанотехнологические исследования осуществляют частные компании. В частности, свыше 60% американских компаний предусмотрели в своих бюджетах на 2006 год расходы на исследования в области нанотехнологий. Российские предприятия пока вложили в наноиндустрию всего несколько десятков миллионов долларов. В то же время в 2006 году частные корпорации США потратили на это 1,9 млрд. долларов, Японии — 1,7 млрд. долларов, Германии — 340 млн. долларов.

Конечной целью использования нанотехнологий является создание наносистемной техники. **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.

Промышленное производство продуктов, изготовленных с помощью нанотехнологий, получило название **наноиндустрия**. Наноиндустрия — одна из наиболее динамично развивающихся отраслей мировой экономики. Совокупная стоимость продукции с использованием нанотехнологий составила в 2007 году 88 млрд. долларов.

Мировой рынок в сфере наноиндустрии уже миновал начальную стадию формирования и в настоящее время его объем составляет, по оценкам экспертов, около 700 млрд. долл. Крупнейшими наноиндустриальными державами в настоящее время являются США (30% рынка) и Япония (20% рынка). На долю России приходится всего 0,07% рынка. Завершение процесса разделения мирового рынка в сфере наноиндустрии ожидается к 2015 г. При этом его объем возрастет, по экспертным оценкам, до 1,2–1,5 трлн. долл.

Наноиндустрия России в настоящее время находится на стадии формирования. В этой области работает менее 100 российских организаций. Для сравнения, в 2006 году в США работало более 2000 нанотехнологических компаний.

С целью развития нанотехнологий в России в августе 2007 года была принята федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Фе-

дерации на 2008–2010 годы». В качестве тематических направлений деятельности были выбраны наноэлектроника, наноинженерия, функциональные наноматериалы и высокочистые вещества, нанобиотехнологии, конструкционные и композитные наноматериалы, нанотехнологии для систем безопасности. В результате реализации программы ожидается, что к 2015 году объем продажи российской продукции наноиндустрии составит 250–300 млрд. рублей, объем платежей от экспорта продукции наноиндустрии — 70–75 млрд. рублей. Предполагается, что доля России на мировом рынке нанотехнологий к 2015 году составит 3–4%.

Реализация данной программы — задача крайне сложная и амбициозная. Однако некоторые основания для ее успешного выполнения имеются. В России уже в настоящее время есть ряд научных и промышленных организаций, весьма успешно работающих в области нанотехнологий. В частности, можно выделить Институт Электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург, научный руководитель — акад. Месяц Г.А., директор — член-корр. Шпак В.Г.), в котором была разработана уникальная высокоэффективная технология прессования нанопорошков и получения компактированных наноматериалов. Также значительных успехов удалось добиться Институту сильноточной электроники СО РАН (г. Томск, научный руководитель — Месяц Г.А., директор — член-корр. Ратахин Н. А.). Среди работ этого института можно выделить разработку технологии наноструктурирования поверхности металлов и сплавов низкоэнергетическими импульсными электронными пучками. Большой вклад в эту работу внес академик С.П. Бугаев, до своей смерти в 2002 году возглавлявший (в качестве директора) ИСЭ.

Среди российских промышленных предприятий, работающих в области нанотехнологий, следует выделить компанию Нанотехнологии МДТ (г. Зеленоград), являющуюся одним из мировых лидеров в производстве сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) и кантилеверов. В настоящее время контролируемая компанией доля мирового рынка кантилеверов составляет 10%, а рынка СЗМ — 2%.

2. Наноизмерения

2.1. Классификация методов наноизмерений

Наноизмерения, — измерения наноразмерных величин или измерения с наноразмерной погрешностью, — в зависимости от цели измерений можно разделить на несколько основных групп:

- исследования наноструктур (наноструктурный анализ, измерения твердости, износостойкости материала, фракционный анализ нанопорошков и др.);
- линейные измерения с наноразмерной (менее 100 нм) погрешностью (не наноразмерных величин).

Исследования наноструктур обычно направлены на изучение тонкой структуры материала или изделия (наноструктурный анализ) и определение макроскопических физико-химических свойств, статических, динамических характеристик и реакции на внешние воздействия.

Наноструктурный анализ включает в себя определение морфологии, т.е. топологического устройства, размеров, форм зерен, пор и фаз наноструктурного материала, определение химического состава отдельных фаз, зерен, структурных составляющих, а также определение атомно-молекулярной структуры (тип кристаллической решетки, ее параметры, ориентация, спектр структурных дефектов и т.п.).

В экспериментальном исследовании наноструктур основную роль играют методы, использующие упругое и неупругое рассеяние зондирующего излучения. Для зондирования обычно используют электроны, фотоны, ионы и нейтроны. Существуют следующие группы методов экспериментального исследования наноструктур:

- электронная микроскопия (просвечивающая и растровая);
- сканирующая зондовая микроскопия (туннельная, силовая);
- дифрактометрия (рентгеновская, электронная, нейтронная);
- спектрометрия (оптическая, инфракрасная, рентгеноэмиссионная, фотоэлектрическая, радио- и масс-спектрометрия и др.);
- эллипсометрия;
- микроанализ химического состава.

Для оценки эксплуатационных (главным образом, поверхностных) свойств материалов используются методы наноиндентирования (непрерывного индентирования при весьма малых нагрузках и малой глубине вдавливания индентора [2]), различные методы определения трибологических и адгезионных свойств материалов.

Линейные измерения с наноразмерной (менее 100 нм) погрешностью, в частности, требуются для контроля размера при прецизионной (с погрешностью менее 100 нм) обработке наноструктурного материала. Важнейшим частным случаем таких наноизмерений являются измерения перемещений методом лазерной интерферометрии с погрешностью (в зависимости от измеряемой величины и схемы измерения) от 5–10 до 0,1 нм.

2.2. Исследования наноструктур

2.2.1. Электронная микроскопия

Одним из основных средств наноизмерений является электронная микроскопия. Электронный микроскоп — прибор для наблюдения и фотографирования многократно (до 10^6 раз и более) увеличенного изображения объектов, в котором вместо световых лучей используются пучки электронов, ускоренных до больших энергий (30–100 кэВ и более) в условиях вакуума.

Длина волны электронов в пучке выражается формулой

$$\lambda = \frac{0,0388}{\sqrt{U}} \text{ нм}, \quad (2.1)$$

где U — ускоряющее напряжение (в киловольтах).

Средний угол рассеяния электронов на атомах со средним диаметром d

$$\theta \approx \lambda/d \text{ радиан}. \quad (2.2)$$

Существует два основных типа электронной микроскопии: просвечивающая электронная микроскопия и растровая (сканирующая) электронная микроскопия.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) или Transmission Electronic Microscopy (TEM). ПЭМ работает по схеме проходящих электронных лучей в отличие от светового металлографического микроскопа, в котором изображение формируется отраженными световыми лучами. Источник света в электронном микроскопе заменен источником электронов, вместо стеклянной оптики используются электромагнитные линзы (для преломления электронных лучей).

ПЭМ состоит из электронной пушки — устройства для получения пучка быстрых электронов и системы электромагнитных линз. Электронная пушка и система электромагнитных линз размещены в колонне микроскопа, в которой в процессе работы микроскопа поддерживается вакуум 10^{-2} – 10^{-3} Па.

Принципиальная оптическая схема ПЭМа показана на рис. рис. 2.1 [19]. В электронной пушке один катод — раскаленная вольфрамовая нить испускает электроны, которые ускоряются на пути к аноду мощным электрическим полем, проходят через отверстие

анода. Полученный узкий интенсивный пучок быстро летящих электронов вводится в систему электромагнитных линз электронного микроскопа. После фокусирования двухступенчатой электромагнитной линзой (конденсором) пучок электронов проходит через образец, собирается объективной магнитной линзой, а затем с помощью проекционных линз подается на люминесцентный экран. Получаемое на экране изображение дополнительно увеличивают посредством оптического микроскопа. Чтобы избежать рассеяния и потерь энергии электронов при их столкновениях с молекулами воздуха, все устройство помещают в герметичной колонне, из которой выкачивают (до высокого вакуума) воздух. Общее увеличение электронного микроскопа может достигать 1 млн. раз и более.

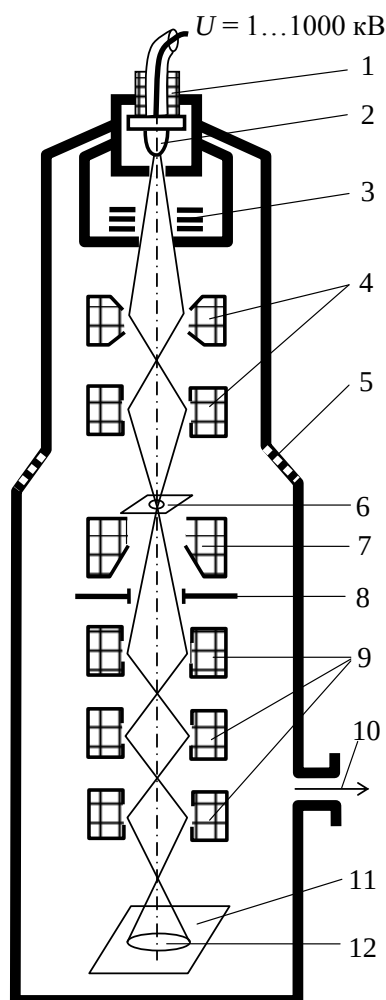


Рисунок 2.1 Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа: 1 — изолятор, 2 — катод, 3 — аноды, 4 — конденсоры, 5 — окно, 6 — образец, 7 — объектив, 8 — апертурная диафрагма объектива, 9 — проекционные линзы, 10 — откачка воздуха, 11 — люминесцентный экран, 12 — увеличенное изображение

В связи с тем, что обычные микрошлифы для исследования структуры металлов и сплавов с помощью просвечивающего электронного микроскопа непригодны, необходимо готовить специальные очень тонкие, прозрачные для электронов, объекты (не более

1..2 мм). Такими объектами являются реплики (слепки) с поверхности хорошо отполированных и протравленных микрошлифов (косвенный метод электронно-микроскопических исследований металлов и сплавов) или металлические фольги, полученные путем утонения исследуемых массивных образцов (прямой метод электронно-микроскопических исследований).

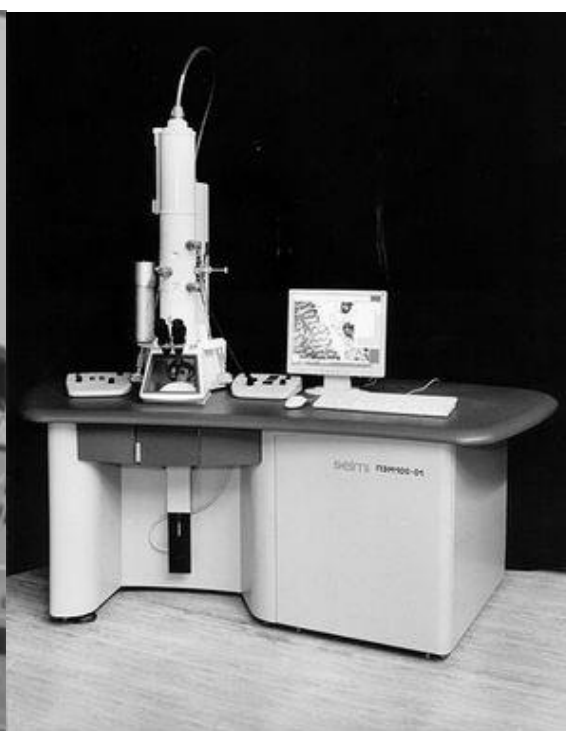
Характеристики некоторых просвечивающих электронных микроскопов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 Характеристики некоторых просвечивающих электронных микроскопов

Технические характеристики	JEM 2000 FXII (Япония)	ЭМ-125 (Россия)	ПЭМ-100 (Россия), рис. 2.2, а	Libra 200FE (Германия)
Ускоряющее напряжение, кВ	200	125	100	120...200
Разрешающая способность, нм	0,3 (ТЕМ-режим) 2 (сканирующий режим)	0,4	0,35 по кристаллической решетке; 0,5 по точкам	< 0,14
Диапазон изменения увеличения, раз	50–800 000	100–800 000	30–450 000	—



а)



б)

Рисунок 2.2 Микроскопы: просвечивающий электронный микроскоп ПЭМ-100 (а), растровый электронный микроскоп РЭМ-101 (б)

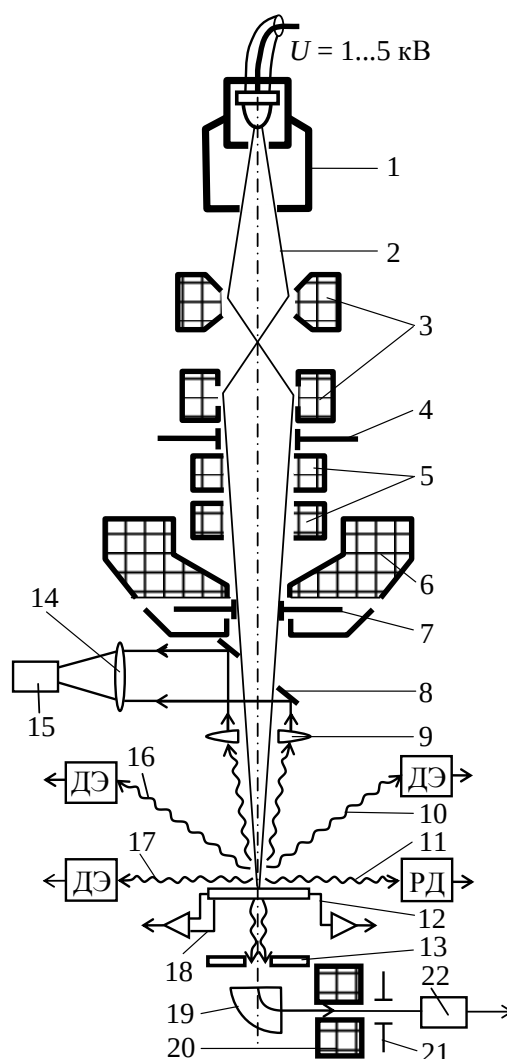


Рисунок 2.3 Растровый (сканирующий) электронный микроскоп: 1 — электронный прожектор, 2 — первичный пучок электронов, 3 — конденсорные линзы, 4 — диафрагма, 5 — отклоняющая система (по X и Y), 6 — объектив, 7 — апертурная диафрагма объектива, 8 — зеркало, 9 — линза, 10 — вторичные электроны, 11 — рентгеновские лучи, 12 — ток поглощенных электронов, 13 — кольцевой детектор нерассеянных электронов, 14 — собирающая линза, 15 — фотодетектор, 16 — отраженные электроны, 17 — Оже-электроны, 18 — разность потенциалов на образце, 19 — магнитная отклоняющая система спектрометра, 20 — отклоняющая система для отбора электронов по энергии, 21 — щель спектрометра, 22 — детектор спектрометра, ДЭ — детектор электронов, РД — рентгеновский детектор

Растровая (сканирующая) электронная микроскопия (РЭМ), или Scanning Electronic Microscopy (SEF). В отличие от просвечивающего микроскопа изображение строится не одновременно во всех точках, а последовательно, путем сканирования образца сфокусированным пучком по определенной траектории от точки к точке. Синхронно на мониторе движется луч, формирующий изображение (как это происходит в телевизоре).

В РЭМ применяются электронные линзы для фокусировки электронного пучка в пятно очень малых размеров. Можно отрегулировать РЭМ так, чтобы диаметр пятна в нем не превышал 0,2 нм, но, как правило, он составляет единицы или десятки нанометров. Раз-

решение в РЭМ определяется диаметром пучка, ускоряющим напряжением (как правило, в диапазоне 0,1... 30 кВ) и рядом других обстоятельств.

Увеличение в данном случае понимается как отношение размера изображения на экране к размеру области, обеганной пучком на образце. Это увеличение составляет от 10 до 10 млн.

Взаимодействие электронов сфокусированного пучка с атомами образца может приводить не только к их рассеянию, которое используется для получения изображения в ПЭМ, но и к возбуждению рентгеновского излучения, испусканию видимого света и эмиссии вторичных электронов. Кроме того, поскольку в РЭМ перед образцом имеются только фокусирующие линзы, он позволяет исследовать «толстые» образцы.

Обобщенная принципиальная схема РЭМ представлена на рис. 2.3 [19]. Одновременно все изображенные на рисунке приспособления, конечно, не используют. Их устанавливают по мере необходимости.

Наряду с прошедшими через образец электронами в РЭМ можно регистрировать множество других эффектов и сигналов из облучаемой зоны [19]:

- эмиссию света (катодолюминесценцию),
- тормозное и характеристическое рентгеновское излучение,
- отраженные, вторичные и Оже-электроны¹,
- разность потенциалов на противоположных сторонах образца и др.

В каждом из этих сигналов содержится независимая информация об облучаемой зоне, что делает РЭМ намного более информативной и универсальной, чем ПЭМ.

На практике наиболее часто используют просвечивающие растровые электронные микроскопы и отражательные (на основе детектирования отраженных и вторичных электронов).

Растровый просвечивающий электронный микроскоп. Растровый просвечивающий электронный микроскоп (РПЭМ) — это особый вид РЭМ. Он рассчитан на тонкие образцы, такие же, как и исследуемые в ПЭМ. Характерной особенностью РПЭМ является отсутствие детекторов, расположенных выше образца. Поскольку изображение формируется бегущим пучком (а не пучком, освещающим весь исследуемый участок образца), требуется высокоинтенсивный источник электронов, чтобы изображение можно было зарегистрировать за приемлемое время. В РПЭМ высокого разрешения используются автоэлектронные эмиттеры высокой яркости. В таком источнике электронов создается очень сильное электрическое поле (около В/см) вблизи поверхности заостренной травлением воль-

¹ Эмиссия Оже-электронов возникает в результате безызлучательного перехода электронов с верхних электронных уровней на короткоживущие вакантные нижние уровни

фрамовой проволоки очень малого диаметра. Яркость такого источника почти в 10 000 раз больше, чем источника с нагреваемой вольфрамовой проволокой, а испускаемые им электроны могут быть сфокусированы в пучок диаметром менее 1 нм. Были даже получены пучки, диаметр которых близок к 0,2 нм.

Автоэлектронные источники могут работать только в условиях сверхвысокого вакуума ($10^{-2} \dots 10^{-8}$ Па), в которых полностью отсутствуют такие загрязнения, как пары углеводородов и воды, и становится возможным получение изображений с высоким разрешением. Благодаря таким сверхчистым условиям можно исследовать процессы и явления, недоступные электронным микроскопам (ЭМ) с обычными вакуумными системами.

Исследования в РПЭМ проводятся на сверхтонких образцах. Электроны проходят сквозь такие образцы почти без рассеяния. Электроны, рассеянные на углы более нескольких градусов без замедления, регистрируются, попадая на кольцевой электрод, расположенный под образцом.

Сигнал, снимаемый с этого электрода, сильно зависит от атомного номера атомов в той области, через которую проходят электроны, — более тяжелые атомы рассеивают больше электронов в направлении детектора, чем легкие. Если электронный пучок сфокусирован в точку диаметром менее 0,5 нм, то можно получить изображение отдельных атомов. Реально удастся различать на изображении, полученном в РПЭМ, отдельные атомы с атомной массой железа (т.е. 26 и более).

Электроны, не претерпевшие рассеяния в образце, а также электроны, замедлившиеся в результате взаимодействия с образцом, проходят в отверстие кольцевого детектора. Энергетический анализатор, расположенный под этим детектором, позволяет отделить первые от вторых. Измеряя энергию, потерянную электронами при рассеянии, можно получить важную информацию об образце. Потери энергии, связанные с возбуждением рентгеновского излучения или выбиванием вторичных электронов из образца, позволяют судить о химических свойствах вещества в области, через которую проходит электронный пучок.

Отражательный растровый электронный микроскоп. Отражательный РЭМ предназначен для исследования массивных образцов. Поскольку контраст, возникающий при регистрации отраженных, т.е. обратно-рассеянных, и вторичных электронов, связан в основном с углом падения электронов на образец, на изображении выявляется поверхностная структура.

Оба эти сигнала несут информацию об общих характеристиках образца. Благодаря малой сходимости электронного пучка можно проводить наблюдения с гораздо большей глубиной резкости, чем при работе со световым микроскопом, и получать прекрасные

объемные микрофотографии поверхностей с весьма развитым рельефом. Регистрируя рентгеновское излучение, испускаемое образцом, можно в дополнение к данным о рельефе получать информацию о химическом составе образца в поверхностном слое глубиной ~0,001 мм. О составе материала на поверхности можно судить и по измеренной энергии, с которой эмитируются те или иные электроны.

Все сложности работы с РЭМ обусловлены, в основном, его системами регистрации и электронной визуализации. В приборе с полным комплексом детекторов, наряду со всеми функциями РЭМ, предусматривается рабочий режим электронно-зондового микроанализатора.

Таблица 2.2 Технические характеристики некоторых растровых электронных микроскопов

Параметр	РЭМ-101 (Россия), рис. 2.2, б	РЭММА-202М (Украина)	SUPRA 60V (Германия)
Максимальное ускоряющее напряжение, кВ	40	0,2–40	15
Разрешающая способность, нм	5	7	1
Диапазон изменения увеличения, раз	10–50 000	10–400 000	12–900 000

В табл. 2.2 приведены технические характеристики некоторых растровых электронных микроскопов. Растровые электронные микроскопы одновременно используют несколько эффектов. В частности, в состав РЭММА-202М входят электронный микроскоп, анализатор рентгеновский с дисперсией по энергии, два анализатора рентгеновских с дисперсией по длинам волн.

Просвечивающий электронный микроскоп JEM 2000 FXII (Япония) (см. табл. 2.1) также может работать в режиме сканирования. Данный микроскоп довольно универсален, так как укомплектован приставкой для сканирования электронного пучка, рентгеновским энергодисперсионным спектрометром LINK (Англия), детектором вторичных и отражённых электронов, а также гониометром.

Осуществляемые посредством электронной микроскопии измерения имеют погрешность, лежащую в нанодиапазоне, составляющую в зависимости от используемого оборудования от 0,1 до 10 нм. Таким образом, электронная микроскопия (как ПЭМ, так и РЭМ) позволяет осуществлять исследования различных структурных характеристик наноматериалов.

Имеет электронная микроскопия и весьма существенные недостатки. В частности, большим недостатком является необходимость сложной и дорогостоящей подготовки образцов, в ходе которой возможно изменение исследуемых характеристик. Кроме того, под действием используемого высокоэнергетического пучка электронов возможны радиационные повреждения, вследствие чего структура и свойства материала могут претерпеть существенные изменения.

Использование электронной микроскопии осложняет необходимость вакуумирования рабочего объема прибора, сложность эксплуатации, а также высокая стоимость электронного микроскопа (~ 1 млн. долл. США).

Электронная микроскопия является в настоящее время и останется в будущем незаменимым средством для проведения исследований микро- и наноструктур. Производственное использование электронных микроскопов для контроля структурных свойств изготавливаемых наноматериалов и размеров прецизионных изделий из наноматериалов в настоящее время практически невозможно, а перспективы такого использования представляются крайне сомнительными.

2.2.2. Сканирующая зондовая микроскопия

Общей чертой всех сканирующих зондовых микроскопов (и определяющей их название) является наличие микроскопического зонда, который приводится в контакт (не всегда речь идет о механическом контакте) с исследуемой поверхностью и, в процессе сканирования, перемещается по некоторому участку поверхности заданного размера (см. рис. 2.4 [19]).

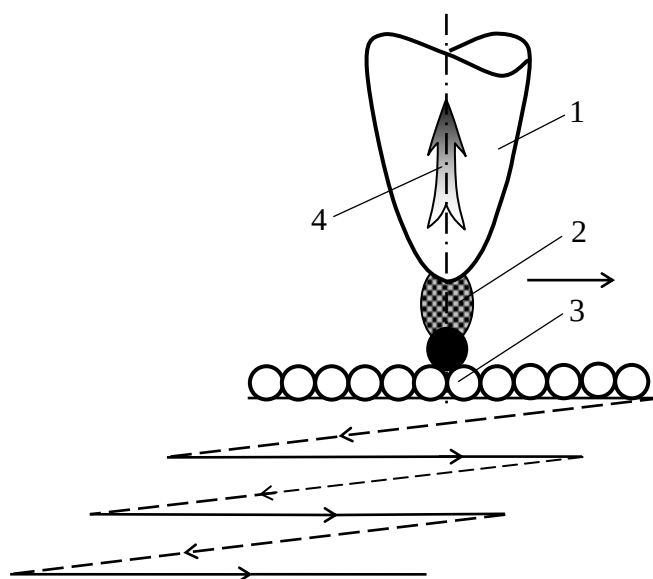


Рисунок 2.4 Схема, иллюстрирующая принцип сканирующей зондовой микроскопии: 1 — зонд, 2 — локализованное физическое поле, 3 — атомы на исследуемой поверхности, 4 — сигнал с зонда, сплошные линии — рабочий ход, пунктирные линии — обратный нерабочий ход

Контакт зонда и образца подразумевает их взаимодействие. Строго говоря, в общем случае это взаимодействие носит сложный характер. Чтобы осуществлять исследование с помощью конкретного прибора, из широкого спектра выбирается какое-либо одно рабочее

взаимодействие. Природа этого выбранного взаимодействия и определяет принадлежность прибора к тому или иному типу в рамках семейства зондовых микроскопов.

Информация о поверхности извлекается путем фиксации (при помощи системы обратной связи) или детектирования взаимодействия зонда и образца.

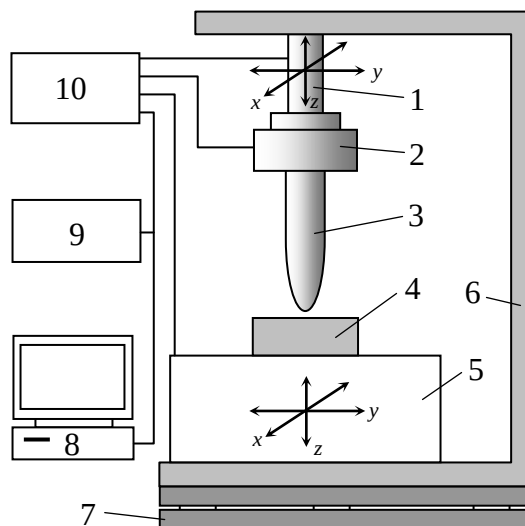


Рисунок 2.5 Принципиальная схема сканирующего зондового микроскопа: 1 — трехкоординатный пьезосканер, 2 — датчик положения зонда, 3 — зонд, 4 — образец, 5 — управляемый двух- или трехкоординатный столик, 6 — рама, 7 — виброзащитный стол, 8 — персональный компьютер, 9 — программное обеспечение для управления всеми узлами микроскопа и обработки сигнала, 10 — контроллер

На рис. 2.5 приведена принципиальная схема сканирующего зондового микроскопа, включающего в себя все основные конструктивные узлы и элементы.

Зонд обычно выполняется в виде иглы с эквивалентным радиусом закругления при вершине от единиц до десятков нанометров (бывают зонды и более сложных геометрии и структуры). Перемещение зонда осуществляется с помощью пьезоактюаторов — прецизионных приводов на базе пьезокерамики, обеспечивающих погрешность позиционирования до $0,01...0,001$ нм. Для реализации системы обратной связи положение зонда отслеживается с помощью датчика (датчиков). Наиболее часто используются интерферометрические датчики (схема Майкельсона) и емкостные датчики.

Диапазон перемещений зонда посредством пьезоактюаторов в СЗМ обычно не превышает 100 мкм. Поэтому образец помещается на двух- или трехкоординатный столик, дающий возможность менять область исследования на образце.

Точность измерений, проводимых посредством СЗМ, очень высока. Обычные вибрации и температурные воздействия могут оказать значительное влияние на результаты из-

мерений. Поэтому СЗМ всегда оснащаются виброзащитными основаниями (столами) и достаточно часто — системой термостабилизации или охлаждения.

Управление процессом измерения, регистрация и обработка сигналов от зонда осуществляются электронного блока-контроллера и персонального компьютера с установленным специальным программным обеспечением. Обычно результаты измерений отображаются на мониторе компьютера в виде изображения сканируемой поверхности.

Цепи обратной связи позволяют удерживать кончик зонда на заданном расстоянии от поверхности сложной топологии и предохранять его от нежелательных контактов с незапланированными возвышениями на ней. Сигнал обратной связи может служить и источником информации о точке, над которой находится зонд в данный момент времени.

По способу движения иглы над поверхностью можно провести следующую дифференциацию работы СЗМ [3].

Если зонд движется над поверхностью при постоянной координате z , то говорят, что сканирование осуществляется по способу постоянной высоты. В этом случае в каждой точке из множества $\{x_i, y_j\}$ измеряется интенсивность рабочего взаимодействия $\Phi_{ij|z=\text{const}}$.

Результатом исследования является массив $\{\Phi_{ij|z=\text{const}}, x_i, y_j\}$, описывающий зависимость функции двух переменных $\Phi_{|z=\text{const}}(x, y)$.

Если же система обратной связи фиксирует в процессе сканирования на заданном уровне величину рабочего взаимодействия $A(x, y, z)$ вариацией вертикальной z координаты зонда, то говорят, что сканирование осуществляется по способу постоянного взаимодействия. Результатом работы СЗМ в этом режиме будет массив $\{z_{ij|A=\text{const}}, x_i, y_j\}$, коррелирующий с топографией исследуемой поверхности. Помимо «топографического» массива, можно, проводя в каждой точке измерения какого-либо дополнительного параметра (или нескольких), получать зависимости вида $\Phi_{ij|A=\text{const}}(x_i, y_j)$.

Таким образом, результатом СЗМ-исследования является получение функциональных зависимостей двух типов: по способу постоянной высоты: $\Phi_{|z=\text{const}}(x, y)$ и по способу постоянного взаимодействия: $z_{|A=\text{const}}(x, y)$ («топография»), плюс какая-либо дополнительная зависимость $\Phi_{|A=\text{const}}(x, y)$.

С помощью компьютерного программного обеспечения можно проводить анализ полученных зависимостей (анализ характерных латеральных и вертикальных размеров поверхностных особенностей, построение сечений, Фурье-анализ, оценка шероховатости и т.п.), отображать полученные зависимости на экране монитора и выводить их на принтер.

Существуют следующие основные зондовые методы поверхностных наноизмерений:

1. Сканирующая туннельная микроскопия (Scanning Tunneling Microscopy, STM). Принцип действия основан на квантовом туннелировании электронов между металлическим острием и близко расположенным по отношению к нему проводящим образцом.
2. Атомно-силовая микроскопия (Atomic Force Microscopy, AFM). Принцип действия АСМ основан на измерении сил (как нормальной, так и тангенциальной) взаимодействия между зондом и поверхностью.
3. Электросиловая (зондовая) микроскопия. Принцип действия основан на использовании локализованного электрического поля между кончиком зонда и образцом. С этой целью на зонд наносят проводящее покрытие и подают относительно образца напряжение смещения. В результате зонд и поверхность образца образуют емкость. По изменению емкости по мере перемещения зонда можно судить о величине зазора и локальных диэлектрических характеристиках образца.
4. Ближнепольная оптическая микроскопия (Scanning Near Field Optical Microscopy, SNOM). Принцип действия основан на использовании не распространяющихся за пределы диафрагмы мод электромагнитных волн, локализованных в области много меньше длины волны. При взаимодействии с близко расположенным объектом часть энергии электромагнитного поля преобразуется в обычные моды электромагнитных волн, которые могут быть зарегистрированы.
5. Магнитно-силовая (зондовая) микроскопия (Magnetic Force Microscopy, MFM). Принцип действия основан на использовании силы магнитного взаимодействия между зондом и поверхностью. Для этого необходимо чтобы кончик зонда и локальные участки поверхности обладали магнитным моментом. С этой целью зонд покрывают слоем ферромагнетика. В неоднородном поле намагниченной поверхности на зонд будет действовать сила, которая может быть зарегистрирована.

Рассмотрим принцип действия **сканирующего туннельного микроскопа (СТМ)** немного подробнее. Тонкое металлическое острие, смонтированное на электромеханическом приводе (x, y, z-позиционере), служит зондом для исследования участков поверхности образца. Когда такое острие подводится к поверхности на расстояние $< 10 \text{ \AA}$, при приложении между острием и образцом небольшого (от 0,01 до 10 В) напряжения через вакуумный промежуток начинает протекать туннельный ток $I_t \sim 10^{-9} \text{ А}$.

Характерные величины туннельных токов, регистрируемых в процессе измерений, являются достаточно малыми – вплоть до 0,03 нА (а со специальными измерительными

СТМ головками – до 0,01 нА), что позволяет также исследовать плохо проводящие поверхности.

Для плотности туннельного тока (в приближении плоских металлических электродов и вакуумного туннелирования) справедлива формула [4]:

$$j_t = \frac{3e^2 k_0}{4\pi h s} U_t \exp(-2k_0 s), \quad (2.3)$$

где e — заряд электрона, h — постоянная Планка, s — расстояние зонд-образец, U_t — разность потенциалов на туннельном контакте, k_0 — константа затухания волновых функций электронов в контакте:

$$k_0 = \sqrt{\frac{2m\varphi}{h^2}}, \quad (2.4)$$

где m — масса электрона, φ — эффективная высота потенциального барьера.

Поверхностная структура может быть отображена в двух режимах: измеряя туннельный ток и поддерживая расстояние s от острия до поверхности образца или измеряя изменения в положении острия (то есть расстояние до поверхности образца) при постоянном туннельном токе (второй режим используется чаще) [5].

Из анализа формулы (2.3) следует, что при изменении расстояния зонд-образец на один ангстрем величина туннельного тока изменяется на порядок. Поскольку величина взаимодействия зонд-образец столь существенно зависит от расстояния s , то это позволяет системе обратной связи поддерживать величину s постоянной в процессе сканирования с высокой точностью. Данное обстоятельство обуславливает высокое пространственное разрешение СТМ при определении «топографической» функции $z|_{I_t=\text{const}}(x, y)$.

Наряду этой зависимостью — «топографией в режиме постоянного тока» — в СТМ возможно получение зависимостей типа $\Phi|_{z=\text{const}}(x, y)$ или $\Phi|_{A=\text{const}}(x, y)$.

СТМ можно рассматривать как сочетание трех концепций: сканирования, туннелирования и локального зондирования. СТМ является уникальным микроскопом, который не содержит линз (а значит, изображение не искажается из-за аберраций). Энергия электронов, формирующих изображение, не превышает нескольких кэВ (т.е. меньше энергии типичной химической связи), что обеспечивает возможность неразрушающего контроля объекта, тогда как в электронной микроскопии высокого разрешения она достигает нескольких кэВ и даже МэВ, вызывая образование радиационных дефектов.

Среди недостатков СТМ можно упомянуть сложность интерпретации результатов измерений некоторых поверхностей, поскольку СТМ изображение определяется не только рельефом поверхности, но также и плотностью состояний, величиной и знаком напряже-

ния смещения, величиной тока. Например, на поверхности высокоориентированного пиролитического графита можно видеть обычно только каждый второй атом. Это связано со спецификой распределения плотности состояний.

Атомно-силовая микроскопия. В атомно-силовом микроскопе взаимодействие $A(x,y,z)$ является силовым взаимодействием зонда и образца. Характер данного взаимодействия в общем случае достаточно сложен, поскольку определяется свойствами зонда, образца и среды, в которой проводится исследование.

В случае исследований незаряженных поверхностей в естественной атмосфере (на воздухе) основной вклад в силовое взаимодействие зонда и образца дают: силы отталкивания, вызванные механическим контактом крайних атомов зонда и образца, силы Ван-дер-Ваальса, а также капиллярные силы, связанные с наличием пленки адсорбата (воды) на поверхности образца.

Величина силы ван-дер-ваальсового взаимодействия [6]:

$$F_{\text{ВдВ}} = \frac{AR}{6d^2}, \quad (2.5)$$

где d — расстояние между зондом и образцом, R — радиус кривизны зонда, A — константа Гамакера:

$$A = \pi^2 \rho_1 \rho_2 \beta, \quad (2.6)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности материалов зонда и образца, β — константа в законе Лондона [7] для энергии дисперсионного взаимодействия двух нейтральных атомов в вакууме:

$$U = -\frac{\beta}{r^6}. \quad (2.7)$$

Для данной константы справедлива оценка $\beta \sim \alpha_1 \alpha_2 E_{\text{атом}}$, где α_1 и α_2 — поляризуемость взаимодействующих атомов, $E_{\text{атом}} \sim me^4 / (h/2\pi)^2$ — «атомная» энергия (m и e — масса и заряд электрона). Воспользовавшись тем, что $\alpha \times \rho$ — величина безразмерная и для многих элементов имеет порядок 1/10, константа Гамакера: $A \sim E_{\text{атом}}/10 \sim 10^{-19}$ Дж. Экспериментально измеренные значения константы Гамакера для различных материалов $A_{\text{эсп}} \sim (0,4 \div 4) \times 10^{-19}$ Дж.

Проводя оценки для типичных условий АСМ-эксперимента в режиме контакта, получаем для величины ван-дер-ваальсового притяжения: $F_{\text{ВдВ}} \sim 10^{-8} \div 10^{-9}$ Н.

Ввиду наличия адсорбированной пленки воды на исследуемой поверхности (в случае ее достаточной гидрофильности), при проведении АСМ-экспериментов на воздухе между

зондом и образцом формируется мениск, что приводит к возникновению дополнительной капиллярной силы притяжения между контактирующими поверхностями [21]:

$$F_{\text{кап}} = \frac{4\pi R\gamma \cos \theta}{1 + D/d}, \quad (2.8)$$

где R — радиус кривизны зонда, γ — поверхностное натяжение пленки адсорбата (для воды $\gamma \sim 0,073$ Дж/м), θ — контактный угол для материала зонда (образца) и пленки, D — расстояние зонд-образец, d — глубина погружения зонда в пленку.

Приведенные значения позволяют по порядку величины оценить величину капиллярных сил в режиме контакта АСМ-исследований: $F_{\text{кап}} \sim 10^{-8}$ Н.

Деление АСМ по способу измерения и фиксации силового взаимодействия зонда и образца позволяет выделить три основных случая: контактная, бесконтактная атомно-силовая микроскопия и АСМ прерывистого контакта.

Для измерения величины силового взаимодействия в *контактном режиме* используется следующая схема, включающая в качестве миниатюрного динамометра упругую консоль (называемую кантилевером, см. рис. 2.6), имеющую на свободном конце зонд (другой конец кантилевера заделан в держателе). При сканировании баланс сил взаимодействия зонда и образца приводит к изгибу кантилевера; величина изгиба детектируется прецизионным (обычно оптическим) датчиком.

В процессе сканирования система обратной связи поддерживает на заданном уровне величину изгиба кантилевера (следовательно, и силы воздействия зонда на образец) посредством вариации z -координаты точки закрепления кантилевера.

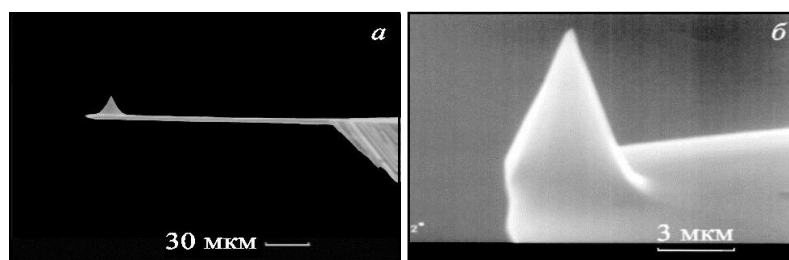


Рисунок 2.6 Микрофотографии общего вида (а) и острия (б) кантилевера

Разрешение d атомного силового микроскопа определяется исходя из радиуса кривизны острия зонда R и разрешения по вертикали Δz , определяемого конструкцией прецизионного датчика величины изгиба кантилевера:

$$d = \sqrt{R\Delta z}. \quad (2.9)$$

Для измерения и фиксации при сканировании интенсивности силового взаимодействия зонда и образца в *бесконтактных АСМ* и *АСМ прерывистого контакта* (tapping mode) используется резонансная схема.

Дополнительный пьезоэлемент возбуждает вынужденные колебания кантилевера на его резонансной частоте (вдали от поверхности образца). При сближении зонда и образца возникновение дополнительного градиента сил их взаимодействия приводит к сдвигу резонансной частоты (изменению эффективной жесткости) и частичному выходу системы из резонанса. В АСМ прерывистого контакта наряду с этим, при соударениях зонда и образца увеличивается демпфирование колебаний за счет неупругих процессов. Следствием обоих механизмов является уменьшение амплитуды колебаний.

При сканировании АСМ в режиме прерывистого контакта система обратной связи поддерживает на заданном уровне величину амплитуды колебаний. В силу высокой чувствительности амплитуды колебаний к среднему значению расстояния между зондом и образцом, можно получать информацию о топографии поверхности с достаточно высоким пространственным разрешением.

Бесконтактная силовая сканирующая микроскопия (БК ССМ) использует принцип определения «модуляции амплитуды». Соответствующая измерительная схема использует изменения амплитуды колебаний кантилевера A , обусловленные взаимодействием зонда с образцом. Работа по методу БК ССМ может быть описан в терминах градиентно-силовой модели.

В соответствии с этой моделью в пределе малых A при приближении кантилевера к образцу резонансная частота кантилевера f_0 сдвигается на величину df к своему новому значению в соответствии с выражением

$$f_{\text{eff}} = f_0 \sqrt{1 - F'(z)/k_0}, \quad (2.10)$$

где f_{eff} — новое значение резонансной частоты кантилевера с номинальной величиной жесткости k_0 , а $F'(z)$ — градиента силы взаимодействия кантилевера с образцом. Величина z представляет эффективный зазор зонд-образец, для случая сил притяжения величина $\Delta f = f_{\text{eff}} - f_0$ отрицательна.

Если возбуждающая частота колебаний кантилевера $f_{\text{set}} > f_0$, то сдвиг резонансной частоты в сторону меньших значений приводит к уменьшению амплитуды колебаний f_{eff} кантилевера с частотой f_{set} при приближении к образцу.

Эти изменения амплитуды A используются в качестве входного сигнала в системе обратной связи. Для получения сканированного изображения по методу БК ССМ необхо-

димо прежде всего, выбрать некую амплитуду A_{set} в качестве установки, при этом $A_{\text{set}} < A(f_{\text{set}})$ когда кантилевер находится вдали от поверхности образца.

Система обратной связи подводит кантилевер поближе к поверхности, пока его мгновенная амплитуда A не станет равной амплитуде A_{set} при заданной частоте возбуждения колебаний f_{set} . Начиная с этой точки может начаться сканирование образца в xy -плоскости с удержанием системой обратной связи $A = A_{\text{set}} = \text{const}$ для получения БК ССМ изображения.

Система обратной связи подводит кантилевер ближе к образцу (в среднем) если A_{set} уменьшается в какой-либо точке, и отодвигает кантилевер от образца (в среднем) если A_{set} увеличивается. В целом, как следствие вышеизложенной модели в пределе малых A сканированное изображение может рассматриваться как рельеф постоянного градиента силы взаимодействия зонд-образец.

Метод БК ССМ обладает тем преимуществом, что зонд не контактирует с образцом и поэтому не разрушает его и не искажает его изображения.

В настоящее время существует достаточно большое разнообразие СЗМ, обеспечивающих высокое качество измерения. Лучшим в России и одним из лучших в мире СЗМ является микроскоп серии Solver P47 Pro (рис. 2.7) компании ЗАО «Нанотехнология МДТ» (Зеленоград). СЗМ представляет собой устройство, позволяющее получать различную информацию о поверхности материалов с высоким разрешением на воздухе, в жидкости и контролируемой атмосфере. Работает в режимах атомно-силовой (АСМ) и туннельной микроскопии (СТМ). Возможно проведение зондовых нанолитографических операций, основанных на различных физических явлениях с перспективой использования в создании нанoeлектронных элементов. Кроме информации о рельефе поверхности, АСМ позволяет получать данные о распределении локальных значений упругих, механических, электрических, и магнитных свойств, что является важным при работе с различающимися по химическому составу объектами.

Некоторые технические характеристики сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3 Технические характеристики СЗМ Solver P47 Pro

Область сканирования, мкм	3x3x1,3, 10x10x2, 50x50x2,5
Минимальный шаг сканирования, нм	0,0004
Температура, °C	До 150
Размер образца, мм	15x12x1,5
Максимальный вес образца, грамм	100

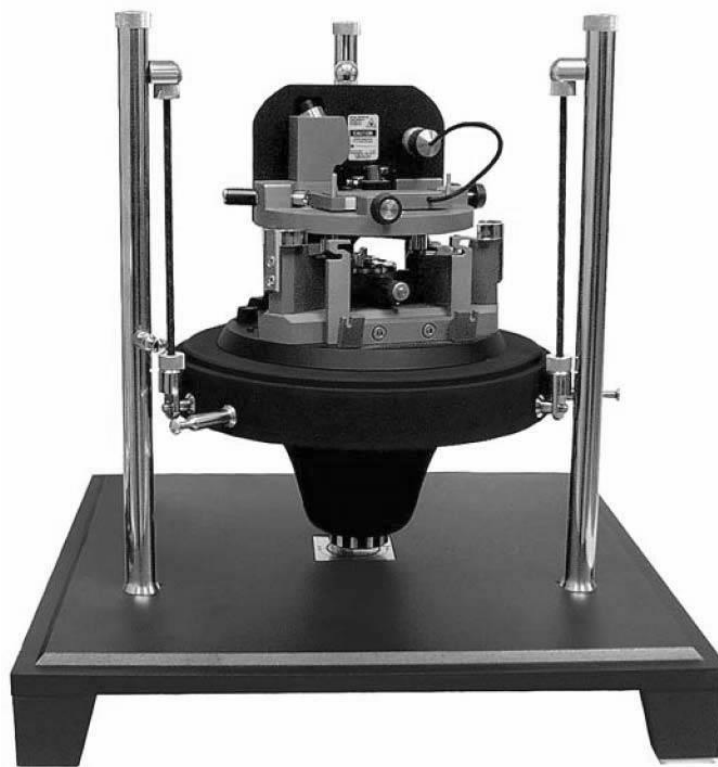


Рисунок 2.7 Сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 Pro

Для проведения лабораторных практикумов студентам ВУЗ-ов, и для выполнения разнообразных научных исследований широко используется сканирующий мульти-микроскоп СММ-2000. СММ-2000 работает и как сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), и как атомно-силовой микроскоп (АСМ), в наиболее высокоразрешающем режиме контактного АСМ.

Таблица 2.4 Технические характеристики СММ-2000

Область сканирования, мкм		до 60×60×2
Разрешение, нм	без виброподвески	0,1
	с виброподвеской	атомное
Температурный дрейф по X и Y, нм/град		< 1
Частота основного механического резонанса, кГц		8
Размер образца, мм		10×10×3
Степень виброгашения, дБ		60
Общая потребляемая мощность всей электроники, Вт		2

2.2.3. Дифракционный анализ

Широкие возможности для исследования кристаллической структуры материалов предоставляют дифракционные методы, основанные на взаимодействии излучения с исследуемым материалом.

В результате взаимодействия с атомами кристаллической решетки происходят дифракция и рассеяние падающей волны в определенных направлениях. Наилучшие условия

для дифракции при длине волны зондирующего излучения, сопоставимой с межатомными расстояниями ($\sim 0,1$ нм) или несколько меньше. Поэтому зондирование исследуемых объектов наиболее удобно производить рентгеновским пучком и потоком быстрых электронов с эквивалентной длиной волны в сотые или тысячные доли нанометра. Также, в ряде случаев можно использовать нейтронное и синхротронное излучение.

Регистрируя положение дифракционных максимумов в пространстве можно определять параметры кристаллической структуры. Интенсивность максимумов позволяет судить об атомном номере элементов, участвующих в рассеянии пучка.

Регистрация дифрактограммы выполняется с помощью фотопленки или специальных датчиков. В первом случае получают двумерное изображение максимумов (пятен или колец), а во втором — зависимость интенсивности излучения от смещения датчика (обычно углового) относительно образца.

На основе сопоставления полученных изображений и зависимостей с эталонными для известных кристаллографических структур можно оценить структуру измеряемого материала. Если соответствующих эталонных структур нет, требуется провести собственный анализ и определение параметров зарегистрированной структуры. Для решения этой задачи могут быть использованы существующие методики и компьютерные программы, предназначенные для обработки и интерпретации полученных данных.

Рентгеноструктурный анализ. Наилучшие условия для наблюдения дифракции рентгеновских лучей возникают, как известно, в том случае, когда длина волны зондирующего излучения по порядку величины совпадает с периодичностью исследуемой структуры. Вследствие этого R-излучение в диапазоне длин волн $\sim 1\ldots 10$ нм, соизмеримых с размерами атомов и молекул, и вместе с тем достаточно глубоко проникающее в твердое тело, является очень удобным зондирующим агентом.

Приборы рентгеноструктурного анализа можно разделить на две группы:

1. Рентгеновские камеры (рис. 2.8, [19]), в которых дифракционная картина (обычно от неподвижного образца) фиксируется фотопленкой;
2. Дифрактометры (рис. 2.9, [19]), в которых дифракционная картина, проецируемая на специальный экран и регистрируемая датчиками, преобразуется в электрический сигнал. В этом случае возможен квазиобъемный структурный анализ, реализуемый путем поворота образца вокруг собственной оси при одновременной (непрерывной или дискретной) регистрации дифракционной картины.

В последние годы рентгеноструктурный анализ в подавляющем большинстве случаев выполняется на рентгеновских дифрактометрах, обеспечивающих более детальный анализ по сравнению с рентгеновскими камерами.

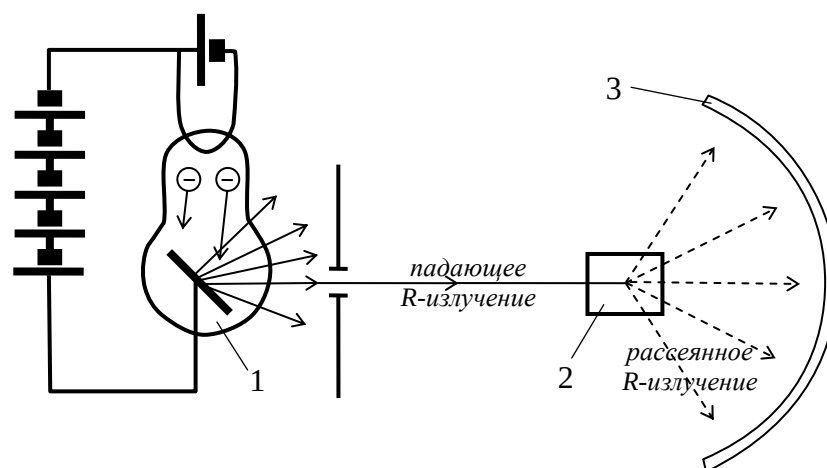


Рисунок 2.8 Схема рентгеновской камеры: 1 — рентгеновская трубка, 2 — образец, 3 — фотопленка

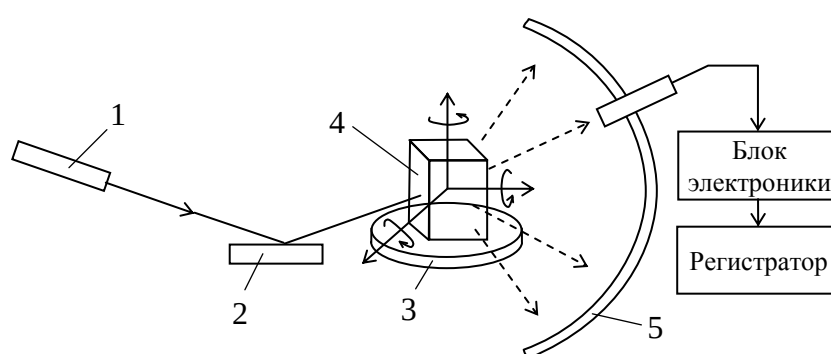


Рисунок 2.9 Схема рентгеновского дифрактометра: 1 — источник рентгеновского излучения, 2 — кристаллический монохроматор, 3 — гониометр, 4 — образец, 5 — поворотный стол



Рисунок 2.10 Дифрактометр рентгеновский X PERT PRO

В качестве примера современного рентгеновского дифрактометра можно привести установку X PERT PRO (рис. 2.10) производства PANalytical (Нидерланды). Существуют две модели дифрактометров X PERT PRO. В многоцелевой модели дифрактометра MPD (Multi-Purpose Diffractometer) используется гониометр нормального разрешения, выполненный для работы по оптической оси, расположенной как в вертикальной, так и в горизонтальной плоскости. В модели многоцелевого дифрактометра исследовательского типа MRD (Multi-Purpose Research Diffractometer) используется только горизонтальный гониометр высокого разрешения.

Рентгеновский дифрактометр X PERT PRO предназначен для идентификации, фазового и кристаллографического исследования поликристаллических материалов с плоской и шероховатой поверхностью, тонких пленок, покрытий, напылений, для анализа остаточных напряжений и стрессов в конструкционных материалах и др. задач.

2.2.4. Спектральные методы

Немаловажную роль в изучении структурных свойств наноматериалов играют спектральные методы (методы спектроскопии), основанные на изучении спектров взаимодействия электромагнитного излучения и материи. В зависимости от используемого диапазона частот это могут быть радио-, оптические (в видимой, инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) частях спектра) или рентгеновские методы и средства.

Различают спектры испускания, поглощения и рассеяния. Они могут быть дискретными или непрерывными, т.е. состоять из отдельных линий или сплошных полос. Первые характерны для отдельных атомов, малоатомных молекул, кластеров, квантовых точек и т.п., вторые — для жидкостей, твердых тел при повышенных температурах.

Наиболее часто используемые группы методов спектральных исследований[19]:

1. Оптическая спектроскопия — определение элементного и молекулярного состава исследуемого вещества по его спектрам испускания и поглощения;
2. Рамановская спектроскопия, основанная на анализе комбинационного рассеяния²;
3. Оже-спектроскопия. Основана на изменении энергии и интенсивности Оже-электронов, возникающей в результате безызлучательного перехода электронов с верхних электронных уровней на короткоживущие вакантные нижние.
4. Рентгеновская спектроскопия поглощения. Осуществляется в мощных рентгеновских пучках. По мере роста энергии падающих квантов возбуждаются и ионизируются все более глубокие электронные орбитали, вследствие чего коэффициент

² Сопровождается существенным изменением частоты падающего света (как в большую, так и в меньшую сторону)

поглощения излучения испытывает осцилляции, отражающие электронную структуру атомов.

5. Рентгеноэлектронная спектроскопия — определение химического состава и строения вещества путем анализа спектра фотоэлектронов, испускаемых под действием рентгеновского излучения.
6. Магниторезонансная спектроскопия. Основана на избирательном поглощении веществом переменного электромагнитного поля определенной частоты (обычно 10^6 – 10^{12} Гц), близкой к частотам вращательных степеней свободы органических молекул и к частотам квантовых переходов между магнитными уровнями и подуровнями электронов во внешнем магнитном поле лабораторной напряженности (~ 1 Тл).
7. Масс-спектрометрия, основанная на исследованиях вещества посредством определения отношения массы к заряду и относительного числа зарядов того или иного типа, имеющихся в веществе или эмитируемого из него под действием внешнего электрического или магнитного поля.
8. Гамма-резонансная (Мёссбауэровская) спектроскопия — основана на использовании эффекта Мёссбауэра, заключающегося в резонансном испускании и поглощении гамма-квантов атомными ядрами вследствие внутренних квантовых переходов в условиях сохранения энергии атома, входящего в состав твердого тела.

Наиболее информативны спектры в видимом, ближнем УФ- и ИК-диапазонах длин волн. По типам спектров различают [19]

- эмиссионную спектроскопию, изучающую спектры испускания;
- абсорбционную спектроскопию, исследующую спектры поглощения.

В эмиссионной спектроскопии выделяют спектры возбуждения и спектры люминесценции. В первом случае объект возбуждают монохроматическим источником света с перестраиваемой длиной волны, а отклик регистрируют в фиксированном диапазоне частот, во втором образец освещают широкополосным источником света со сплошным спектром, а отклик регистрируют спектрометром в узком интервале частот, сканирующем заданный диапазон.

Спектральные характеристики объекта обусловлены квантовыми переходами между разрешенными уровнями энергии. Эти переходы могут быть связаны с изменением энергетического состояния электронов (электронные спектры), колебательных состояний атомов (фононные спектры) или одновременными процессами в электронной и фононной подсистемах образца.

Для регистрации спектров используют

- одноканальные схемы, в которых в данный момент времени определяется интенсивность светового потока в одной узкой полосе частот,
- многоканальные схемы, где в каждый момент времени определяется интенсивность потока сразу в нескольких участках спектра.
- Основным компонентом любого спектрометра является диспергирующий элемент (дифракционная решетка, спектральная призма и др.).

Среди мировых производителей оборудования для спектроскопии можно выделить группу компаний Bruker (Bruker BioSpin, Bruker Optics, Bruker AXS, Bruker Daltonics), производства которой базируются в Германии, Швейцарии, Франции, Великобритании и США. Наряду с полной номенклатурой спектроскопического оборудования, компания также производит дифрактометры и другое аналитическое оборудование.

2.2.5. Прецизионная эллипсометрия

Под эллипсометрией (поляризацией) в классической оптике обычно понимают некоторую процедуру измерения начального и конечного поляризационного состояния светового поля, в результате которой может быть получена информация об объекте, взаимодействующем с этим полем и меняющем его состояние. Традиционно методами эллипсометрии исследуются тонкие пленки (от 0,1 до 20 нм) и поверхностные слои вещества; она также имеет большое значение в решении задач полупроводниковой технологии, а также при микробиологических исследованиях и др.

Необходимым критерием использования того или иного метода эллипсометрических измерений является возможность оптимизации (сведения к минимуму) ошибок измерений.

В классической оптике эти ошибки могут быть обусловлены двумя основными причинами.

Во-первых, само излучение, даже являющееся изначально полностью поляризованным, отражаясь от реальной (неидеальной) поверхности измеряемого объекта, становится частично поляризованным вследствие диффузионного отражения и частичной анизотропии поверхности.

Во-вторых, погрешности измерения также связаны с неидеальностью используемых оптических элементов, калибровкой (настройкой) эллипсометра и т.д. Несмотря на всю сложность задачи сведения к минимуму подобных ошибок эллипсометрического измерения, они всегда могут быть усовершенствованы и улучшены.

В оптике существуют несколько альтернативных способов описания поляризационных свойств излучения. К наиболее распространенным в эллипсометрии считается подход

на основе матриц Мюллера, а также определение стоксовых параметров излучения. В последнем случае принято говорить о Стокс-эллипсометрии, в результате которой необходимо восстановить (определить) поляризационный вектор Стокса при отражении света от объекта. На рис. 2.11 изображена принципиальная схема такого эллипсометра.

Лазерный источник 1 формирует вектор Стокса $\vec{S}_{in}$ светового поля с помощью некоторого генератора поляризационного состояния 2, представляющего собой определенную комбинацию амплитудных и фазовых оптических элементов. Затем, оптическое излучение, описываемое в терминах $\vec{S}_{in}$, падает на исследуемый образец 3 и, отражаясь (рассеиваясь) от него, меняет свое поляризационное состояние – $\vec{S}_{out}$. Далее оно поступает на детектор поляризационного состояния 4 (аналог устройства 2), в котором вектор Стокса $\vec{S}_{out}$ обратно трансформируется в регистрируемые величины (например, фототоки) с помощью детектора 5, который позволяет проанализировать результаты измерения и восстановить вектор Стокса после процесса взаимодействия с объектом 3, определив, например, эллипсометрические углы Δ , Ψ . Сравнив их значения с величинами в исходном излучении, мы можем получить информацию о свойствах изучаемого объекта.

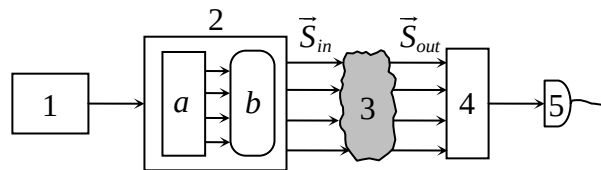


Рисунок 2.11 Принципиальная схема эллипсометра: 1 — лазерный источник, 2 — генератор поляризационного состояния (a — линейная система, b — нелинейная среда, позволяющая сформировать свет с подавленными флуктуациями одного из параметров Стокса), 3 — образец исследования, 4 — детектор (приемник) поляризационного состояния, 5 — детектор

На практике в классической эллипсометрии в качестве формирователя поляризационного состояния обычно выбирают системы линейных оптических элементов (призм, поляризаторов, фазовых пластинок и т.д.), позволяющих получать излучение с определенной поляризацией.

Более сложным является вопрос о детектировании поляризационного состояния излучения, поскольку именно точность измерения играет принципиальную роль в подобных измерениях. Для определенности рассмотрим так называемый статический метод полной эллипсометрии. Суть его заключается в детектировании всех четырех параметров Стокса с помощью поляриметра (см. рис. 2.11).

2.2.6. Фракционный анализ нанопорошков

Поскольку размеры наночастиц (морфологических единиц наноструктуры) играют большую роль в формировании всех физических свойств, кратко опишем основные методы их определения.

Все их можно разделить на

- прямые микроскопические: с помощью просвечивающей или растровой микроскопии и всех разновидностей сканирующей зондовой;
- косвенные: дифракционные, магнитные, седиментационные, фотонно-корреляционные, газово-адсорбционные.

Современные методы электронной и зондовой микроскопии позволяют определить размеры, форму наночастиц, их атомарную структуру и некоторые другие физические свойства. К недостаткам можно отнести трудоемкость подготовки образцов и получения хорошей статистики, поскольку исследуются единичные частицы (зерна).

Косвенные методы лишены этих недостатков, поскольку имеют дело с большим массивом исследуемых объектов и сразу дают среднее значение и распределение по размерам для всего ансамбля.

В **дифракционных методах** чаще всего используют рентгеновский или электронный пучок, как описано выше. Наряду с параметрами кристаллической решетки по уширению линий можно определить и размеры областей когерентного рассеяния R' , по которым можно судить о величине частиц (зерен). Для больших наночастиц или зерен (> 10 нм) величина R' практически совпадает с их размерами. Для малых (единицы нанометров) она может быть значительно меньше этих размеров.

Анализаторы для определения распределения частиц по размерам посредством лазерной дифракции используют физический принцип рассеяния электромагнитных волн (рис. 2.12). Частицы в параллельном лазерном луче рассеивают свет на постоянный телесный угол, величина которого зависит от диаметра частиц. Линза собирает рассеянный свет кольцеобразно на детекторе, который установлен в фокальной плоскости линзы. Нерассеянный свет всегда сходится в фокальной точке на оптической оси.

С помощью комплексной математики из распределения интенсивности рассеянного света для заданных параметров r и f измерительной схемы можно рассчитать распределение $\rho(H)$ частиц по размерам в коллективе рассеивающихся частиц. В результате получают диаметр частицы лазерной дифракции, диаметр которой эквивалентен шару с одинаковым распределением рассеянного света. Измеряются средние объемные диаметры, и получающееся распределение частиц по размерам является распределением по объему.

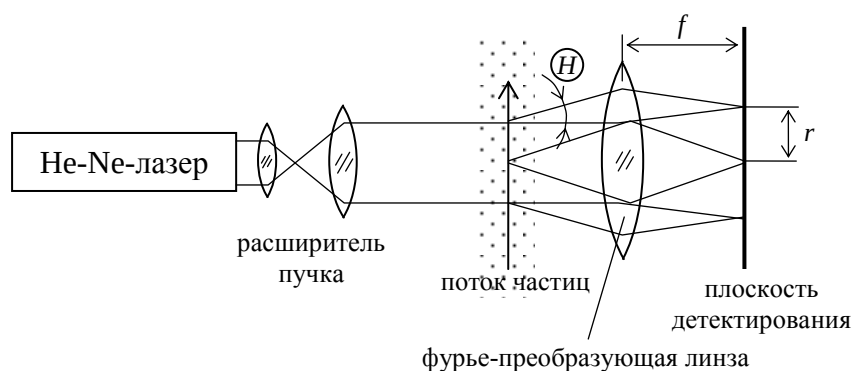


Рисунок 2.12 Схема анализатора для определения распределения частиц по размерам посредством лазерной дифракции («прямая» конструкция Фурье)



Рисунок 2.13 Лазерный дифракционный анализатор Analysette 22

Примером анализатора для определения распределения частиц по размерам является лазерный дифракционный анализатор «Analysette 22» (рис. 2.13) фирмы Fritsch (Германия). Данный анализатор является прибором универсального применения для определения распределения частиц по размерам в суспензиях, эмульсиях и порошках с помощью лазерной дифракции. Приборы серии NanoTec и MicroTec можно дополнительно оснастить опциональным программным обеспечением для распознавания формы.

Лазерная дифракция обладает рядом важных преимуществ перед «классическими» методами измерения, такими как рассев, седиментация или анализ по изображению: краткое время проведения анализа, хорошая воспроизводимость и точность, простая калибровка, большой диапазон измерений и большая гибкость.

Область измерения «Analysette 22» составляет от 0,01 до 1000 мкм. Пробы с более широким распределением вплоть до миллиметровой области сначала могут быть отсеяны, например, через сито с диаметром отверстий 1 мм. Затем результаты рассева могут быть легко интегрированы в лазерно-дифракционный анализ.

Магнитные методы оценки размеров наночастиц основаны на зависимости от них магнитных свойств и характеристик магнитоупорядочивающихся веществ. Измерение коэрцитивной силы, магнитной восприимчивости и др., а также их зависимости от температуры позволяет сделать заключение о степени дисперсности исследуемого материала.

Седиментационные методы базируются на измерении скорости осаждения наночастиц в жидкости с известной вязкостью или регистрации распределения концентрации взвешенных частиц по высоте сосуда. В качестве измеряемого параметра обычно принимают оптическую плотность взвеси и измеряют ее калиброванным фотометром.

Для уменьшения погрешностей измерения подбирают жидкость, хорошо смачивающую частицы порошка, и создают однородную взвесь невысокой концентрации (обычно < 1% по объему). Обычно этими методами пользуются для анализа порошков с частицами крупнее 50... 100 нм.

Анализ спектрального состава света, рассеянного суспензией или коллоидом, позволяет определять размеры частиц в диапазоне от единиц нанометров до нескольких микрометров. Другое название этого метода — фотонная корреляционная спектроскопия.

Газово-адсорбционный метод основан на измерении количества инертного газа, адсорбированного известным количеством тестируемого материала. Обычно образец сначала прогревают в вакууме, чтобы очистить его поверхность от ранее адсорбированных веществ, а затем измеряют количество адсорбированного газа по уменьшению его давления в камере или увеличению массы навески. Далее пересчитывают (в некоторых модельных предположениях) адсорбированное количество газа на площадь поверхности частиц, а затем — на их размеры.

2.2.7. Наноиндентирование

Развитие технологий получения поверхностных наноструктур материалов ставит задачу измерения твердости и модуля упругости в поверхностном слое материала. Поскольку поверхностный наноструктурированный слой обычно имеет достаточно малую толщину (менее 1 мкм) глубина погружения индентора должна составлять от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Метод непрерывного индентирования при весьма малых нагрузках, который получил название наноиндентирования.

Одним из приборов для измерения твердости (H) и модуля Юнга (E) является нанотвердомер Nano-Hardness Tester — NHT (CSM Instruments, Швейцария), (рис. 2.14) [8].

Конструктивно NHT объединяет прецизионный твердомер и оптический микроскоп, которые используют один предметный столик с механическим приводом. Измерения проводят на образцах материалов с плоскопараллельными поверхностями — опорной и изучаемой, размером не менее 6 мм по меньшей стороне. Образец помещают на предметный столик и при наблюдении в оптический микроскоп выбирают место для индентирования. Процесс перемещения в горизонтальной плоскости (позиционирование) и в вертикальной плоскости (измерение) управляются персональным компьютером с использованием программного обеспечения фирмы CSM с весьма высокой точностью (табл. 2.5).

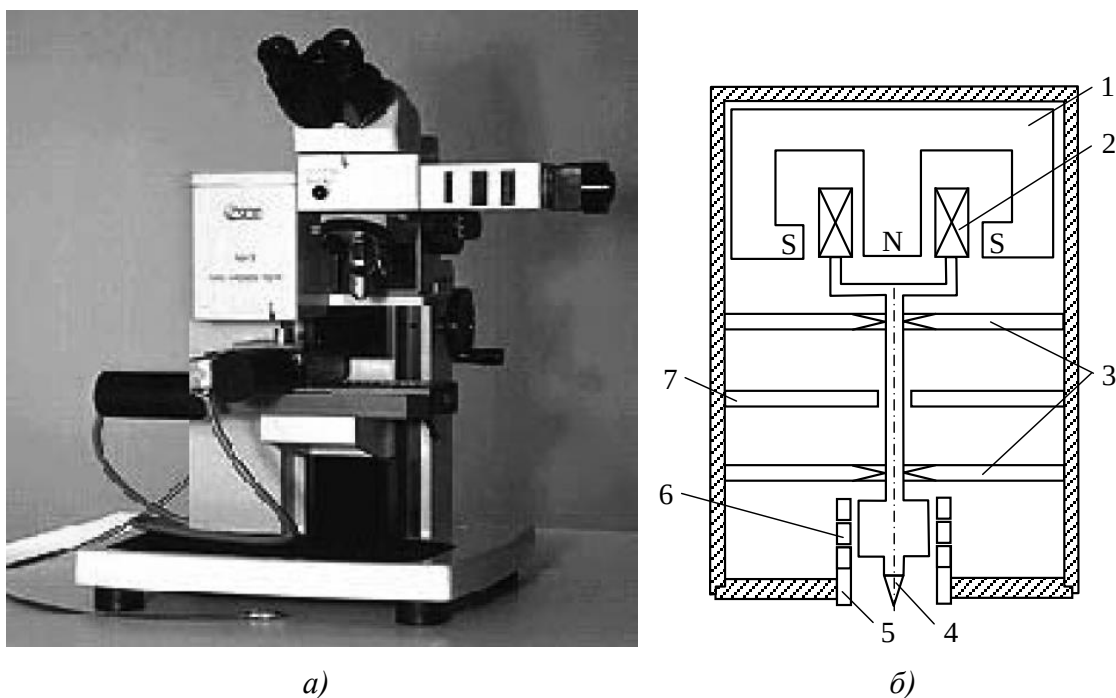


Рисунок 2.14 Нанотвердомер Nano-Hardness Tester (а); схема измерительной головки (б)

Таблица 2.5 Технические характеристики прибора Nano-Hardness Tester

Нагрузка	0,1 – 300 мН
Глубина проникновения	30 нм – 500 мкм
Погрешность вертикального позиционирования индентора	0,3 нм
Шаг горизонтального позиционирования предметного столика	1 мкм

В процессе измерения на поверхность образца опускается сапфировое кольцо внутренним диаметром 5 мм, а уже затем вдавливается индентор. Такая схема позволяет термостатировать область измерения и устранить возможный прогиб тонких пластин при

нагрузении. Кроме того, по моменту касания кольца управляющая программа оценивает расстояние от базового положения индентора до поверхности. Нормальная нагрузка передается индентору через вертикальный стержень, являющийся сердечником прецизионного электромагнита, закрепленного мембранными пружинами. Перемещение стержня относительно положения сапфирового кольца измеряется высокочувствительным емкостным датчиком, который связан с компьютером через плату сопряжения. Индентором является алмазная трех- или четырехгранная пирамида, получившая название по имени разработчиков — индентор Берковича или Виккерса, соответственно.

Перед началом серии испытаний проводят калибровку нанотвердомера по эталонному образцу с известным модулем упругости, (например, плавленый кварц, $E = 72$ ГПа, $H = 9,5$ ГПа), а измерения проводят при нагрузке 10 мН и скорости нагружения 0,33 мН/с.

Метод НИ позволяет успешно определять твердость, Модуль Юнга и упругое восстановление как для мягких, так и сверхтвердых материалов. А поскольку глубина погружения индентора составляет десятки нанометров (см. рис. 2.15), он незаменим для изучения тонких пленок и многослойных поверхностных структур[8].

При исследовании микроструктурных материалов (размер зерен не менее 1 мкм) размеры получаемых отпечатков индентора оказываются на порядок меньше типичных размеров структурных составляющих многих традиционных сплавов, керамических и композиционных материалов, и находятся вблизи предела разрешения лучших оптических микроскопов. В этих условиях возрастает дисперсия результатов измерения, поскольку часто отпечаток полностью принадлежит лишь одной из структурных составляющих, а большинство материалов являются многофазными. Если наноиндентор снабжен только оптическим микроскопом, то не всегда удастся увидеть в какую именно структурную составляющую попал отпечаток.

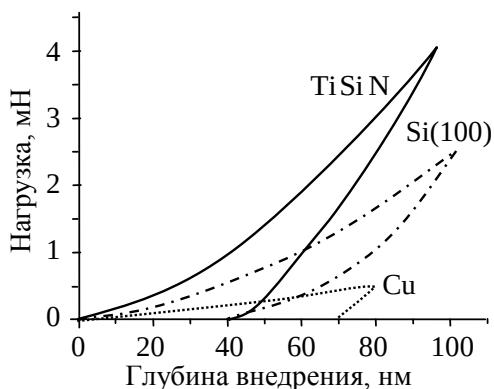


Рисунок 2.15 Типичные кривые непрерывного индентирования для меди, монокристалла кремния и магнетронного покрытия TiSiN, нанесенного на кремний

Однородность структурных свойств и постоянство толщины поверхностных наноструктур (в частности нанопокровов) в значительной степени зависят от используемой технологии поверхностного упрочнения (наноструктурирования или нанесения нанопокровов), а также свойств объемного материала, на поверхности которого создается наноструктура. В результате, как структурная однородность, так и постоянство толщины часто не обеспечиваются на необходимом уровне.

Поэтому, при исследовании как наноструктурных, так и микроструктурных материалов, для наблюдения отпечатков наноинденторы часто комплектуют АФМ-головками (АРМ — Atomic Force Microscopy), которые имеют разрешение несколько нанометров. Практически для получения достоверных результатов при исследовании многофазных материалов следует проводить серию индентирований, не менее 10–20 точек и отбраковывать кривые, отличающиеся по форме от идеальной. Лишь в таком случае методом наноиндентирования возможно получить интегральные характеристики поверхностных слоев материала, которые определяют его служебные характеристики и лежат в основе многих инженерных расчетов.

2.3. Измерения наноперемещений

Обязательным условием реализации нанотехнологий является разработка средств для суперпрецизионных измерений линейных перемещений в наноразмерном диапазоне с погрешностью менее 1 нм, а также создание методов и средств их поверки и калибровки.

Измерение и осуществление наноперемещений необходимо для работы измерительных средств, основанных на принципах растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии, при исследовании квантово-размерных эффектов, аттестации и калибровки систем сканирования и позиционирования микро- и нанодиапазонов и их метрологического обеспечения. Кроме того, разработка технологий обработки материалов с нанопогрешностью и создание соответствующего суперпрецизионного оборудования невозможны без технической реализации измерений наноперемещений.

Средством измерения наноперемещений с нанопогрешностью является датчик линейного перемещения. Такой прибор может быть использован для измерения смещения и размеров нанообъектов в исследовательских целях, точного позиционирования инструмента при изготовлении деталей наномашин, контроля их качества, сборки и калибровки. Помимо точного позиционирования, датчик может использоваться для высокоточного измерения различных физических параметров, выражаемых через перемещения, таких, как давление, температура, масса, ускорение, скорость и др. На рис. 2.16 показан пример

применения датчиков наноперемещений для измерения положения трехкоординатного предметного столика с нанометровой погрешностью.

В настоящее время наиболее перспективным направлением измерения наноперемещений является использование и развитие методов и средств лазерной интерферометрии-фазометрии.

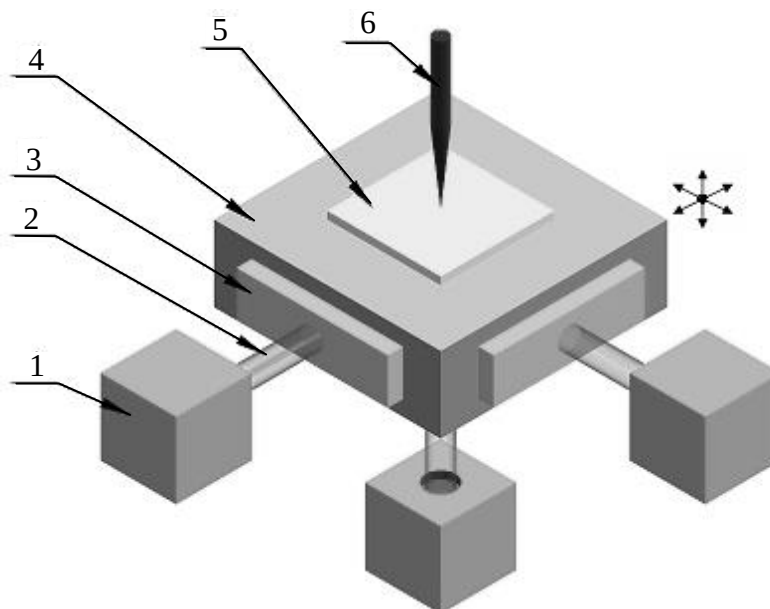


Рисунок 2.16 Нанотехнологическая установка с системой измерения положения трехкоординатного предметного столика: 1 – датчик перемещения; 2 – измерительный луч; 3 – плоское зеркало; 4 – трехкоординатный предметный столик; 5 – образец; 6 – зонд

Фазовые методы в оптике используются для пространственно-временных изменений величины разности фаз — угла фазового сдвига (УФС) в интерференционном поле между измерительным и опорным пучками, обусловленных частотной, пространственной или поляризационной дисперсией излучения в фазовом объекте [9].

Для обеспечения максимальной чувствительности и быстродействия может быть применена схема измерений на основе двухчастотного лазерного гетеродинного интерферометра с переносом частоты измерительного сигнала в радиодиапазон [10]. Полученная информация при этом выражается через длину волны излучения или непосредственно с ней связанной величиной, называемой углом фазового сдвига.

Оптическая схема измерений в этом случае реализуется на основе двухлучевой интерференции с использованием модифицированного интерферометра типа Майкельсона. В этом случае в качестве делительной пластины используются два последовательно уста-

новленных акустооптических модулятора. Они выполняют функции как управляемых делителей входного оптического излучения, так и модулирующих элементов.

При распространении ультразвуковых волн в конденсированных средах образуется высокочастотная пространственная фазовая решетка и при попадании на эту решетку свет испытывает дифракцию. При некоторых условиях (называемых условиями Брэгга) от падающего света выделяется единственный дифракционный пучок излучения. Величина углового отклонения пучка (угол Брэгга θ_B) определяется из соотношения

$$\sin \theta_B = \lambda / (2\Lambda), \quad (2.11)$$

где λ — длина волны падающего света, Λ — длина акустической волны.

Для измерения разности фаз излучение на входе измерителя обычно делится на два пучка: опорный, минуя исследуемый объект, и сигнальный, отслеживающий перемещение объекта. После взаимодействия с фазовым (исследуемым) объектом сигнальный пучок тем или иным способом совмещается с опорным. Локальная интенсивность результирующего интерференционного поля этих пучков зависит от относительной ориентации и характера фазовых поверхностей в опорном и сигнальном пучках и, следовательно, несет информацию об оптических или связанных с ними свойствах фазового объекта.

Механические, акустические и микросейсмические колебания ограничивают чувствительность и точность фазовых измерений. Эти значения можно улучшить сужением полосы приема, т.е. увеличением времени измерений. Однако при достаточно больших временах измерения вариаций фазового сдвига существенное значение имеет его стабильность. Температурные изменения, механическая текучесть, старение образцов, изменение состояния окружающей среды приводят к изменению длины оптического пути, т.е. к дрейфу фазового сдвига. Поскольку дрейф фазы вызывается целым рядом неконтролируемых причин, то оценка скорости дрейфа — практически не решаемая задача. Поэтому для введения поправок используют результаты долговременных измерений дрейфа.

В результате, как показали теоретические и экспериментальные исследования, используя лазерные интерферометры, можно измерять фазовые сдвиги на уровне 10^{-3} градуса фазы на длине волны $\lambda = 0,6328$ мкм, что эквивалентно линейному смещению $\sim 0,1$ нм [10].

Исходя из анализа потребностей современных нанотехнологий и технологических возможностей удовлетворения этих потребностей, измерительное устройство должно обеспечивать измерения линейных перемещений в диапазоне от 1 нм до 10 мм с дискретностью отсчета 0,1 нм при максимальном значении скорости перемещений объекта около 3 мм/с.

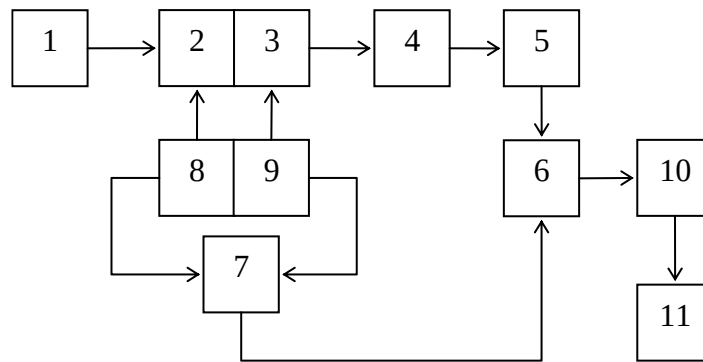


Рисунок 2.17 Структурная схема измерителя сверхмалых перемещений: 1 — стабилизированный He-Ne-лазер; 2, 3 — группа акустооптических модуляторов; 4 — интерферометр двухчастотный; 5 — фотоприемное устройство; 6 — система приема и предварительной обработки информации; 7 — смеситель частот; 8,9 — блок высокочастотных генераторов; 10 — персональный компьютер; 11 — принтер

Структурная схема измерителя наноперемещений приведена на рис. 2.17 [10]. Измеритель включает в себя:

- 1) источник когерентного оптического излучения;
- 2) оптико-механический блок (ОМБ), содержащий акустооптические ячейки;
- 3) систему детектирования оптического излучения — фотоприемное устройство (ФПУ);
- 4) систему сбора и обработки информации — электронно-фазометрическая система (ЭФС);
- 5) систему источников высокочастотных напряжений, подключенных к АОМ, — генераторный блок высокой частоты (ГБ).

Измеритель наноперемещений содержит одночастотный стабилизированный He-Ne-лазер, оптически связанный последовательно с акустооптическими модуляторами АОМ1 и АОМ2, ориентированными под углом Брэгга θ_b . Электрические входы модуляторов через калибратор фазы (КФВ) подключены к генераторным блокам (8 и 9), осуществляющим модуляцию высокочастотным сигналом непрерывного лазерного излучения, проходящего через акустооптические модуляторы. Выход АОМ2 оптически связан с интерферометром, который обеспечивает совмещение интерферирующих световых пучков в плоскости фоточувствительного слоя фотоприемника, на выходе которого выделяется электрический сигнал разностной частоты. В измерительном канале интерферометра установлен калиброванный датчик наноперемещений, управляемый от функционального генератора. Генераторный блок связан электрически с помощью системы фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) с опорным входом высокоточного цифрового следящего фазометра, дру-

гой измерительный вход которого подключен к фотоприемному устройству (ФПУ) для выделения информационного сигнала.

Выход фазометра сопряжен с компьютером для последующей обработки результатов измерений.

Измеритель сверхмалых линейных перемещений обеспечивает работу в режиме измерений перемещений в реальном масштабе времени путем счета фазовых циклов ($2\pi N$, где N — целое число циклов) и дробных долей полос интерференции (в диапазоне $0 \div 2\pi$) так называемых углов фазового сдвига, нормируемых в долях или единицах длины волны стабилизированного одночастотного He–Ne-лазера. Базовое программное обеспечение позволяет в режиме диалога осуществлять сбор измерительных данных, их обработку и представление в виде, удобном для пользования.

В фазометре происходит сравнение по фазе сигнала разностной частоты $\Omega(\Delta\varphi_{\text{изм}})$, несущего информацию об измеряемом линейном перемещении объекта, и опорного сигнала от смесителя $\Delta\varphi_{\text{оп}}$ частоты Ω . Результат измерений перемещений $\Delta L(e)$ вычисляется по формуле

$$\Delta L(t) = \frac{\lambda}{4\pi} (2\pi N + \Delta\varphi_{\text{изм}} - \Delta\varphi_{\text{оп}}), \quad (2.12)$$

где λ — длина волны лазерного излучения, t — время.

Практическим примером интерферометрического измерителя наноперемещений является устройство, разработанное НИЦПВ (Москва)[11] (рис. 2.18), предназначенное как для измерения линейных перемещений в реальном масштабе времени, так и для калибровки систем сканирования и позиционирования. Диапазон измерений перемещений составляет от 1 нм до 10 мм с дискретностью отсчета 0,1 нм. Абсолютная погрешность измерений лежит в диапазоне 0,5...3 нм при максимальном значении скорости перемещения 3 мм/с.

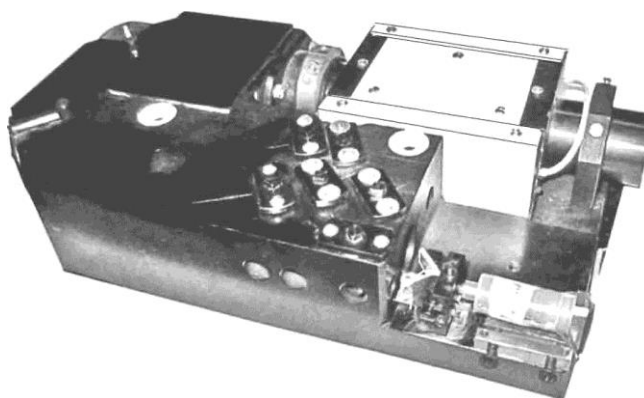


Рисунок 2.18 Лазерный измеритель наноперемещений

Другим вариантом обеспечения единства измерений у потребителя является использование мер малой длины, выполненных в виде рельефных шаговых структур с заданными шириной, высотой и формой профиля, разработанных также НИЦПВ.

Наряду с методами лазерной интерферометрии-фазометрии, наномещения можно измерять и другими средствами, например вихретоковыми или емкостными датчиками типа DT 6630 компаний Micro-Epsilon (Германия) или ООО «Сенсорика-М» (Самара). Они предназначены для высокоточного позиционирования, имеют незаурядную разрешающую способность 0,1 нм и превосходную повторяемость результатов 0,4 нм.

Одним из ведущих производителей бесконтактных датчиков перемещения с субнанометровым разрешением является компания Numerical Vision. В частности, компания производит датчик IDS-4-LD (рис. 2.19) — высокочувствительный малогабаритный измеритель относительного линейного перемещения объекта с пороговой чувствительностью 0,05 нм. Частота измерений перемещения у IDS-4-LD составляет не менее 6 КГц, что позволяет следить за положением объекта,двигающегося со скоростью до 1 мм/с.

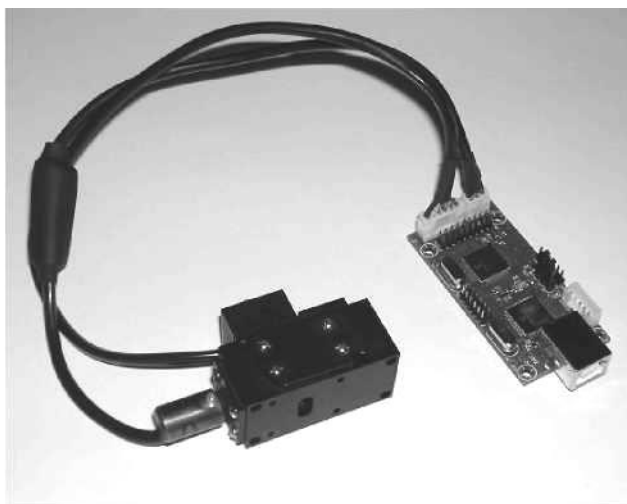


Рисунок 2.19 Малогабаритный датчик наноперемещения IDS-4-LD

Датчик автоматически отслеживает проекцию кратчайшего расстояния от центра приёмника до плоскости зеркала на ось измерительного луча и передаёт информацию об относительном перемещении по запросу с персонального компьютера (ПК) с помощью интерфейса USB. Оптическая схема IDS-4-LD представляет собой интерферометр Майкельсона, элементы которой исключают появление паразитных бликов. В качестве источника излучения может использоваться многочастотный либо одночастотный полупроводниковый лазер либо внешний источник эталонного излучения. Диапазон измеряемых перемещений IDS-4-LD зависит от длины когерентности выбранного источника и точности

настройки измерительной установки и может достигать 1 метра. Стандартный диапазон перемещения составляет 100 мкм.

Наряду с устройствами лазерной интерферометрии-фазометрии, наноперемещения можно измерять и другими средствами, например вихретоковыми или емкостными датчиками типа DT 6630 компании Micro-Epsilon (Германия) или ее представителя в России ООО «Сенсорика-М» (Самара). Они предназначены для высокоточного позиционирования, имеют незаурядную разрешающую способность 0,1 нм и превосходную повторяемость результатов с погрешностью не более 0,4 нм. Стандартный диапазон перемещения составляет для DT 6630 до 400 мкм.

2.4. Нанометрология

2.4.1. Современное состояние нанометрологии

Развитие нанотехнологий ставит ряд новых специфических задач, обусловленных малыми размерами измеряемых элементов и структур. Без надежных средств измерения, обеспечивающих достоверные результаты невозможно существование и развитие технологий. Базой для наноизмерений должна стать нанометрология.

Как известно, метрология – это наука об измерениях, методах и средствах достижения их повсеместного единства и требуемых точностей. С другой стороны, метрология – это институт обеспечения единства измерений в стране, включающий стандартизацию единиц физических величин, их воспроизведение с наивысшей точностью с помощью государственных эталонов и передачу размеров единиц физических величин иерархическим образом сверху вниз всем средствам измерений (приборам), допущенным к применению на территории страны. Главная задача метрологии – достижение такого состояния, при котором результаты измерений выражены в узаконенных единицах, и погрешности измерений известны с заданной вероятностью [12].

В настоящее время метрологическое обеспечение наноизмерений находится в стадии становления. В результате, должны быть однозначно определены эталоны и эталонные установки физических величин для нанодиапазона (от 0,5 до 100 нм), стандартизованы методы их измерения и методы калибровки средств измерения. Кроме того, должно быть определено метрологическое сопровождение технологических процессов производства материалов, структур, объектов и иной продукции нанотехнологий.

С метрологией тесно связана стандартизация, одна из первоочередных задач которой — стандартизация параметров и свойств материалов, объектов, элементов и структур нанотехнологий, подлежащих измерениям.

Принимая во внимание, что до настоящего времени в различных отраслях нанотехнологии развивались обособленно, создание единой метрологической системы и системы стандартизации — задача сложная и требующая достаточно длительной совместной работы специалистов по метрологии и нанотехнологиям в различных отраслях.

Одной из важных частных задач является стандартизации терминов и определений в нанотехнологиях для обеспечения общения и взаимопонимания различных групп исследователей не только внутри одной страны, но и в рамках междисциплинарного и международного обмена информацией. Закономерное следствие этого – необходимость аттестованных и стандартизованных методик выполнения измерений, а также методик калибровки и поверки средств измерений, применяемых в нанотехнологиях.

Решение задач нанометрологии осуществляется на основе международного сотрудничества. В первую очередь, здесь надо отметить создание в 2005 году Технического комитета Международной организации по стандартизации (International organization for standardization – ISO) ISO/TC 229 «Нанотехнологии». Первоочередные задачи ISO/TC 229, сформулированные странами-участниками заседания, состоят в стандартизации по следующим направлениям: термины и определения, метрология и методы испытаний и измерений, стандартные образцы состава и свойств, моделирование процессов, медицина и безопасность, воздействие на окружающую среду. Решение этих задач, по мнению специалистов, даст мощный импульс развитию нанотехнологий и их практическому применению в различных отраслях экономики [12].

В России функции государственной метрологической службы возложены на Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии — Ростехрегулирование и подведомственные ему организации. В их обязанности входит обеспечение единства измерений, включая государственные испытания, с целью утверждения типа вновь произведенных или импортируемых средств измерений, надзор за состоянием и применением находящихся в эксплуатации средств измерений, обеспечение прослеживаемости передачи размера единиц физических величин в нанодиапазон всем применяемым средствам измерений, метрологическая экспертиза стандартов и иных нормативных документов, организация службы стандартных справочных данных, участие в работе международных метрологических организаций.

Для решения этих задач в области высоких технологий, включая нанотехнологию, в Ростехрегулировании создан Технический комитет по стандартизации ТК 441 «Наукоемкие технологии», функции организаторской деятельности секретариата которого возложены на «Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума» Ростехрегулирования (НИЦПВ).

В ТК 441 входят подкомитеты:

- ПК 1 «Нанотехнологии»;
- ПК 2 «Квантоворазмерные эффекты в наукоемких технологиях»;
- ПК 3 «Термины и определения»;
- ПК 4 «Методы и средства обеспечения единства измерений в нанотехнологиях»;
- ПК 5 «Нанотехнологии в микроэлектронике»;
- ПК 6 «Материалы, структуры и объекты нанотехнологии»;
- ПК 7 «Нанотехнологии и наноиндустрия».

В состав ТК 441 наряду с НИЦВП входят Институт радиотехники и электроники РАН, Институт кристаллографии РАН, Физико-технологический институт РАН, Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Центр фотохимии РАН, Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, Институт физики полупроводников СО РАН, Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», фирма НТ-МДТ, Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», Всероссийский научно-исследовательский институт[12].

Начиная с 2002 года в рамках Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации последовательно реализуются программы, включающие в себя создание эталонов длины в наноразмерном диапазоне: программа «Создание эталонов единицы длины нового поколения в диапазоне $10^{-10} \div 10^{-6}$ м на 2002–2006 годы» (Приложение № 21 к протоколу МГС № 25-2004) и программа «Создание эталонов единицы длины нового поколения в диапазоне $10^{-9} \div 10^{-4}$ м на 2007 – 2009 годы» (Приложение № 26 к протоколу МГС № 31-2007).

В результате реализации программ разработана, создана и аттестована эталонная установка на основе зондовой микроскопии и лазерной интерферометрии-фазометрии, обеспечивающая воспроизведение и передачу размера единицы длины в диапазоне $10^{-10} - 10^{-5}$ м со стандартной неопределенностью 0,2–3 нм. С целью обеспечения метрологической аттестации, поверки и калибровки растровых электронных и сканирующих зондовых (атомно-силовых и туннельных) микроскопов — основных средств линейных измерений в нано- и субмикрометровой области, разработаны, созданы и исследованы метрологические характеристики мер ширины линии (эталонов сравнения), выполненных в виде рельефных структур, полученных методом анизотропного травления кремния.

ОАО «Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума» были разработаны первые четыре стандарта по измерению объектов нанометрового диапазона, которые вступили в силу с 1 февраля 2008 г:

1. ГОСТ Р 8.628–2007 «Меры рельефные нанометрового диапазона из монокристаллического кремния. Требования к геометрическим формам, линейным размерам и выбору материала для изготовления». Этот стандарт устанавливает требования к геометрическим формам и линейным размерам, а так же к выбору материала для изготовления рельефных мер нанометрового диапазона из монокристаллического кремния для диапазона от 10^{-9} до 10^{-6} м. Стандарт распространяется на рельефные меры, предназначенные для проведения всех видов проверок растровых электронных измерительных микроскопов по ГОСТ Р 8.631 и сканирующих зондовых атомно-силовых измерительных микроскопов по ГОСТ Р 8.630 при проведении государственного метрологического контроля (надзора), а также на рельефные меры, используемые при калибровке указанных типов микроскопов.

2. ГОСТ Р 8.629–2007 «Меры рельефные нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элементов. Методика поверки». Стандарт распространяется на рельефные меры нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элементов, линейные размеры и материал для изготовления которых соответствует требованиям ГОСТ Р 8.628. рельефные меры применяют при измерении линейных размеров в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-6} . Стандарт устанавливает методику первичной и периодических проверок рельефных мер. Межповерочный интервал рельефной меры – один год.

3. ГОСТ Р 8.630–2007 «Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые измерительные. Методика поверки». Стандарт распространяется на сканирующие зондовые атомно-силовые измерительные микроскопы, применяемые для измерений линейных размеров в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-8} м, и устанавливает методику их первичной и периодических проверок с использованием рельефных мер по ГОСТ Р 8.628 и ГОСТ Р 8.629. Межповерочный интервал микроскопа – один год.

4. ГОСТ Р 8.631–2007 «Микроскопы электронные растровые измерительные. Методика поверки». Стандарт распространяется на измерительные растровые электронные микроскопы, применяемые для измерений линейных размеров в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-6} м, и устанавливает методику их первичной и периодических проверок с помощью рельефных мер по ГОСТ Р 8.628 и ГОСТ 8.629. Межповерочный интервал микроскопа — 6 мес.

Дальнейшее развитие в наноразмерном диапазоне требует осуществления необходимого комплекса мероприятий и работ с целью утверждения межгосударственного специализированного эталона единицы длины нового поколения в области нанометрии на основе сканирующей зондовой микроскопии и лазерной интерферометрии-фазометрии, стан-

дартных образцов нанорельефа поверхности твердотельных структур (эталонов сравнения).

2.4.2. Меры длины в наноразмерном диапазоне

Практические измерения в нанометровой области проводятся в основном с помощью растровых электронных (РЭМ) и сканирующих зондовых (СЗМ) микроскопов. Для обеспечения единства измерений необходимо проводить калибровку этих сложных измерительных устройств по эталонным образцам — мерам малой длины. В табл. 2.6 приведены параметры некоторых мер, используемых для калибровки РЭМ и СЗМ в разных странах мира, а в табл. 2.7 указаны параметры РЭМ и СЗМ, которые можно определить с помощью этих мер в процессе калибровки. Как можно видеть, только одна мера МШПС-2.0К позволяет определять все параметры микроскопов как растровых электронных, так и сканирующих зондовых микроскопов, являясь, тем самым, универсальной мерой, перекрывающей микрометровый и нанометровый диапазоны [13].

Таблица 2.6 Линейные меры для растровых электронных и атомно-силовых микроскопов

Мера Страна	Метод аттестации	Аттестуемый параметр	Номинальный размер, нм
HJ-1000 Япония	Дифракция	Период	240
SRM-2090 США	Интерференция	Шаг	200
BCR-97A/G-7 Германия	Интерференция	Шаг	400
МШПС-2.0К Россия	Интерференция	Шаг <ширина линии> <высота рельефа>	2000 10–1500* 100–1500*

* Номинальное значение ширины линии и высоты рельефа задается заказчиком при изготовлении конкретного образца меры

Таблица 2.7 Параметры РЭМ и СЗМ, определяемые с помощью линейных мер

Мера	Калибровка РЭМ	Калибровка СЗМ
HJ-1000	Увеличение	Цена деления шкал X и Y
SRM-2090	Увеличение	Цена деления шкал X и Y
BCR-97A/G-7	Увеличение	Цена деления шкал X и Y
МШПС-2.0К	Увеличение линейность шкал диаметр зонда	Цена деления шкал X, Y и Z линейность и ортогональность шкал радиус острия кантилевера

В настоящее время в мировой практике линейных измерений на растровых электронных микроскопах (РЭМ) в качестве линейных мер используются периодические, шаговые и одиночные рельефные структуры на поверхности твердого тела [13].

В атомно-силовой микроскопии используются два типа линейных мер: на малые (атомарные) и большие (микронные и субмикронные) размеры. В качестве линейных мер малых размеров используются периодические структуры в виде атомарно-гладких поверхностей монокристаллов (кристаллических решеток), параметры которых измерены с помо-

щью рентгеновской дифракции. В области больших размеров используются рельефные периодические структуры, аналогичные используемым в растровой электронной микроскопии [13].

Периодическая структура представляет собой структуру с большим количеством составляющих ее повторяющихся элементов (шагов). Причем количество шагов таково, что невозможно гарантировано дважды попасть на один и тот же элемент структуры [15].

В качестве примера периодических мер можно привести российскую меру G-300 и японскую меру HJ-1000. На рис. 2.20 приведено изображение меры G-300 (рис. 2.20, а) и видеосигнала (рис. 2.20, б), полученные на РЭМ CamScan S-4 в режиме сбора вторичных медленных электронов (ВМЭ).

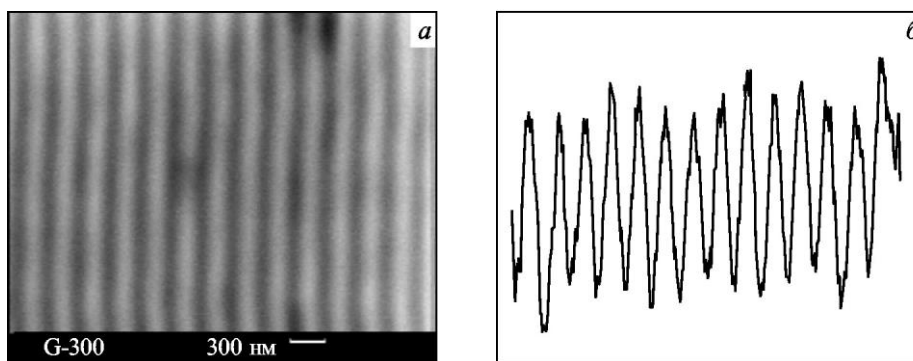


Рисунок 2.20 Микрофотография периодической меры G-300 (а) и видеосигнал (б) от нее, полученные на РЭМ CamScan S-4

На рис. 2.21 показаны изображение меры HJ-1000 в РЭМ (рис. 2.21, а), микрофотография скола этой меры (рис. 2.21, б) и форма сигнала (рис. 2.21, в) в РЭМ. Аттестуемым размером является период. Период представляет собой среднее значение шага и определяется по большому числу элементов структуры.

Погрешность Δt определения периода t дифракционным методом связана со стандартным отклонением σ_t величины шага от ее среднего значения с помощью выражения [13]

$$\Delta t = \sigma_t / \sqrt{N}, \quad (2.13)$$

где N — число шагов структуры, участвующих в создании дифракционной картины.

Обычно величина N лежит в диапазоне от нескольких сотен (в микрометровой области значений периода), до десятков тысяч (в нанометровой области). Величина σ_t составляет 10–30 нм.

Некоторые недостатки использования периодических структур в качестве линейных мер устраняются при использовании в этом качестве шаговых структур.

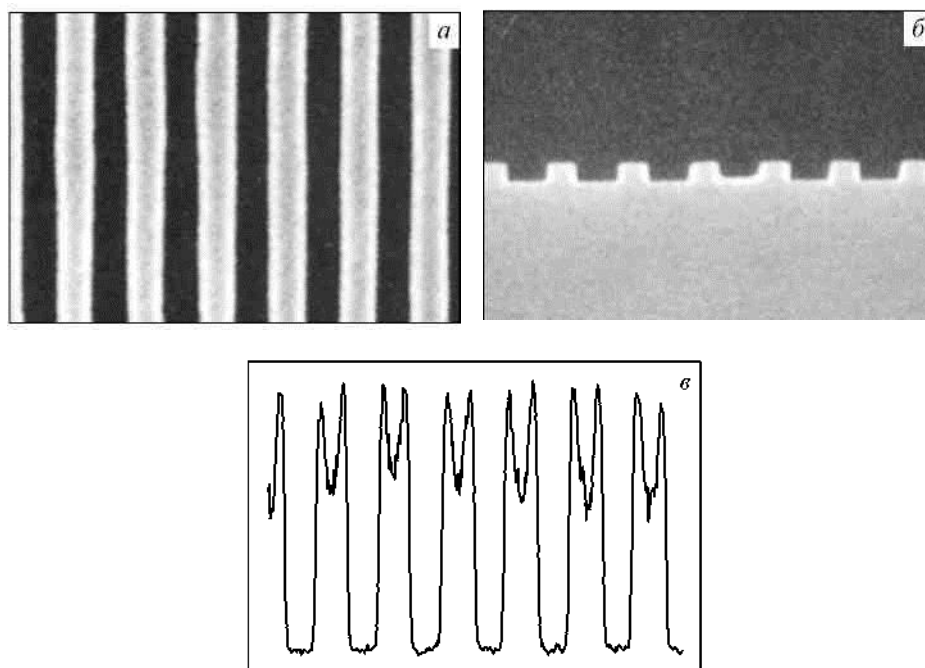


Рисунок 2.21 Микрофотографии периодической меры НЖ-1000 (а) и ее скола (б), полученные на РЭМ, и форма сигнала (в)

Шаговая структура — это такая структура, в которой количество элементов (шагов) так мало, что можно гарантировать попадание любое количество раз на один и тот же элемент. Обычно число шагов составляет не более десяти [13].

В качестве примера шаговой меры можно привести немецкую меру BCR-97A/G-7 [14]. На рис. 2.22 приведено изображение этой меры (рис. 2.22, а) и видео-сигналов (рис. 2.22, б), полученных на РЭМ Stereoscan 360 FE в режиме сбора вторичных медленных электронов.

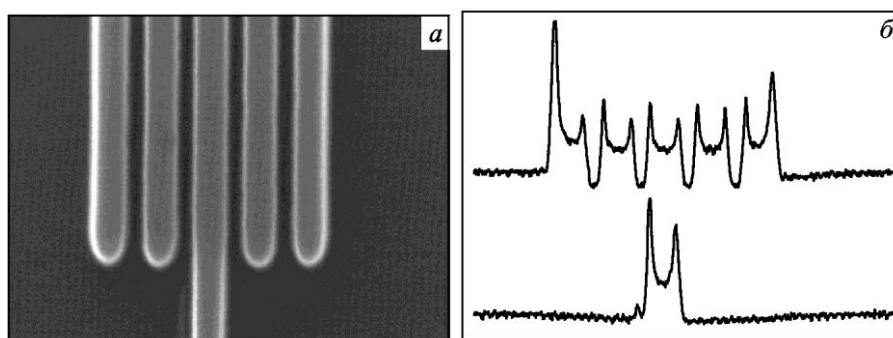


Рисунок 2.22 Микрофотография шаговой меры BCR-97A/G-7 (а) и видеосигналы (б) от нее, полученные на РЭМ Stereoscan 360 FE

Аттестация шаговых структур производится интерферометрическим методом, при котором возможно измерить величины каждого шага с погрешностью, близкой к дифракци-

онной погрешности для измерения периода (Δt в выражении (2.13)). Однако и в этом случае при калибровке РЭМ и АСМ необходимо проводить много измерений. Дело в том, что измерение величины конкретного шага обычно производят на электронно-оптических метрологических системах, представляющих собой электронный микроскоп, в котором перемещение образца контролируется оптическим интерферометром. Но в поле зрения микроскопа попадает только ограниченная часть шаговой структуры, которая и аттестуется. В других частях шаговой структуры размеры элементов (шагов) могут сильно (на величину σ_s) отличаться от аттестованного значения.

Считая, что разброс размеров шагов одинаков как вдоль элементов структуры, так и поперек, стандартное отклонение σ_s размера шага шаговой структуры от среднего значения шага определяется выражением [13].

$$\sigma_s = \sigma_t / \sqrt{2}. \quad (2.14)$$

Для устранения этого недостатка необходимо делать шаговые структуры с малой (несколько микрометров) длиной элементов. Но такие структуры служат очень короткое время из-за их зарастания под действием электронного пучка рабочего микроскопа [13].

Одиночные структуры — это структуры, в которых аттестуется ширина линии. В настоящее время известны только рельефные прямоугольные структуры (РПС), выполненные в виде щелевидных канавок в кремнии с прямоугольным профилем. На рис. 2.23 приведено изображение скола канавки РПС с шириной 150,7 нм и глубиной 850 нм (рис. 2.23, а) и изображение такой канавки в РЭМ (рис. 2.23, б), полученное в режиме сбора вторичных медленных электронов [13].

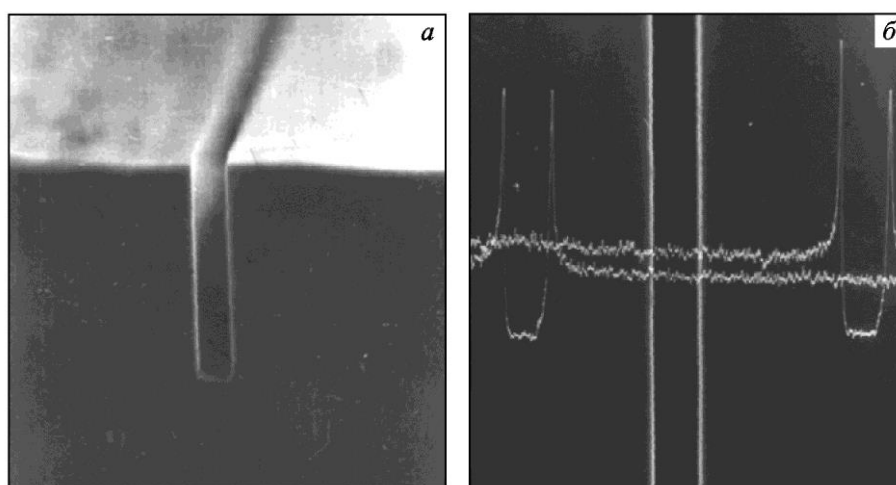


Рисунок 2.23 Микрофотографии скола (а) и изображения (б) с видеосигналами (сдвинуты относительно своего истинного положения) щелевидной канавки РПС с шириной 150,7 нм и глубиной 850 нм, выполненные на РЭМ S-806

Аттестация ширины канавок РПС осуществляется с помощью эллипсометрии [15] — метода исследования свойств границы (поверхности) раздела различных сред и происходящих на ней явлений (адсорбция, окисление и др.) по параметрам эллиптической поляризации отраженного света. Разработано несколько способов калибровки РЭМ (определение увеличения и диаметра зонда) с помощью РПС. При этом точность калибровки РЭМ очень высока.

Несмотря на высокое качество РПС, аттестацию ширины линии и возможность с их помощью измерять диаметр электронного зонда РЭМ, в широкой практике использовать РПС в качестве линейных мер не удастся, так как эллипсометрия не признается метрологами в качестве аттестационного метода [13].

В АСМ рельефные прямоугольные структуры в принципе не применимы в силу особенностей конструкции структуры. Узкая и глубокая щелевидная канавка (рис. 2.23, *a*) не позволяет современным кантилеверам достигнуть ее дна [13].

2.4.3. Меры наноперемещений

Исследования метрологических характеристик измерителей наноперемещений проводится в соответствии с разработанной методикой аттестации как поэлементно, так и путем сличения результатов измерений линейных наноперемещений с использованием аттестованного в индивидуальном порядке эталонного задатчика наноперемещений (ЗНП-Э), обеспечивающего задание наноперемещений в диапазоне 1–1100 нм с погрешностью не более 0,3 нм [10].

Аттестация эталонного задатчика наноперемещений осуществляется на установке высшей точности (УВТ 100-А-2000) для воспроизведения и передачи размера единицы длины, скорости и ускорения при колебательном движении твердого тела в диапазоне частот $0,5\text{--}10^6$ Гц на основе лазерной интерферометрии и фазометрии.

Исследования стабильности лазерного гетеродинного интерферометра-фазометра, являющегося наиболее перспективным измерителем наноперемещений, показали, что скорость дрейфа разности фаз не превышает 10^{-2} градуса фазы за 1 мин, что определяет его чувствительность к линейным смещениям на уровне $\sim 10^{-10}\text{--}10^{-11}$ м [10]. Результаты сличений, проведенные с помощью эталонного задатчика наноперемещений на УВТ 100-А-2000 и такого измерителя, показали, что расхождение результатов измерений линейных перемещений не превышает 0,5 нм [10].

3. Фуллерены, наночастицы и нанотрубки

3.1. Фуллерены

3.1.1. Фуллерены — новая аллотропная форма углерода

До середины 70-х годов прошлого века считалось, что углерод имеет три аллотропные формы: алмаз, графит и карбин (см. рис. 3.1). Аллотропия, от греч. *Allos* — иной, *tropos* — поворот, свойство, — существование одного и того же элемента в виде различных структурных модификаций.

В алмазе каждый атом углерода в структуре расположен в центре тетраэдра, вершинами которого являются четыре ближайших атома. Соседние атомы имеют ковалентную связь (sp^3 -гибридизация). Такая структура обеспечивает высочайшую твердость алмаза.

Атомы углерода в кристаллической структуре **графита** связаны между собой прочными ковалентными связями (sp^2 -гибридизация) и формируют шестиугольные кольца, образующие в свою очередь, прочную и стабильную сетку, внешне напоминающую пчелиные соты. Сетки располагаются друг над другом слоями. Расстояние между атомами, расположенными в вершинах шестиугольников, составляет 0,142 нм, расстояние между слоями — 0,355 нм. В результате слои слабо связаны между собой. Это обуславливает низкую твердость графита и его способность легко расслаиваться на тонкие чешуйки.

Карбин — белый углеродный осадок, получаемый при облучении пирографита лазерным пучком света. Кристаллическая форма карбина состоит из параллельно ориентированных цепочек углеродных атомов с sp -гибридизацией валентных электронов в виде прямолинейных макромолекул.

Такие известные формы углерода как аморфный углерод, белый углерод (чаоит) и др. являются композитами, т.е. являются смесью указанных выше аллотропных форм углерода в различных пропорциях.

В настоящее время известна четвертая аллотропная форма углерода, так называемый **фуллерен** (см. рис. 3.2), получивший свое название в честь американского архитектора Ричарда Букминстера Фуллера, конструировавшего полусферические архитектурные конструкции, состоящие из шестиугольников и пятиугольников [16].

Открытие фуллеренов признано мировым сообществом одним из важнейших в XX веке. Несколько слов об истории этого открытия.

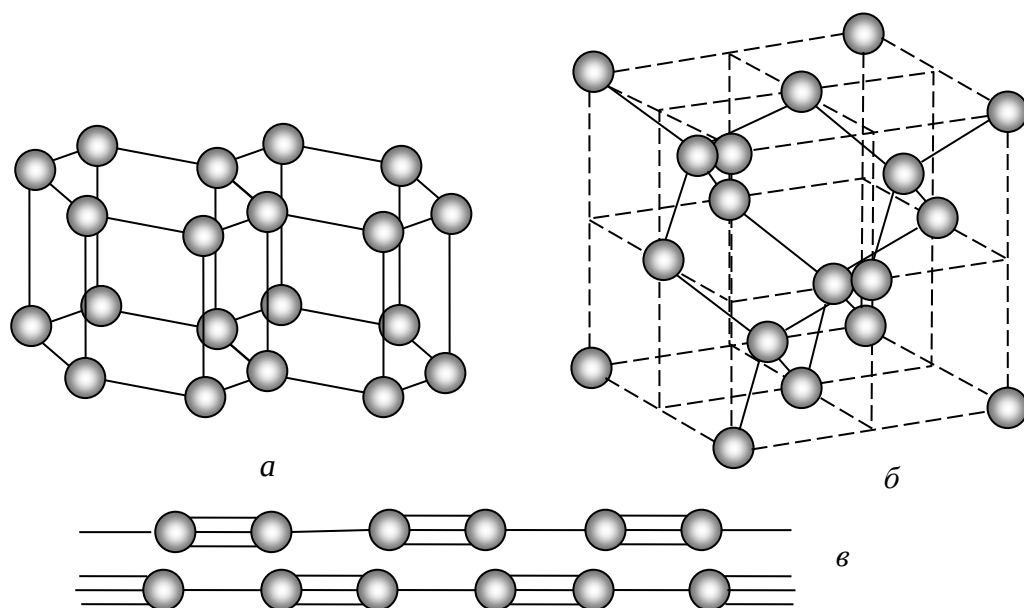


Рисунок 3.1 Графит (а), алмаз (б) и карбин (в)

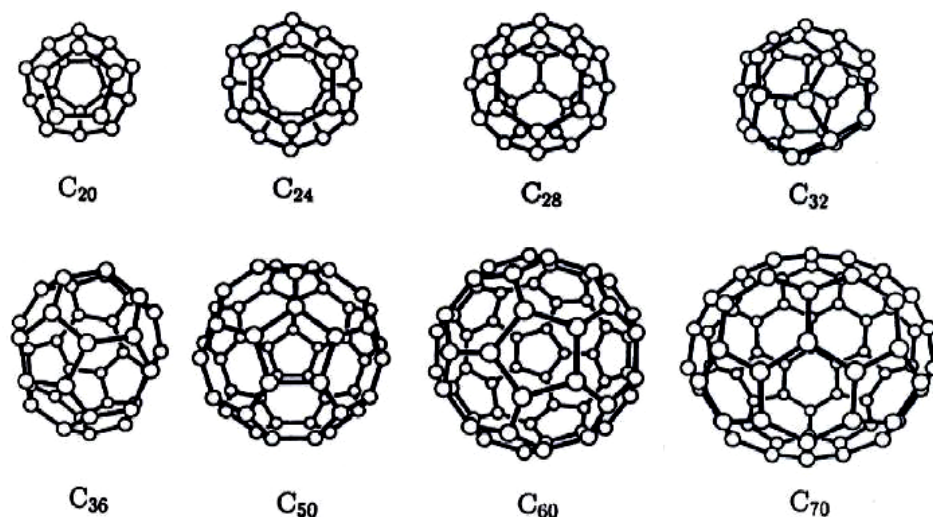


Рисунок 3.2 Фуллерены

Первым идею о возможности существования высокосимметричной полый молекулы C₆₀ со структурой в виде усеченного икосаэдра (напоминающей футбольный мяч) выдвинул в начале 1970-х годов японский физико-химик Е. Осава. В 1973 году российские ученые Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперин теоретически доказали стабильность такой молекулы.

В 1985 году англо-американской группе ученых (Г. Крото, О'Брайан, Р.Ф. Керл, Р. Смолли и др.) удалось обнаружить молекулу фуллерена при исследовании масс-спектров паров графита после лазерного облучения твердого образца. За свое открытие — обнаружение углеродных кластеров состава C₆₀ и C₇₀ — Р. Керл, Р. Смолли и Г. Крото в 1996 г. были удостоены Нобелевской премии по химии.

Получение и выделение твердого кристаллического фуллерена впервые было осуществлено в Институте ядерной физики в г. Гельдельберге (Германия) группой ученых (В. Кречмером, Д. Хаффманом и др.) в 1990 году.

В 1992 году в природном углеродном минерале шунгите (Карелия, Россия) были обнаружены природные фуллерены.

Молекула C_{60} , получившая название «бакминсерфуллерен» (в честь Бакминсера Фуллера) является наиболее распространенной и наиболее устойчивой из всех фуллеренов. Кроме молекулы C_{60} существует достаточно большое число разновидностей фуллеренов (см. рис. 3.2) с различным числом атомов углерода в молекуле. Фуллерены, имеющие число атомов углерода больше 60, получили название высших фуллеренов (например, C_{70}), фуллерены с числом атомов углерода меньше 60 — низшими фуллеренами.

Фуллерены сильно отличаются от известных ранее аллотропных форм углерода (алмаза, графита и карбина)[17]. Молекула C_{60} содержит фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которые не встречаются у неорганических соединений. В силу этого фуллерены занимают промежуточное положение между неорганическими и органическими молекулами, а кристалл, образованный такими молекулами (фуллерит) — это молекулярный кристалл, являющийся связующим звеном между органическим и неорганическим веществом.

Из правильных шестиугольников легко выкладывается плоская поверхность, однако ими не может быть сформирована замкнутая поверхность. Для этого необходимо заменить часть шестиугольников фигурами с меньшим числом сторон (например, пятиугольниками). В фуллерене плоская сетка шестиугольников (графитовая сетка) свернута и сшита в замкнутую сферу. При этом часть шестиугольников преобразуется в пятиугольники. Образуется структура — усеченный икосаэдр, который имеет 10 осей симметрии третьего порядка, 6 осей симметрии пятого порядка. Каждая вершина этой фигуры имеет трех ближайших соседей. Каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально неотличим от других атомов углерода, т.е. молекула обладает чрезвычайно высокой степенью симметрии.

Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой сильной ковалентной связью. Толщина сферической оболочки 0,1 нм, радиус молекулы C_{60} — 0,357 нм. Длина связи C—C в пятиугольнике — 0,143 нм, в шестиугольнике — 0,139 нм.

Молекулы высших фуллеренов C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{84} , C_{164} , C_{192} , C_{216} также имеют форму замкнутой поверхности.

Низшие фуллерены с $n < 60$ оказались неустойчивыми, хотя из чисто топологических соображений наименьшим возможным фуллереном является правильный додекаэдр C_{20} .

Кристаллический фуллерен, который был назван фуллеритом имеет гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК). Параметр кубической решетки $a_0 = 1,42$ нм, расстояние между ближайшими соседями — 1 нм. Число ближайших соседей в ГЦК решетке фуллерита — 12.

Между молекулами C_{60} в кристалле фуллерита существует слабая связь Ван-дер-Ваальса. Методом ядерного магнитного резонанса было доказано, что при комнатной температуре молекулы C_{60} , вращаются вокруг положения равновесия с частотой 10^{12} 1/с. При понижении температуры вращение замедляется. При 249 К в фуллерите наблюдается фазовый переход первого рода, при котором ГЦК решетка переходит в простую кубическую. При этом объем фуллерита увеличивается на 1%. Благодаря полой структуре фуллеренов кристалл фуллерита имеет плотность $1,7$ г/см³, что значительно меньше плотности графита ($2,3$ г/см³) и алмаза ($3,5$ г/см³).

Молекула C_{60} сохраняет стабильность в инертной атмосфере аргона вплоть до температур порядка 1200 К. В присутствии кислорода при 500 К наблюдается значительное окисление с образованием CO и CO₂. При комнатной температуре окисление происходит при облучении фотонами с энергией 0,55 эВ, что значительно ниже энергии фотонов видимого света (1,54 эВ). Поэтому чистый фуллерит необходимо хранить в темноте. Процесс, продолжающийся несколько часов, приводит к разрушению ГЦК-решетки фуллерита и образованию неупорядоченной структуры, в которой на исходную молекулу C_{60} приходится 12 атомов кислорода. При этом фуллерены полностью теряют свою форму.

Фуллериты достаточно легко растворяются в неполярных растворителях. Наиболее известные растворители образуют следующий ряд в порядке уменьшения растворимости фуллеритов: сероуглерод (CS₂), толуол (C₇H₈), бензол (C₆H₆), тетрахлор-метан (CCl₄), декан (C₁₀H₂₂), гексан (C₆H₁₄), пентан (C₅H₁₂).

3.1.2. Получение фуллеренов

В настоящее время получение фуллеренов основано на термическом разложении графита. Для этого используется электролитический нагрев графитового электрода, лазерное облучение поверхности графита и другие методы.

На рис. 3.3 показана схема установки для получения фуллеренов, которую использовал В. Кретчмер. Распыление графита осуществляется при пропускании через электроды тока с частотой 60 Гц, величина тока от 100 до 200 А, напряжение 10–20 В. Регулируя натяжение пружины, можно добиться, чтобы основная часть подводимой мощности выде-

лялась в дуге, а не в графитовом стержне. Камера заполняется гелием, давление 100 Тор (мм рт. ст.). Скорость испарения графита в этой установке может достигать 10 г/В. При этом поверхность медного кожуха, охлаждаемого водой, покрывается продуктом испарения графита, т.е. графитовой сажой. Если получаемый порошок соскоблить и выдержать в течение нескольких часов в кипящем толуоле, то получается темно-бурая жидкость. При выпаривании ее во вращающемся испарителе получается мелкодисперсный порошок, вес его составляет не более 10% от веса исходной графитовой сажи, в нем содержится до 10% фуллеренов C_{60} (90%) и C_{70} (10%). Описанный дуговой метод получения фуллеренов получил название «фуллереновая дуга».

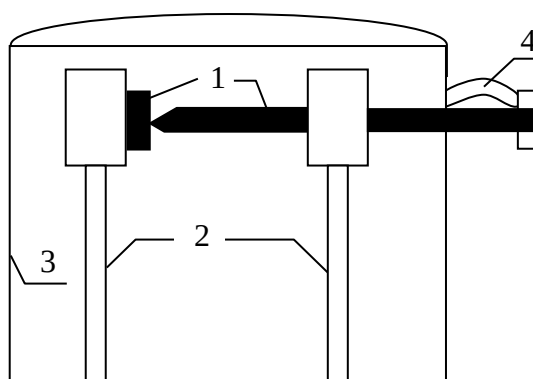


Рисунок 3.3 Схема установки для получения фуллеренов: 1 — графитовые электроды; 2 — охлаждаемая медная шина; 3 — медный кожух, 4 — пружины

В описанном способе получения фуллеренов гелий играет роль буферного газа. Атомы гелия наиболее эффективно по сравнению с другими атомами «тушат» колебательные движения возбужденных углеродных фрагментов, препятствующих их объединению в стабильные структуры. Кроме того, атомы гелия уносят энергию, выделяющуюся при объединении углеродных фрагментов. Опыт показывает, что оптимальное давление гелия находится в диапазоне 100 Тор. При более высоких давлениях агрегация фрагментов углерода затруднена.

Изменение параметров процесса и конструкции установки ведет к изменению эффективности процесса и состава продукта. Качество продукта подтверждается как масс-спектрометрическими измерениями, так и другими методами (ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, ИК-спектроскопия и др.)

Обзор существующих в настоящее время способов получения фуллеренов и устройств установок, в которых получают для получения различные фуллеренов приведен в работе Г.Н.Чурилова [18].

Наиболее удобный и широко распространенный метод экстракции фуллеренов из продуктов термического разложения графита, а также последующей сепарации и очистки фуллеренов, основан на использовании растворителей и сорбентов.

Этот метод включает в себя несколько стадий. На первой стадии фуллерен-содержащая сажа обрабатывается с помощью неполярного растворителя (растворителя, молекулы которого не являются диполями), в качестве которого используются бензол, толуол и другие вещества. При этом фуллерены, обладающие значительной растворимостью в указанных растворителях, отделяются от нерастворимой фракции, содержание которой в фуллерен-содержащей фазе составляет обычно 70-80%. Типичное значение растворимости фуллеренов в растворах, используемых для их синтеза, составляет несколько десятых долей мольного процента. Выпаривание полученного таким образом раствора фуллеренов приводит к образованию черного поликристаллического порошка, представляющего собой смесь фуллеренов различного сорта. Типичный масс спектр подобного продукта показывает, что экстракт фуллеренов на 80–90 % состоит из C_{60} и на 10–15% из C_{70} . Кроме того, имеется небольшое количество (на уровне долей процента) высших фуллеренов, выделение которых из экстракта представляет довольно сложную техническую задачу. Экстракт фуллеренов, растворенный в одном из растворителей, пропускается через сорбент, в качестве которого может быть использован алюминий, активированный уголь либо оксиды (Al_2O_3 , SiO_2) с высокими сорбционными характеристиками. Фуллерены собираются этим металлом, а затем экстрагируются из него с помощью чистого растворителя. Эффективность экстракции определяется сочетанием сорбент-фуллерен-растворитель и обычно при использовании определенного сорбента и растворителя заметно зависит от типа фуллерена. Поэтому растворитель, пропущенный через сорбент с сорбированным в нем фуллереном, экстрагирует из сорбента поочередно фуллерены различного сорта, которые тем самым могут быть легко отделены друг от друга. Дальнейшее развитие описанной технологии получения сепарации и очистки фуллеренов, основанной на электродуговом синтезе фуллерено-содержащей сажи и её последующем разделении с помощью сорбентов и растворителей, привело к созданию установок, позволяющих синтезировать C_{60} в количестве одного грамма в час.

В Петербургском институте ядерной физики (ПИЯФ) им. П.Б. Константинова создана технологическая линия для производства фуллеренов со следующими рабочими характеристиками:

- ресурс непрерывной работы — 18 часов в сутки
- скорость испарения графита 100–120 г/час
- производительность:

- до 10 кг фуллеренсодержащей сажи в месяц
- до 10 кг в месяц катодного депозита, содержащего многослойные углеродные нанотрубки
- до 500 г в месяц фуллерена C_{60} чистоты 99,5% или 400 г — чистоты 99,9% и до 50 г C_{70} чистоты 98%.

По мнению специалистов института, данная технология может быть использована для создания промышленной линии с производительностью не менее 5,0 кг/месяц товарного C_{60} . На рис. 3.4 показана технологическая схема производства фуллеренов.

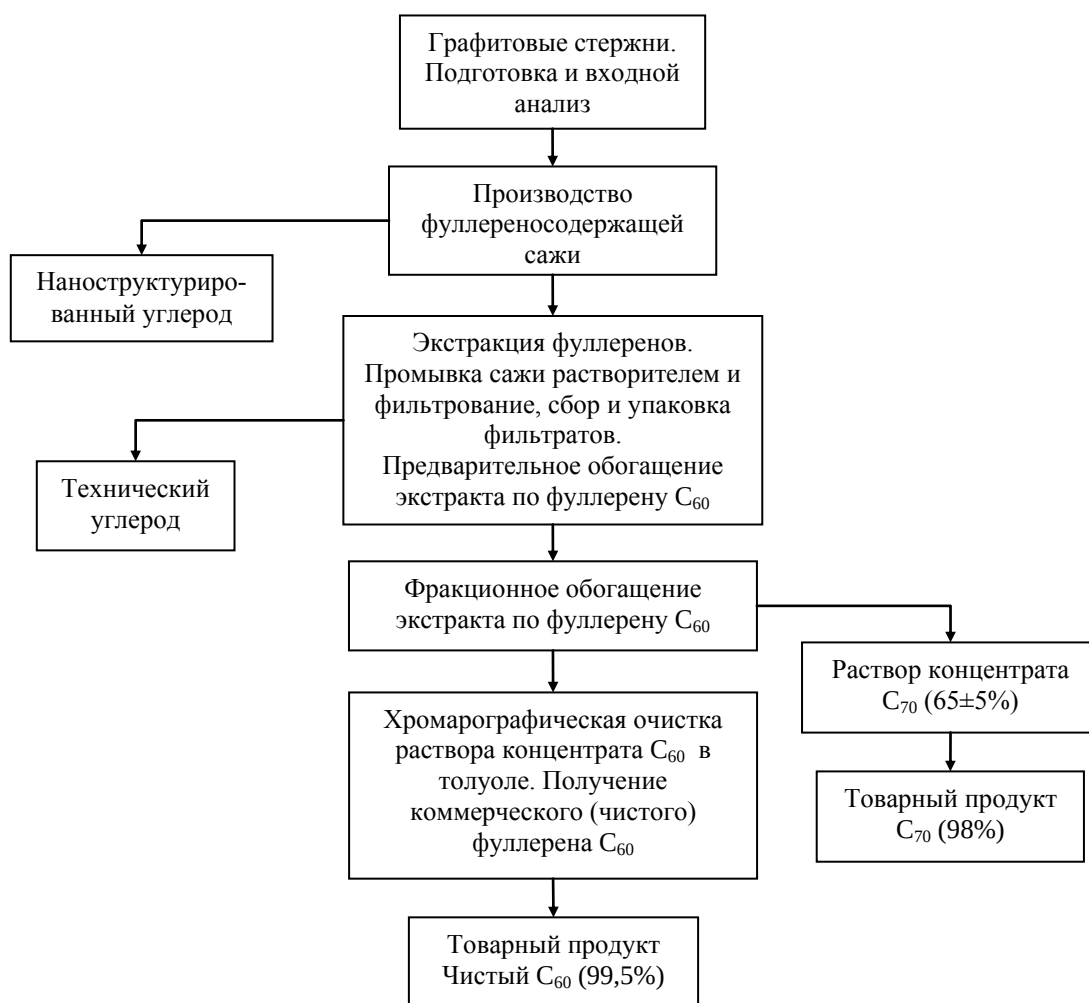


Рисунок 3.4 Схема производства фуллеренов

3.1.3. Применение фуллеренов

Твердый фуллерит является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ. Это означает, что при облучении обычным видимым светом электрическое сопротивление кристалла фуллерита уменьшается. Оказывается, фотопроводимостью обладают не только чистый фуллерит, но и его различные смеси с другими веществами. Одна из первых

успешных попыток в этом направлении состоит в следующем: полимер поливинилкарбазол в количестве 1,5 и 0,04 г фуллерита растворяли в 12 мл толуола. Приготовленным раствором покрывалась алюминиевая пластина. Толщина слоев изменялась от 1 до 30 мкм. Как оказалось, спектр фотопоглощения полученной смеси полностью охватывает видимый диапазон (длины волн от 280 до 680 нм). При этом квантовый выход по отношению к образованию электронно-дырочных пар составляет 0,9. Иначе говоря, каждый падающий фотон (квант света) рождает в полученном материале в среднем 0,9 электрона. С этой точки зрения рассматриваемый материал является лучшим в ряду органических фотопроводящих материалов.

Очень интересные результаты были получены при добавлении калия или натрия в кристаллические пленки C_{60} . Оказалось, что добавка щелочного металла приводит к повышению электрической проводимости таких пленок на несколько порядков. При этом состоянию с металлической проводимостью отвечает структура M_3C_{60} , где М — атом щелочного металла.

В начале 1991 года было установлено, что добавление атомов калия в пленки C_{60} приводит к тому, что они становятся сверхпроводящими при 19 К, т.е. электрическое сопротивление таких пленок становится равным нулю. Структура $RbCs_2C_{60}$ становится сверхпроводящей уже при 33 К, а сплав $RbTiC_{60}$ — при 42,5 К. В настоящее время интенсивно ведутся поиски соединений фуллерена, которые становятся сверхпроводящими при температуре порядка 100 К.

Фуллерены могут являться основой для создания с другими элементами очень многих соединений. Одна из наиболее интересных и заманчивых проблем в этом направлении — внедрение внутрь молекулы C_{60} атомов различных элементов. Как показали исследования, более трети элементов периодической таблицы могут быть помещены внутрь молекулы C_{60} . Уже имеются сообщения о внедрении атомов лантана, никеля, натрия, калия, рубидия, цезия. С этой точки зрения очень привлекательны атомы редкоземельных элементов, таких как тербий, гадолиний и диспрозий, обладающих ярко выраженными магнитными свойствами. Фуллерен, внутри которого расположен такой атом, должен обладать свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять внешним магнитным полем.

Возникает перспектива использования фуллеренов в качестве основы для создания запоминающей среды со сверхвысокой плотностью информации. Как известно, в настоящее время в качестве накопителей информации широко используются магнитные диски. При этом информационная среда представляет собой тонкую пленку ферромагнитного металла, что дает возможность получить поверхностную плотность записи порядка 10^7

бит/см². Оптические диски, действие которых опирается на лазерную технологию, позволяют достичь несколько большей информационной плотности, порядка 10⁸ бит/см². Если же в качестве носителей информации использовать фуллереновые магнитные диполи, расположенные на поверхности жесткого диска на расстоянии 5 нм друг от друга, то плотность записи достигнет фантастического значения 4×10¹² бит/см². Реализация подобных устройств даст человечеству невиданное информационное могущество. Например, станет возможным записать содержание всех книг, изданных в мире с момента появления книгопечатания, всего на одну дискету современного формата.

Очень интересные результаты достигнуты в направлении синтеза полимеров на основе фуллеренов. При этом фуллерен C₆₀ служил основой полимерной цепи, а связь между молекулами осуществлялась с помощью бензольных колец. Такая структура получила образное название «нить жемчуга». Так были синтезированы металлоорганические полимеры типа (C₆₀Pd)_n, (C₆₀Pd₂)_n.

Совсем недавно было показано, что поликристаллический фуллерит можно превратить в алмаз при давлении всего лишь 2×10⁵ атм. и при комнатной температуре. Пока же, как известно, для превращения поликристаллического графита в алмаз необходимо давление (3–5)×10⁶ атм. и температура 1200°С. Таким образом, фуллериты являются наиболее перспективным сырьем для синтеза самого твердого и дорогого материала — алмаза.

В настоящее время в научной литературе обсуждаются вопросы использования фуллеренов для создания фотоприемников и оптоэлектронных устройств, катализаторов роста, алмазных и алмазоподобных пленок, сверхпроводящих материалов, а также в качестве красителей для копировальных машин. Фуллерены применяются для синтеза металлов и сплавов с новыми свойствами.

Фуллерены планируют использовать в качестве основы для производства аккумуляторных батарей. Эти батареи, принцип действия которых основан на реакции присоединения водорода, во многих отношениях аналогичны широко распространенным никелевым аккумуляторам, однако, обладают, в отличие от последних, способностью запасать примерно в пять раз больше удельное количество водорода. Кроме того, такие батареи характеризуются более высокой эффективностью, малым весом, а также экологической и санитарной безопасностью по сравнению с наиболее продвинутыми в отношении этих качеств аккумуляторами на основе лития. Такие аккумуляторы могут найти широкое применение для питания персональных компьютеров и слуховых аппаратов.

Растворы фуллеренов в неполярных растворителях (сероуглерод, толуол, бензол, тетрахлорметан, декан, гексан, пентан) характеризуются нелинейными оптическими свойствами, что проявляется, в частности, в резком снижении прозрачности раствора при

определенных условиях. Это открывает возможность использования фуллеренов в качестве основы оптических затворов — ограничителей интенсивности лазерного излучения.

Большое внимание уделяется проблеме использования фуллеренов в медицине и фармакологии. Обсуждается идея создания противораковых медицинских препаратов на основе водорастворимых эндоэдральных соединений фуллеренов с радиоактивными изотопами. (Эндоэдральные соединения — это молекулы фуллеренов, внутри которых помещен один или более атомов какого-либо элемента). Найдены условия синтеза противовирусных и противораковых препаратов на основе фуллеренов. Одна из трудностей при решении этих проблем — создания водорастворимых нетоксичных соединений фуллеренов, которые могли бы вводиться в организм человека и доставляться кровью в орган, подлежащий терапевтическому воздействию.

Применение фуллеренов сдерживается их высокой стоимостью, которая складывается из трудоемкости получения фуллереновой смеси и из выделения из нее отдельных компонентов.

3.2. Наночастицы и нанотрубки

В процессе образования фуллеренов из графита образуются также различные структуры, составленные, как и в случае графита, из шестичленных колец углерода. Эти структуры являются замкнутыми и полыми внутри. Среди них выделяются наночастицы и нанотрубки [19].

Наночастицы — замкнутые структуры, подобные фуллеренам, но значительно превышающие их по размерам. В отличие от фуллеренов они могут содержать несколько слоев. Такие многослойные структуры получили названия «луковичных структур», онионов (onions — луковицы) [19]. Это очень сложные структуры, которые могут даже и не иметь симметрии. Большие куски этих гигантских фуллеренов графитизированы, а расстояние между слоями близко к расстоянию между углеродными слоями в графите (0,33 нм.). Подобные гигантские структуры образуются в случае замещения структур с ненулевой кривизной (пятиугольники в обычных фуллеренах) на графитовые слои.

Луковичные структуры могут быть получены облучением сажи потоком электронов с энергией в несколько сотен кэВ при плотности тока $\geq 10^2$ А/см². Через несколько десятков минут облучения большинство наночастиц сажи превращаются в луковицы, но после прекращения облучения они аморфизуются.

Преобразование типа Стона-Валеса превращает четыре связанных шестиугольника в систему из двух пяти и двух семиугольников. Это сглаживает области перегибов на поверхности углеродных сфероидов и превращает подобные структуры в квазисферические.

Как и в луковичных структурах, расстояние между слоями тоже составляет 0,335 нм. Стабильность квазисферических фуллеренов ниже, нежели чем просто гигантских фуллеренов. Это связано с тем, что в квазисферических структурах количество пятиугольников больше 12, вдобавок к ним прибавляются еще и семиугольники, что и снижает устойчивость подобных структур. Однако квазисферические структуры появляются с большей вероятностью. Последовательные вложения квазисферических структур идут со следующим количеством атомов углерода: 60, 240, 540, 960, 1500

Нанотрубки — вытянутые структуры, состоящие в основном из шестичленных колец углерода (рис. 3.6, *а*). В экспериментальных условиях формируются одностенные, двухстенные и многостенные нанотрубки, состоящие из нескольких вложенных друг в друга цилиндров трубчатые структуры. Одностенная углеродная нанотрубка представляет собой цилиндр диаметром 1...2 нм, полученный при сворачивании графитовой плоскости. Обычно концы труб закрыты полиэдрами, полусферами и граничные атомы связаны с атомами водорода.

Нанотрубки, состоящие из коаксиальных цилиндров, называются многослойными (структура типа «матрешка»). Многослойные нанотрубки также могут иметь структуру типа «свиток», «папье-маше» и др. [19]

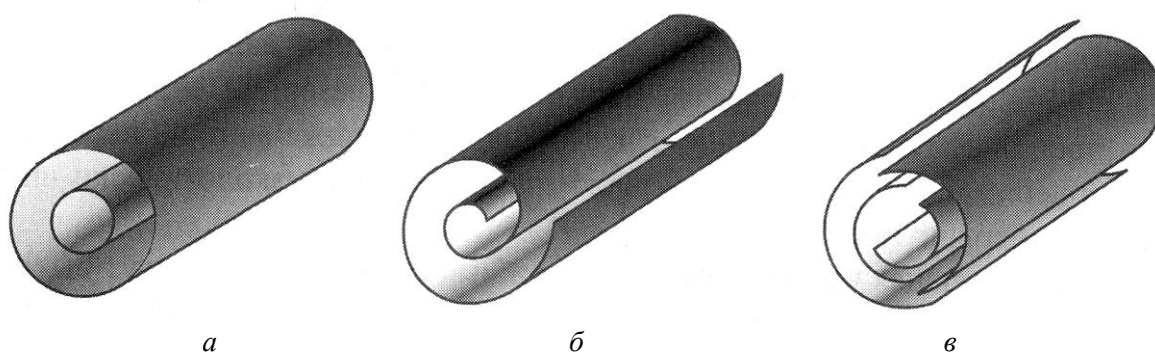


Рисунок 3.5 Строение многослойный трубок: «матрешка» (*а*), рулон (свиток) (*б*), папье-маше (*в*)

Зафиксированный наименьший диаметр нанотрубки составляет около 0,71 нм. Данный размер совпадает с диаметром фуллерена C_{60} . Установлено, что расстояние между слоями многослойной трубки в большинстве случаев равно 0,34 нм, что эквивалентно расстоянию между слоями в графите. Длина трубок имеет микронный размер (10–100 мкм). Нанотрубки обычно закрыты на концах в форме полусферы.

Свойства нанотрубки определяются углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки. На рис. 3.6, *а* приведены две высокосимметричные структуры нано-

трубок — зигзагообразные (zigzag) и кресельные (armchair). На практике большинство нанотрубок не обладает такой симметрией, и в них гексагоны (шестиугольники) закручены вокруг оси трубки. Такие структуры называют хиральными.

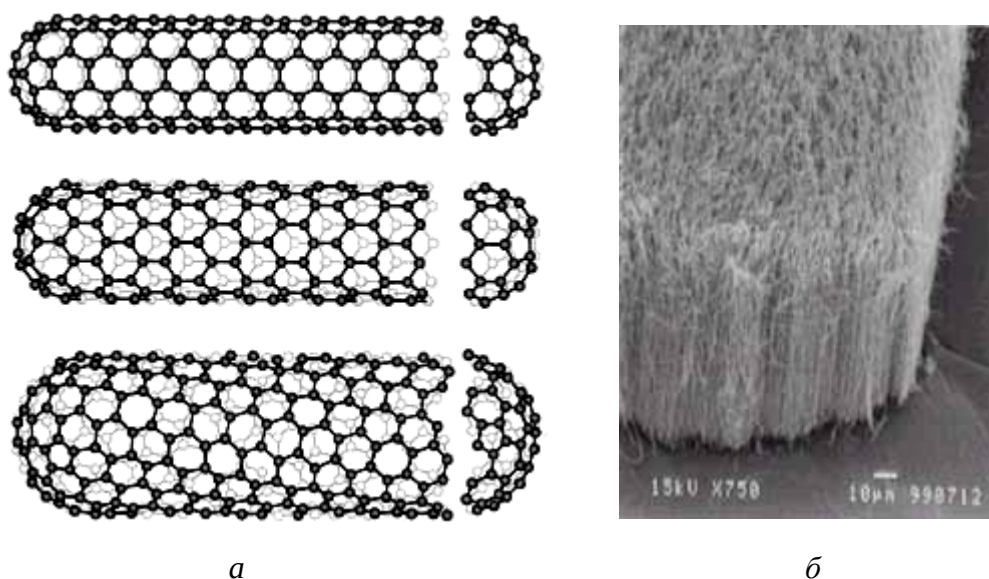


Рисунок 3.6 Нанотрубки: *а* — однослойные прямые (с кресельной и зигзагообразной ориентацией) спиральные (хиральные) нанотрубки; *б* — нанотрубки под электронным микроскопом

Одним из основных параметров, характеризующих нанотрубки является хиральность. Трубки характеризуются различной хиральностью, т.е. углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки. Идеализированная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость, т.е. поверхность выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации задает хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности ее электрические характеристики.

Это свойство нанотрубок иллюстрируется на рис. 3.7, где показана часть графитовой плоскости и отмечены возможные направления ее сворачивания. Хиральность нанотрубок обозначается набором символов (m,n) , указывающим координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Некоторые из таких шестиугольников вместе с соответствующими обозначениями отмечены на рисунке. Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла α между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются направления, для которых совмещение шестиугольника (m,n) с началом координат не требует искажения в его структуре.

Этим направлениям соответствуют угол $\alpha = 0$ (нанотрубки типа «зигзаг») и $\alpha = 30^\circ$ (нанотрубки типа «кресло»). Нанотрубке типа «зигзаг» отвечает хиральность $(m,0)$, а нанотрубке типа «кресло» хиральность $(2n,-n)$ или (n,n) соответственно.

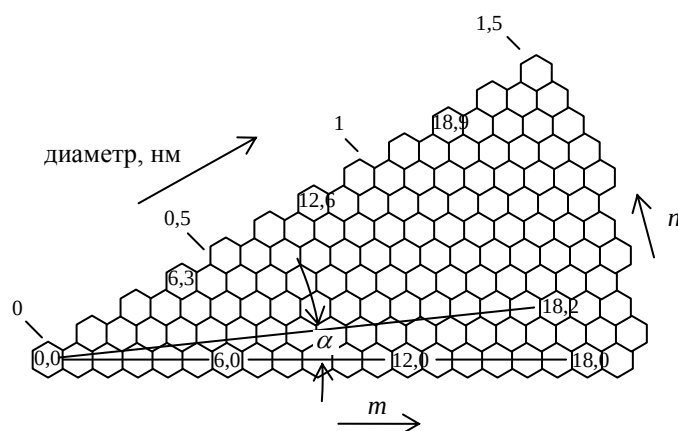


Рисунок 3.7 Схема определения хиральности нанотрубки

Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m,n) однозначным образом определяют ее диаметр D . Эта связь очевидна и имеет следующий вид:

$$D = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (3.1)$$

где a — постоянная решетки (длина стороны шестиугольника и пятиугольника).

Связь между индексами и углом хиральности α выражается соотношением:

$$\alpha = \arctg \left[-\sqrt{3} \frac{m}{2n + m} \right]. \quad (3.2)$$

На рис. 3.6, б показано, как выглядят нанотрубки при наблюдении через электронный микроскоп.

Опыт показывает, что оптимальные условия генерации нанотрубок реализуются в дуговом разряде при использовании электролизного графита в качестве электродов. Дуговой разряд создается в инертном газе при давлении около 1 атм., напряжение между электродами составляет десятки вольт при расстоянии между ними порядка 1 см. Разрядный ток порядка 100 А обеспечивает нагревание газа в положительном столбе разряда до температуры около 3000 К. Под действием разрядного тока происходит испарение анода. Среди других продуктов термического распыления графита анода имеются и нанотрубки, которые частично прикрепляются к холодным поверхностям установки, частично осаждаются на поверхности вместе с сажей.

Максимальное количество нанотрубок образуется тогда, когда ток плазмы минимален и его плотность около 100 А/см². В экспериментальных установках напряжение между электродами составляет около 15-25 В, ток разряда несколько десятков ампер, расстояние

между концами графитовых электродов 1-2 мм. В процессе синтеза около 90% массы анода осаждается на катоде.

Образующиеся многочисленные нанотрубки имеют длину около 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца и собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно осаждаются на поверхность катода, образуя сотовую структуру.

Для разделения компонентов полученный осадок помещают в метанол и обрабатывают ультразвуком. В результате получается суспензия, которая после добавления воды подвергается разделению в центрифуге. Крупные частицы прилипают к стенкам центрифуги, а нанотрубки остаются плавающими в суспензии. Затем нанотрубки промывают в азотной кислоте и просушивают в газообразном потоке кислорода и водорода в соотношении 1:4 при температуре 7500 С в течение 5 минут. В результате такой обработки получается лёгкий пористый материал, состоящий из многочисленных нанотрубок со средним диаметром 20 нм и длиной 10 мкм. Пока максимальная достигнутая длина нановолокна составляет порядка 1 см. В связи со сложностью получения нанотрубок, 1 грамм стоит несколько сот долларов США.

Альтернативным способом производства нанотрубок является лазерное испарение графита.

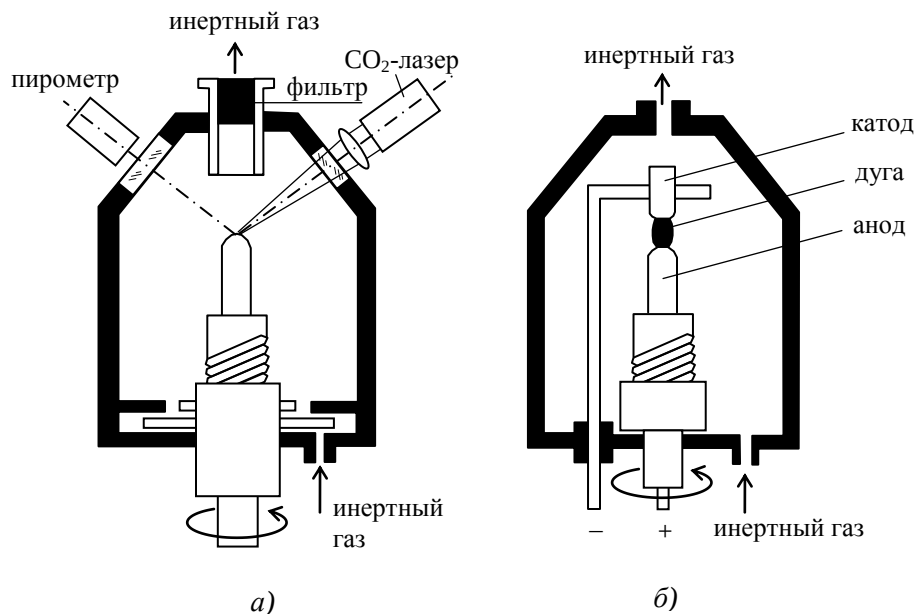


Рисунок 3.8 Получение нанотрубок методом лазерного (а) и электродугового испарения (б) графита с последующей конденсацией в среде инертного газа

В результате описанных выше процессов образуются в основном многослойные нанотрубки, причем среди полученного продукта при оптимальных условиях нанотрубки со-

ставляют небольшую часть — их выход не превышает нескольких процентов. Остальное приходится на фуллерены, наночастицы и другие частицы сажи. Суммарный выход наноструктур при использовании метода электродугового испарения (рис. 3.8, б) графита составляет 25–40%. При использовании лазерного испарения (рис. 3.8, а) суммарный выход может быть повышен до 90% при производительности ~10 г/ч.

Еще один метод получения нанотрубок основан на принципах плазмохимического осаждения из газовой фазы [20]. Поступающий в реактор из газообразного источника углерода — метан, монооксид углерода, ацетилен и т.п. под действием плазмы или резистивно-нагреваемой катушки расщепляется на реакционно-активный атомарный углерод. Распыление углерода над подложкой, покрытой катализаторами из переходных металлов первого периода — Fe, Co, Ni, ..., приводит к образованию на катализаторах ориентированных нанотрубок. В этом случае возможен точный контроль за диаметром трубок и скоростью их роста. На практике данное свойство широко используется в технологии создания зондов для сканирующей зондовой микроскопии. Задавая положение катализатора на конце кремниевой иглы кантилевера выращивается нанотрубка, которая значительно улучшает воспроизводимость характеристик и разрешающую способность микроскопа как при сканировании, так и при проведении литографических операций. Нанесение катализатора осуществляется распылением переходного металла на поверхность подложки, а затем, используя химическое травление или отжиг, инициализируют формирование частиц катализатора, на которых в дальнейшем происходит рост нанотрубок. Температура при синтезе нанотрубок варьируется от 600 до 1200°C. Среди множества методов плазмохимического осаждения выделяется метод каталитического пиролиза углеводородов, в котором возможно реализовать гибкое управление условиями образования нанотрубок.

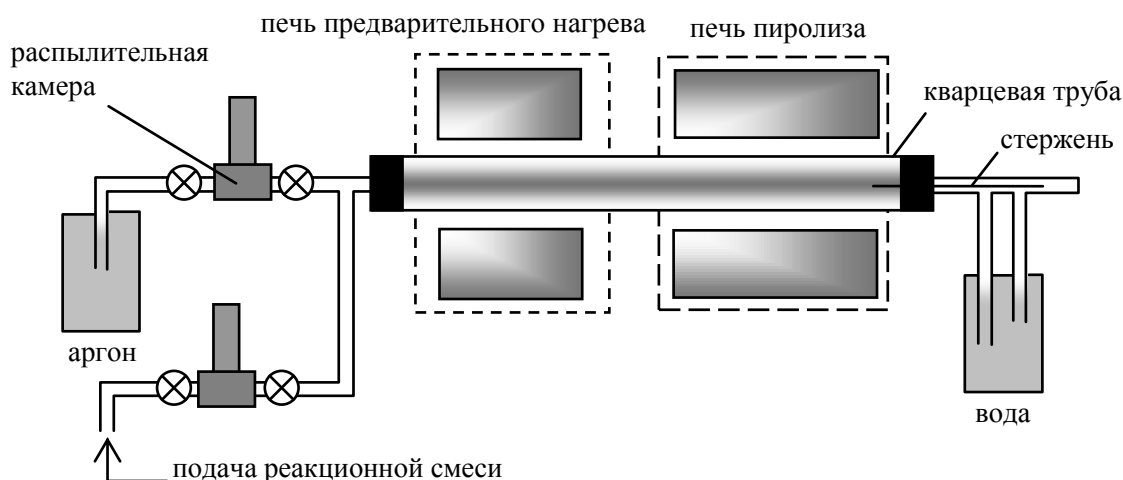


Рисунок 3.9 Схема установки каталитического пиролиза углеводородов

В качестве катализатора обычно используется железо, которое образуется в восстановительной среде из различных соединений железа (хлорид железа (III), салицилат железа (III) или пентакарбонил железа). Смесь солей железа с углеводородом (бензолом) распыляется в реакционную камеру либо направленным потоком аргона, либо с использованием ультразвукового распылителя (рис. 3.9). Аэрозоль с потоком аргона поступает в кварцевый реактор. В зоне печи предварительного нагрева аэрозольный поток прогревается до температуры $\sim 250^{\circ}\text{C}$, при этом происходит испарение углеводорода и начинается процесс разложения металлсодержащей соли. Аэрозоль, попадая в зону печи пиролиза, температура в которой составляет $900\text{--}1200^{\circ}\text{C}$, что приводит к процессу образования наноразмерных частиц катализатора и пиролизу углеводорода, образует на частицах металла и стенках реактора различные углеродные структуры, в том числе и нанотрубки. Газовый поток, двигаясь по реакционному каналу, поступает в зону охлаждения, в которой продукты пиролиза осаждаются на охлаждаемом водой медном стержне.

В 2005 году в ИТЭФ совместно с РХТУ им. Менделеева запущена установка синтеза углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой среды. В работе установки используются катализаторы Ni группы, а в качестве рабочего газа — метан. Производительность установки составляет до 3 г/цикл. На установке синтезированы нанотрубки длиной 10–1000 нм, диаметром 10–60 нм, с числом слоев ~ 10 . Катализатор — металлосодержащие порошки, засыпан в керамический тигель и помещается в кварцевой камере. С помощью нагревателя в камере создается температура от 700 до 1000 К. Объем камеры продувается смесью газообразного углеводорода и буферного газа (технический азот). В результате на поверхности катализатора образуются различные типы углеродных структур, параметры которых определяются условиями эксперимента (температура, давление, состав газов, скорость продува). Одной из наиболее привлекательных черт данной методики является возможность управления топологическими свойствами образующихся нанотрубок и получение широкого спектра их размеров.

Вскоре после открытия углеродных нанотрубок внимание исследователей привлекла возможность заполнения нанотрубок различными веществами, что не только представляет научный интерес, но также имеет большое значение для прикладных задач, поскольку нанотрубку, заполненную проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим материалом, можно рассматривать как наиболее миниатюрный из всех известных к настоящему времени элементов микроэлектроники.

Нанотрубки могут вести себя как полупроводники и проводники, проводят электрический ток лучше меди, имеют теплопроводность лучше, чем у алмаза, по механической прочности составляют конкуренцию многим известным твердым материалам.

Нанотрубки являются на редкость прочным материалом, как на растяжение, так и на изгиб. Более того, под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки не «рвутся», а перестраиваются. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1–5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали. В табл. 3.1 приведены свойства однослойных нанотрубок в сравнении с известными материалами [20].

Таблица 3.1. Свойства однослойных нанотрубок

Свойства	Однослойные нанотрубки	Сравнение
Характерный размер	Диаметр от 0,6 до 1,8 нм	Предел электронной литографии 7 нм
Плотность	1,33-1,4 г/см ³	Плотность алюминия 2,7 г/см ³
Прочность на разрыв	45 ГПа	Самый прочный сплав стали разламывается при 2 ГПа
Упругость	Упруго изгибается под любым углом	Металлы и волокна ломаются по границам зерен
Плотность тока	до 1 ГА/см ²	Медные провода выгорают при 1 МА/см ²
Автоэмиссия	Активируются при 1–3 В при расстоянии 1 мкм	Молибденовые иглы требуют 50–100 В
Теплопроводность	до 6000 Вт/м·К	Чистый алмаз 3320 Вт/м·К
Стабильность по температуре	до 2800°C в вакууме и 750°C на воздухе	Металлизация в схемах плавится при 600–1000°C

Вследствие малых размеров углеродных нанотрубок только в 1996 году удалось непосредственно измерить их удельное электрическое сопротивление четырёхконтактным способом.

На полированную поверхность оксида кремния в вакууме наносили золотые полоски. В промежутки между ними напыляли нанотрубки длиной 2–3 мкм. Затем на одну из выбранных для измерения нанотрубок наносили 4 вольфрамовых проводника толщиной 80 нм. Каждый из вольфрамовых проводников имел контакт с одной из золотых полосок. Расстояние между контактами на нанотрубке составляло от 0,3 до 1 мкм. Результаты прямого измерения показали, что удельное сопротивление нанотрубок может изменяться в значительных пределах — от $5,1 \times 10^{-6}$ до 0,8 Ом/см. Минимальное удельное сопротивление на порядок ниже, чем у графита. Большая часть нанотрубок обладает металлической проводимостью, а меньшая проявляет свойства полупроводника с шириной запрещённой зоны от 0,1 до 0,3 эВ.

Французскими и российскими исследователями (из ИПТМ РАН, Черноголовка) было открыто, что нанотрубки обладают (при определенных условиях) сверхпроводимостью. Они проводили измерения вольт-амперных характеристик отдельной однослойной нанотрубки диаметром ~1 нм, свернутого в жгут большого числа однослойных нанотрубок, а

также индивидуальных многослойных нанотрубок. Сверхпроводящий ток при температуре, близкой к 4К, наблюдался между двумя сверхпроводящими металлическими контактами. Особенности переноса заряда в нанотрубке существенно отличаются от тех, которые присущи обычным, трехмерным проводникам и, по-видимому, объясняются одномерным характером переноса.

Де Гиром из Университета Лозанны (Швейцария) было обнаружено интересное свойство: резкое (около двух порядков величины) изменение проводимости при небольшом, на $5-10^\circ$, изгибе однослойной нанотрубки. Это свойство может расширить область применения нанотрубок. С одной стороны, нанотрубка оказывается готовым высокочувствительным преобразователем механических колебаний в электрический сигнал и обратно (фактически это телефонная трубка длиной в несколько микрон и диаметром около нанометра), а, с другой стороны, это практически готовый датчик мельчайших деформаций. Такой датчик мог бы найти применение в устройствах, контролирующих состояние механических узлов и деталей, от которых зависит безопасность людей, например, пассажиров поездов и самолетов, персонала атомных и тепловых электростанций и т. п.

Как показали эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами. Чтобы открыть нанотрубку, надо удалить верхнюю часть — крышечку. Один из способов удаления заключается в отжиге нанотрубок при температуре 8500°C в течение нескольких часов в потоке углекислого газа. В результате окисления около 10% всех нанотрубок оказываются открытыми. Другой способ разрушения закрытых концов нанотрубок — выдержка в концентрированной азотной кислоте в течение 4,5 часов при температуре 2400°C . В результате такой обработки 80% нанотрубок становятся открытыми.

Первые исследования капиллярных явлений показали, что жидкость проникает внутрь канала нанотрубки, если её поверхностное натяжение не выше 200 мН/м . Поэтому для ввода каких-либо веществ внутрь нанотрубок используют растворители, имеющие низкое поверхностное натяжение. Так, например, для ввода в канал нанотрубки некоторых металлов используют концентрированную азотную кислоту, поверхностное натяжение которой невелико (43 мН/м). Затем проводят отжиг при 4000°C в течение 4 часов в атмосфере водорода, что приводит к восстановлению металла. Таким образом были получены нанотрубки, содержащие никель, кобальт и железо.

Наряду с металлами углеродные нанотрубки могут заполняться газообразными веществами, например водородом в молекулярном виде. Эта способность имеет практическое значение, ибо открывает возможность безопасного хранения водорода, который можно использовать в качестве экологически чистого топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Таким образом, наночастицы и нанотрубки могут найти широкое применение:

- высокопрочные конструкционные материалы на основе нанотрубок
- контейнеры водородного топлива, элементы аккумуляторов
- зонды для наноизмерений, наноманипуляторов и т.п.
- проводники, полупроводники, сверхпроводники, резисторы, транзисторы и др.
- контейнеры для лекарств, диагностических средств
- сверхпрочные нити, канаты, ткани и т.п.

4. Нанопорошки

4.1. Терминология и основные области применения

Поскольку вещество, при переходе от грубодисперсного состояния к состоянию с размером частиц < 100 нм, резко изменяет ряд своих фундаментальных свойств, то для обозначения этого отличия, в середине 70-х годов прошлого века, в СССР был предложен термин ультрадисперсные порошки (УДП). В настоящее время на Западе и у нас для обозначения подобных сред используется термин нанопорошки (НП).

Нанопорошок (НП) — это порошок с размером частиц от десятых долей до 100 нм. В быту мы имеем дело с порошками, у которых размеры частиц составляют десятки и сотни микрон. В порошковой металлургии используются в основном порошки с частицами размером более 10 мкм.

Интерес к нанодисперсным материалам связан с тем, что они находят все более широкое применение в качестве исходного сырья при производстве

- керамических и композиционных материалов,
- сверхпроводников,
- солнечных батарей,
- фильтров,
- присадок к смазочным материалам,
- красящих и магнитных пигментов,
- компонентов низкотемпературных высокопрочных припоев и др.

По мере выполнения фундаментальных и прикладных исследований этот перечень быстро расширяется. Многие из применений уже реализованы, другие находятся на стадии разработки.

Основные достижения и, особенно, перспективы использования НП, связаны с отработкой технологии получения порошков с «особыми» свойствами, например, такими как:

- очень низкие температуры спекания $< 100^{\circ}\text{C}$;
- высокая химическая активность;
- наличие избыточной (запасенной) энергии.

4.2. Методы получения нанопорошков

4.2.1. Классификация методов получения нанопорошков

Методы получения нанопорошков имеют ряд характерных свойств, отличающих их от методов получения обычных порошков. Наиболее существенными из этих свойств являются, во-первых, малый размер частиц ($1\div 100$ нм) и узкий диапазон распределения частиц по размерам, во-вторых, высокая скорость образования центров зарождения частиц при низкой скорости их роста, в-третьих, повышенные требования к управляемости процесса образования частиц [21,22].



Рисунок 4.1 Классификация методов получения нанопорошков

Все группы методов получения нанопорошков можно условно разделить на две группы (рис. 4.1)[23]. К первой группе относят технологии, основанные на химических процессах. Такие методы называют химическими (физико-химическими). Ко второй группе относят технологии, основанные на физических процессах. Такие методы называют физическими. В соответствии с этим более подробно рассмотрим основные из используемых в настоящее время методов получения нанопорошков.

4.2.2. Физико-химические методы получения нанопорошков

Технологии химического осаждения из паровой фазы. В основе данных технологий лежит получение осадка в виде нанопорошка в результате химических реакций соединений металлов, находящихся в газовой фазе [22,24]. В качестве исходного сырья используются галогениды (главным образом хлориды) металлов, алкильные соединения, карбонилы, оксихлориды. Размер получаемых частиц определяется температурой и скоростью осаждения. Это позволяет осуществлять управление процессом формирования частиц. Посредством данной технологии были получены нанопорошки кремния, бора, оксидов титана, циркония, алюминия, нитриды, карбиды и карбонитриды кремния и диборид титана с размером частиц от 20 до 600 нм [22].

В рассматриваемой группе технологий можно выделить два основных метода: перенос через газовую фазу и восстановление с последующим разложением [24]. Примером первого метода может служить процесс, основанный на последовательности ряда повторяющихся химических реакций с участием хлоридов металлов: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$; $\text{MeI} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MeICl}_2 + \text{H}_2$; $\text{MeIO} + 2\text{HCl} + \text{C} \leftrightarrow \text{MeICl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$; $\text{MeICl}_2 + \text{MeII} \leftrightarrow \text{MeI} + \text{MeIICl}_2$; $\text{MeIICl}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{MeII} + \text{HCl}$. Примером второго метода может быть процесс, основанный на реакциях синтеза и последующего разложения карбониллов: $x\text{Me} + y\text{CO} = \text{Me}_x(\text{CO})_y$; $\text{Me}_x(\text{CO})_y \rightarrow x\text{Me} + y\text{CO}$ [23].

Недавно был разработан новый метод высокотемпературного гидролиза [25], который тоже можно отнести к технологиям химического осаждения из паровой фазы. Этот метод основан на взаимодействии соединений, преимущественно хлоридов, в водородно-кислородном пламени. Им можно получать многокомпонентные соединения. В частности, получены нанопорошки SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , 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 [22].

Детонационный синтез основан на воздействии ударной волны с давлением до не-

скольких десятков ГПа на смесь исходных реагентов. По этому методу, например, получают алмазный нанопорошок со средним размером частиц 4 нм из смеси графита с металлами порошком под действием взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и низким содержанием кислорода. Получены также нанопорошки различных морфологических форм углерода и оксидов Al, Mg, Zr, Zn.

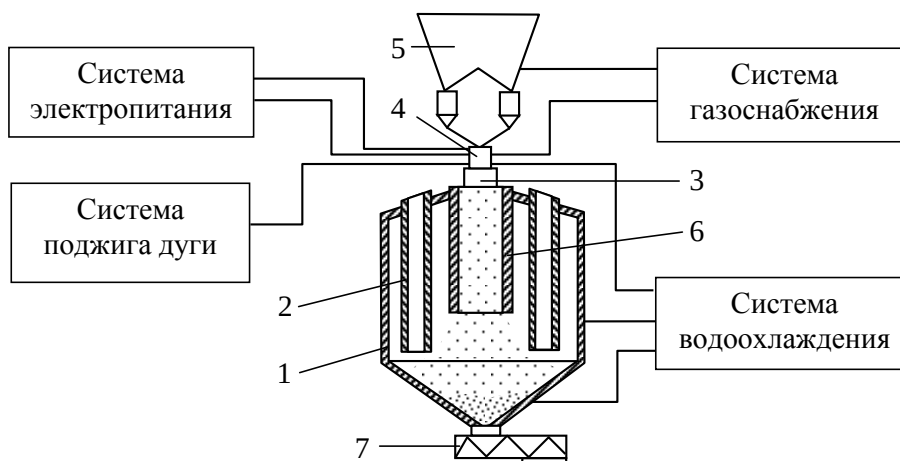


Рисунок 4.2 Схема установки для получения порошков тугоплавких металлов методом плазмохимического синтеза (восстановление оксидов) [26]: 1 — корпус установки, 2 — рукавные фильтры, 3 — реакционная камера, 4 — плазмотрон, 5 — устройство ввода восстанавливаемого продукта в плазменную струю, 6 — труба отжига порошка, 7 — разгрузочное устройство

Плазмохимический синтез осуществляется с использованием плазмы дугового или тлеющего разрядов (обычного, высокочастотного или сверхвысокочастотного разрядов). В плазменную струю (см. рис. 4.2) вводится сырье (металлы, галогениды или другие соединения). Высокотемпературная плазма (до 10000 К) обеспечивает переход сырья в газообразное состояние его химическое взаимодействие с высокой скоростью. Продолжительность взаимодействия составляет сотые и даже тысячные доли секунды. При этом возникает резкий перепад температур, до 10^5 – 10^7 градусов в секунду. В результате материал очень быстро охлаждается и кристаллизуется. В результате конденсации продуктов взаимодействия происходит образование нанопорошка. Частицы нанопорошка имеют правильную форму и размеры от 10 до 200 нм.

Наиболее высокие температуры и мощность обеспечивается при использовании установок с дуговыми плазмотронами, а наиболее чистые и однородные нанопорошки получаются при использовании СВЧ-плазмотронов [22].

При использовании активных сред, содержащих углерод, азот, бор или кислород плазмохимическим синтезом можно получать нанопорошки карбидов, нитридов, боридов и оксидов разных элементов, а также многокомпонентные соединения. При использова-

нии восстановительных сред возможно получение порошков тугоплавких металлов из оксидов.

На рис. 4.3 показана экспериментальная плазмохимическая установка, разработанная и апробированная в ИМЕТ РАН (Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова). Данная установка была разработана для плазмохимического синтеза нанокomпозиций системы вольфрам-углерод.

Использование плазмохимического синтеза нанопорошков при производстве твердых сплавов представляется весьма перспективным. В этой связи большой интерес представляют исследования, связанные с производством вольфрам-углеродных нанопорошков в кобальтовой «рубашке» путем добавления в рабочую камеру кобальтовой плазмы или высокотемпературных паров кобальта.



Рисунок 4.3 Экспериментальная плазмохимическая установка (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова)

Одним из самых эффективных способов получения наноструктурных материалов является *газодисперсный синтез* (ГДС) [27], суть которого заключается в синтезе нанопорошка в зоне горения ламинарного двухфазного факела газозвесей металлических порошков в кислородсодержащем газе. При этом, за счет тепловыделения от собственных химических реакций, полностью достигаются высокие температуры, необходимые для синтеза оксидов металлов.

Устройство (рис. 4.4), реализующее метод ГДС, содержит блок формирования ламинарного потока газозвеси частиц металла 1; блок для сжигания газозвеси 2, состоящий из коаксиальной горелки 3, импульсной пропан-кислородной горелки 4 и трубы для сжигания 5, изолирующей факел от окружающей среды; блок улавливания ультрадисперсных

частиц окиси металла 6, снабженный перфорированной жаровой трубой 7, обеспечивающей охлаждение оксида металла с регулируемым темпом, циклоном 8 и фильтром тонкой очистки 9, который трубопроводом 10 соединен с вентилятором 11.

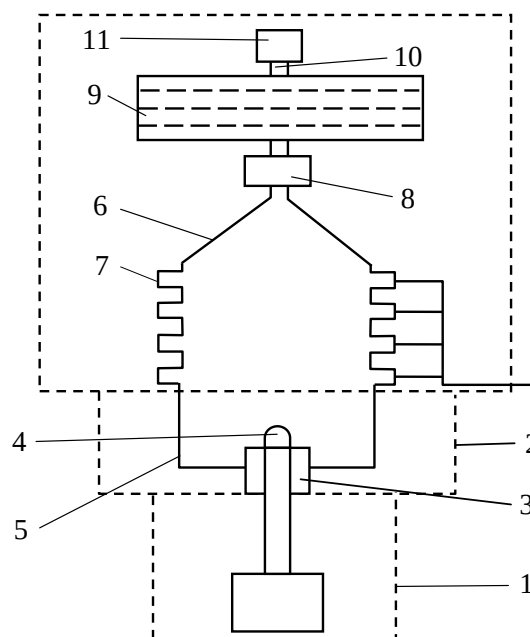


Рисунок 4.4 Блок-схема устройства для получения ультрадисперсных порошков методом ГДС

Устройство работает следующим образом. По центральному каналу коаксиальной горелки подают газозвесь порошка (например, алюминия марки АСД 4/2) в ламинарном потоке азота. Одновременно по периферийному каналу коаксиальной горелки подают кислород при отношении средней линейной скорости подачи газозвеси к кислороду, равном единице. За срезом горелки происходит диффузионное смешивание кислорода с газозвесью частиц алюминия. На расстоянии 10-20 мм от среза горелки 3 газозвесь поджигается однократным включением пропан-кислородной горелки 4. При этом образуется пламя, которое перемещается к срезу горелки 3. Достигнув его, оно формируется в виде диффузного ламинарного самоподдерживающегося факела. Алюминий сгорает с образованием конденсированной ультрадисперсной окиси, которая газовым потоком выносится в перфорированную жаровую трубу, обеспечивающую порционное подмешивание воздуха к продуктам сгорания, и тем самым регулирует темп их охлаждения. Охлажденные до 300 К продукты сгорания улавливаются циклоном и фильтром тонкой очистки. Циклон выделяет из потока продуктов сгорания крупные частицы окиси алюминия размером более 0,5 мкм и тем самым обеспечивается узкий гранулометрический состав продукта. Улавливаемый фильтром 9 порошок содержит не менее 99,9 % окиси алюминия, 100 % которого имеет размер 0,05-0,10 мкм и сферическую форму.

Тип кристаллической модификации окиси алюминия зависит от темпа охлаждения продуктов сгорания. Так, при изменении температуры от 2500 до 1400 К с интенсивностью охлаждения от 10 до 100 К/с можно получить кристаллическую модификацию окиси алюминия от гексагональной (α -Al₂O₃) до кубической (γ -Al₂O₃), заранее задавшись необходимым соотношением между фазами и приняв соответствующий темп охлаждения. Методом ГДС можно получить и другие материалы: окись железа, окись циркония [27].

Технологии осаждения из растворов. Данная группа технологий является одной из наиболее изученных способов получения нанопорошков [22]. 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 гидрооксида. Условия осаждения регулируют путем изменения pH, 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 [22,28]. Основным недостатком метода является использование больших объемов, значительное содержание примесей в порошках и большой разброс частиц по размерам [22].

Золь-гель процесс (гелевая технология) — технология получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающая получение золя и последующий перевод его в гель.

На первой стадии формируется химический состав продукта (химическая форма вещества и соотношение компонентов), который получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора — золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе 10^{-9} – 10^{-6} м. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляционных контактов между частицами и началу структурирования — гелеобразования (вторая стадия золь-гель процесса).

При удалении дисперсионной среды (третья стадия процесса) появляются прочные фазовые контакты. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело (ксерогель) с конденсационно-кристаллизационной структурой. В процессе сушки может

происходить заметное уплотнение геля и изменение его структуры. Разработаны способы сушки, уменьшающие этот эффект и обеспечивающие получение материалов с высокой открытой пористостью.

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) [29]. 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 [22]. 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°C) и давлениях (до 100 МПа). Метод позволяет получать нанопорошки оксидов с узким разбросом частиц по размерам. Недостатком метода является высокая стоимость и сложность оборудования, а также периодичность процесса синтеза [22].

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. С использованием этого метода возможно получение порошка Y_2O_3 с частицами сферической формы размером до 800–1000 нм и порошка серебра размером 2–2,5 нм.

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 др. [30]. К преимуществам данного метода относится возможность получения гомогенных нанопорошков сложного состава [22].

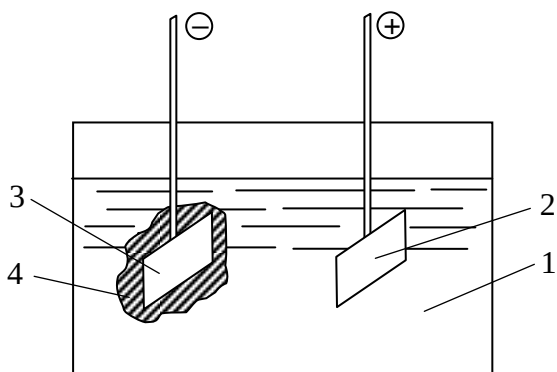


Рисунок 4.5 Электрохимический метод получения порошков

Одним из методов осаждения из раствора является *электрохимический метод получения порошков* (рис. 4.5). Электролизом получают чистый и рыхлый материал (металл), который оседает на катоде 3, выделяясь из электролита 1 или попадая на катод в результате разрушения анода 2. Далее рыхлый осадок 4 снимают с катода и измельчают в порошок обычными способами. Существенным недостатком данного метода является необходимость дополнительного измельчения полученного порошка.

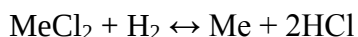
Технология разложения нестабильных соединений [23]. В настоящее время эта технология рассматривается как перспективный способ получения нанопорошков с размером частиц 20–300 нм [22].

Наиболее изученным является *термическое разложение* азидов, оксалатов, перхлоратов, стифнатов, перманганатов, карбонатов, гидратов, цитратов, ацетатов, гидрооксидов, алкоголятов. 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 [22]. 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 маг-

ния и получение нанопорошков железа, кобальта, никеля и меди с размерами частиц 100–300 нм пиролизом их формиатов при температуре 470–530 К [22].

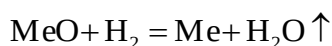
Другим методом, относящимся к этой группе является *радиационное разложение соединений*. Таким методом путем разложения азида серебра получали нанопорошок серебра, в котором присутствовали в основном две группы частиц — с размером 5–30 нм и 170–220 нм [31]. При этом частицы размером до 100 нм имели сферическую 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* [22,24]. Соединения металлов (гидрооксиды, хлориды, нитраты, карбонаты) вступают в реакцию восстановления в токе водорода при температуре порядка 500 К. Химическую реакцию восстановления на примере хлорида металла можно записать в виде:



Таким методом можно получать обычно порошки железа, вольфрама, никеля, рения, молибдена, меди, кальция; существует также возможность получения порошков легированных сплавов и сталей [24]. Получаемые нанопорошки металлов отличаются низким содержанием примесей и узким распределением части по размерам [22].

Близким к методу водородного восстановления является *метод восстановления металлов из оксидов*. Порошок руды или окалину подвергают при повышенной температуре воздействию большого количества водорода. При этом происходит восстановление металла по следующей реакции:



Преимуществом является возможность получения шихты из природно-легированных руд, то есть содержащих несколько металлов.

К этой же группе можно отнести *химико-металлургический метод*. В соответствии с этим методом сначала проводится реакция синтеза маловодных гидрооксидов путем газовой фазной реакции, а затем проводится термообработка полученных гидрооксидов в восстановительной среде, например в водороде [23]. 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.

4.2.3. Физические методы получения нанопорошков

Методы физического осаждения из паровой фазы. Методы физического осаждения из паровой фазы (также их называют методами испарения-конденсации материала) в настоящее время используются наиболее широко. Это обусловлено высоким уровнем развития технологий испарения и последующего осаждения вещества из паровой фазы. Интенсивный нагрев и испарение могут обеспечиваться плазменной струей, лазерным пучком, электрической дугой, электрическим взрывом проволоки (проводника). Охлаждение и конденсация пара с образованием наночастиц производится в вакууме, инертной газовой среде, а также на твердой или жидкой подложке.

Эффективным средством контроля и повышения чистоты получаемого порошка является использование камер с контролируемой атмосферой. Для контроля атмосферы чаще всего используются вакуумные камеры или камеры заполненные инертными газами — гелием или аргоном, ксеноном.

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 [22]. Длительность процесса получения порошков этим методом довольно велика и сильно возрастает по мере уменьшения размера частиц. Поэтому стоимость порошка оказывается очень высокой [19].

Методы осаждения из паровой фазы известны уже давно и достаточно хорошо теоретически исследованы. В случае гомогенного флуктуационного образования зародышей (кластеров) изменение свободной энергии Гиббса составляет [32]

$$\Delta G = -4\pi r^3 \Delta\mu / (3\Omega) + 4\pi r^2 \sigma, \quad (4.1)$$

где r — радиус зародыша, Ω — атомный (молекулярный) объем, σ — поверхностная энергия, $\Delta\mu = k_B T \ln(p/p_0)$ — изменение химического потенциала при образовании зародыша конденсацией из пара, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, p, p_0 — давление пара в системе и равновесное давление, соответственно.

Первое слагаемое в выражении (4.1) отражает энергетический выигрыш при образовании зародыша, второе — увеличение энергии в результате образования межфазной поверхности. Минимизация выражения (4.1) позволяет оценить радиус критического зародыша:

$$r_{кр} = 2\Omega\sigma/\Delta\mu. \quad (4.2)$$

При $r < r_{кр}$ образование зародышей термодинамически невыгодно. Подстановка $\Delta\mu$ в это выражение приводит к формуле Гиббса-Томпсона, отражающей влияние размера частиц на давление пара:

$$p = p_0 \exp\left[\frac{2\sigma\Omega}{(k_B T r)}\right]. \quad (4.3)$$

Анализ выражений (4.1) и (4.2) позволяет сделать вывод, что, увеличивая или уменьшая давление пара в системе (например, варьируя температуру), можно регулировать критический радиус зародыша и добиться требуемого размера частиц порошка.

В зависимости от вида процесса испарения можно выделить следующие разновидности методов физического осаждения из паровой фазы.

Термическое испарение. При данном методе (рис. 4.6) 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.

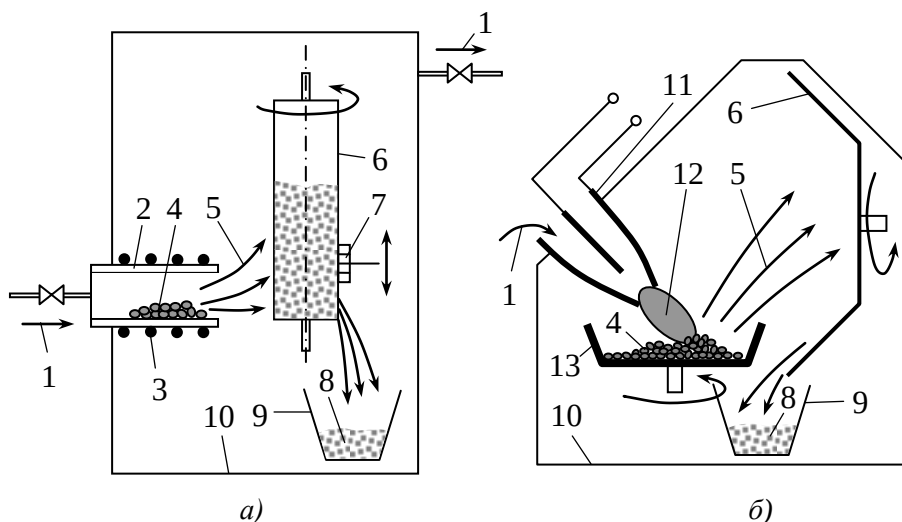


Рисунок 4.6 Схемы получения нанопорошков термическим испарением: 1 — инертный газ; 2 — электропечь; 3 — нагреватель; 4 — сырье; 5 — поток пара; 6 — охлаждаемый вращающийся барабан; 7 — скребок; 8 — нанопорошок; 9 — контейнер; 10 — корпус; 11 — плазмотрон; 12 — струя плазмы; 13 — вращающаяся тарелка; а — испарение сырья в электропечи; б — испарение сырья в струе плазмы из плазмотрона

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 [33] термическим испарением массивных оксидов электронным пучком в инертной атмосфере получали порошки аморфных Al_2O_3 и SiO_2 и кристал-

лического Y_2O_3 . Преимуществом метода является получение чистых порошков с узким распределением частиц по размерам [22], а недостатком — низкая производительность процесса. Низкая производительность не связана со спецификой данного метода получения порошка. Поэтому в дальнейшем, с созданием крупных промышленных установок для производства нанопорошков, данный недостаток будет устранен.

Большой теоретический и практический интерес представляет использование для испарения материалов лазерных пучков. Схема экспериментальной установки по получению нанопорошков этим методом показана на рис. 4.7. Излучение лазера с помощью линзы 8, служившей одновременно входным окном камеры 3, фокусировалось на мишень 2, специальным приводом 1 мишень 2 вращалась и перемещалась линейно в горизонтальной плоскости так, чтобы скорость перемещения лазерного луча по ее поверхности оставалась постоянной и обеспечивалась однородность срабатывания поверхности мишени. По мере срабатывания мишень перемещалась в осевом направлении таким образом, что ее поверхность оставалась в плоскости фокального пятна. Фокусное расстояние линзы из KCl равнялось 10 см. Диаметр пятна фокусировки составлял 0,45 мм.

Мишенью служили спрессованные в таблетку порошки YSZ (ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3) смеси порошков ZrO_2 и Y_2O_3 или YSZ и Al_2O_3 с размером до десятков микрон, с соответствующим соотношением этих окислов. Скорость перемещения луча по поверхности мишени была 20 см/с, что обеспечивало ее смещение на $D \approx 0,045$ см за время между импульсами. Рабочий газ (воздух или смесь N_2 и O_2 в соотношении 0,79:0,21 по объему) прокачивался вентилятором 4 через герметичную испарительную камеру 3 и переносил порошок в циклон 5 и электрофильтр 6, где порошок улавливался. Перед выбросом в атмосферу воздух дополнительно очищался механическим фильтром 7. В области поверхности мишени скорость газа была ~ 15 м/с.

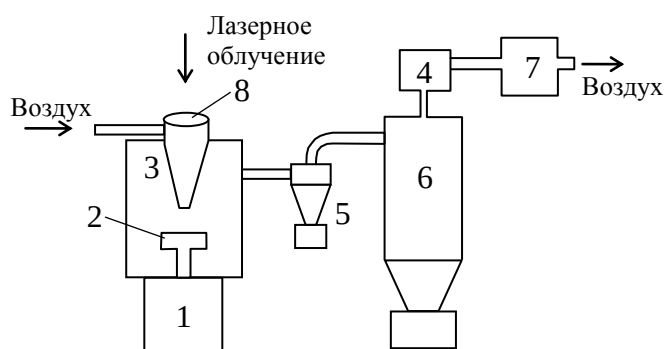


Рисунок 4.7 Схема экспериментальной установки по получению нанопорошка с лазерным испарителем: 1 — специальный привод, 2 — мишень, 3 — входное окно камеры, 4 — вентилятор, 5 — циклон, 6 — электрофильтр, 7 — механический фильтр, 8 — линза

Производительность данной установки по получению порошка, как показали исследования [34], составляет всего около 15–20 г/ч. В силу этого стоимость получаемого порошка оказывается достаточно высокой. Кроме того, данный метод требует значительных затрат энергии. Расход энергии составляет в среднем 30–40 Ватт·час/г, что более чем в 10 раз больше энергии, необходимой для испарения материала.

Фракционный состав получаемого данным методом порошка достаточно сложен. Например, для ZrO_2 размер частиц колеблется в интервале от 0,2 до 100 нм. При этом частицы с размером 0,2–2 нм составляют по массе 3–7%, с размером до 40 нм — 98% и только примерно 1 частица из 400 имеет размер от 65 до 100 нм [34].

Взрывное испарение. Методы электрического взрыва проволок, фольги и др. методы взрывного испарения в настоящее время быстро развиваются. Они основаны 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. 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 [35]. Для подвода необходимого количества энергии используются мощный импульс электрического тока, дуговой разряд или импульс лазерного излучения [35]. 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/мм² [22,35].

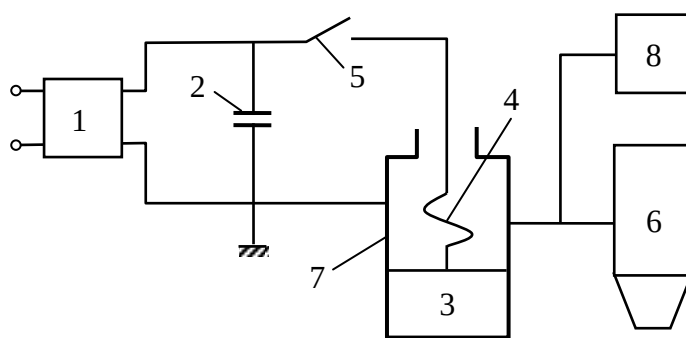


Рисунок 4.8 Схема получения порошка из проволоки взрывным испарением: 1 — высоковольтный источник питания; 2 — ёмкостной накопитель энергии; 3 — механизм подачи проволоки; 4 — взрываемый отрезок проволоки; 5 — коммутатор; 6 — накопитель; 7 — камера; 8 — система газового снабжения

Схема установки для получения порошка из проволоки взрывным испарением приведена на рис. 4.8. Работа установки происходит следующим образом: от высоковольтного

источника питания 1 заряжается ёмкостной накопитель энергии 2. Механизм подачи проволоки 3 обеспечивает автоматическую установку взрываемого отрезка проволоки 4 между двумя электродами. Как только отрезок проволоки займет заданное положение, включается коммутатор 5, происходит разряд накопителя на этот отрезок проволоки, и он взрывается. Образовавшийся порошок собирается в накопителе 6, пассивируется и поступает на дальнейшую переработку. Объем камеры 7 вакуумируется, а затем заполняется газовой атмосферой. Эти функции выполняет система газового снабжения 8.

В качестве газовой атмосферы используются инертные газы, преимущественно аргон. В некоторых случаях предпочтительнее применение водорода, азота или смеси газов, например, аргон + кислород. В зависимости от рода газа, окружающего разрушаемую проволоку, можно получать порошки металлов, сплавов, порошки химических соединений или порошки композиционных составов. При этом композиционными являются отдельные частицы.

Дисперсность порошка, структура частиц и другие свойства определяются параметрами разрядного контура, материалом и геометрическими размерами проволоки (фольги) и характеристиками газовой среды, в которой производится взрыв. Наиболее часто управление размером и структурой частиц происходит за счет изменения плотности и скорости подводимой энергии [22].

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 [22,35]. Имеются также данные по получению подобным методом из обычных керамических порошков нанопорошков Al_2O_3 и TiO_2 [36]. 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 [22].

Метод электрического взрыва проволочек достаточно хорошо теоретически исследован [37]. При электрическом взрыве нагрев вещества осуществляется импульсом тока. В зависимости от плотности энергии состояние продуктов взрыва может варьироваться от жидкого до плазменного [38], и соответствующим образом будут изменяться механизм образования частиц, их размер и свойства [39]. Режим быстрого взрыва создает условия для однородного нагрева и предпосылки для формирования монодисперсных наноразмерных порошков [39]. Так как взрыв, разлет и конденсация вещества происходят в окружающей среде, как правило, в газе, то на получение порошков также оказывают влияние характеристики окружающей среды (электрическая и массовая плотности, химическая активность).

Отличительными характеристиками электрического взрыва как метода нагрева является высокая скорость передачи энергии веществу, особенно в стадии собственно взрыва, когда металлу сообщается теплота испарения, а также высокие скорости разлета и конденсации паров.

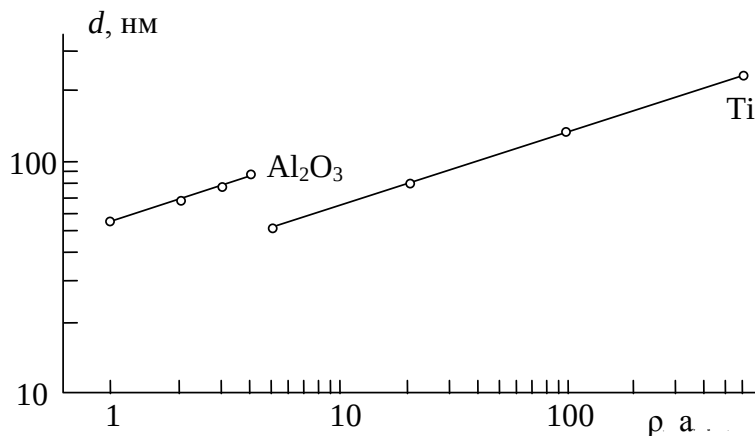


Рисунок 4.9 Зависимость размера частиц от давления газа: Ti — размер частиц в максимуме распределения титанового порошка (аргон), Al_2O_3 — средне-поверхностный размер частиц порошка оксида алюминия (аргон +12% кислорода)

В работе Г. П. Глазунова с соавторами [40] исследовалось получение порошков при электрическом взрыве в газе при повышенном давлении $p = 1 - 600$ атм. Показано, что с увеличением давления инертного газа средний размер частиц растет, а распределение частиц по размерам становится шире. Данные для титанового порошка из этой работы приведены на рис. 4.9. Аналогичная зависимость наблюдается и по данным М. И. Лернера для оксида алюминия (см. рис. 4.9).

В результате проведенных для различных материалов и газов исследований (см. крестики на рис. 4.9) была установлена необходимость проведения электрического взрыва при пониженном давлении. Только в этом случае возможно получение ультрадисперсных порошков с размером частиц несколько десятков нанометров.

Исследования показали, что перспективным для получения чистых металлических порошков является использование азота при пониженных давлениях. По сравнению с благородными газами азот обладает более высокой электрической проводимостью и имеет низкую плотность. Даже алюминиевый порошок не содержит (или содержит следовые количества) нитридов, хотя алюминий является металлом, легко образующим нитриды.

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 [41,42].

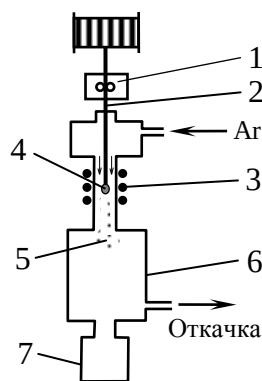


Рисунок 4.10 Схема установки для получения нанопорошков испарением в потоке инертного газа: 1 — механизм подачи проволоки; 2 — проволока; 3 — индуктор; 4 — капля расплава; 5 — пары металла; 6 — фильтровое устройство; 7 — контейнер для порошка

Схема установки для получения нанопорошков испарением в потоке инертного газа показана на рис. 4.10. 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. Рассматриваемым методом получают, в частности, нанопорошки Mn и Sb. [42,43,44]. Последний порошок вследствие большой скорости заковки в струе газа был аморфным. Имеется вариант рассматриваемого метода, называемый методом криогенного плавления [45]. Он заключается в том, что плавление проволоки проводят в жидкости с очень низкой температурой, например в жидком азоте.

Метод распыления струи расплава жидкостью (вода, спирт, ацетон и др.) или газом (азот, аргон и др.). Размер получаемых частиц ~ 100 нм. Вместе с тем, получаемые порошки с размером частиц 0,5–10 мкм имеют нанокристаллическую (а в ряде случаев и аморфную) структуру [35] и, следовательно, могут также быть отнесены к наноматериалам, а технология их получения — к нанотехнологиям.

Для получения частиц с размером 1–10 нм используют двойное распыление, в котором расплав сначала насыщают под высоким давлением растворимым газом, а затем разбрызгивают его и диспергируют нерастворимым газом. Быстрое охлаждение капель приводит к взрывообразному выделению растворенного газа и их разрушению на более мелкие частицы [19].

Используемые в настоящее время методы распыления струи расплава можно разделить на несколько основных групп.

Наиболее просты и производительны *методы распыления струи расплава потоком инертного газа или жидкости*. Известны схемы (рис. 4.11) с соосным и перпендикулярным потоком распыляющей среды (газа или жидкости) относительно струи расплава.

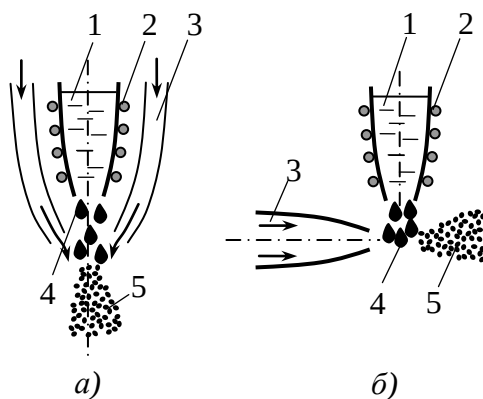


Рисунок 4.11 Схемы получения нанопорошков методом распыления расплава потоком инертного газа: *а* — соосным потоком инертного газа; *б* — перпендикулярным потоком; 1 — расплав; 2 — нагреватель; 3 — инертный газ; 4 — капля расплава; 5 — диспергированный материал

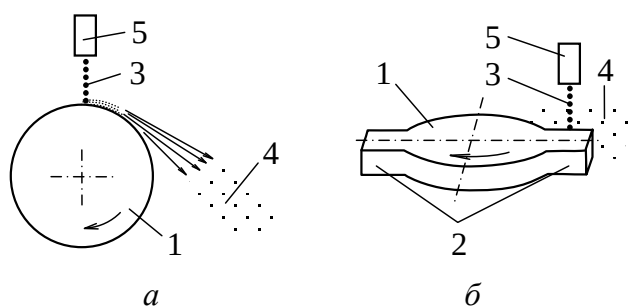


Рисунок 4.12 Схемы получения нанопорошков распылением струи расплава на охлаждаемый барабан: *а* — контактное охлаждение при помощи водоохлаждаемого диска или барабана; *б* — ударное распыление расплава; 1 — охлаждаемый барабан или диск; 2 — лопатки; 3 — капли расплава; 4 — частицы порошка; 5 — тигель

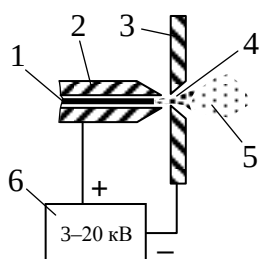


Рисунок 4.13 Принципиальная схема процесса электрогидродинамического распыления расплава: 1 — расплав; 2 — сопло; 3 — кольцевой электрод; 4 — капли; 5 — порошок; 6 — высоковольтный блок

Контактное охлаждение при помощи водоохлаждаемого диска или барабана. Этот метод основан на подаче расплавленного материала на быстро вращающийся водоохлаждаемый диск или барабан (рис. 4.12, *а*), которые изготовлены из материалов с высокой теплопроводностью [35]. 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 обеспе-

чиваться получение фольги, полосы или проволоки толщиной порядка 10–50 мкм с аморфной или нанокристаллической структурой. Получаемый порошок отличается хлопьевидной формой частиц [35]. 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.

Ударное распыление расплава. При этом методе (рис. 4.12, б) струя или капли расплава механически разбиваются на мелкие частицы при соударении с интенсивно охлаждаемыми, быстро вращающимися металлическими лопатками [35]. Обеспечивается скорость охлаждения до 10^7 К/с. Частички порошка имеют неправильную форму и для получения при последующем формовании качественных изделий с однородной структурой необходимо дополнительно подвергать порошок механическому измельчению.

Электрогидродинамическое распыление расплава. В этом методе (рис. 4.13) 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 [35]. Недостатком этого метода является очень низкая производительность (2 г/ч с одного сопла).

Механическое размельчение. Одним из наиболее распространенных способов получения нанопорошков до настоящего времени остается *тонкое механическое размельчение* (рис. 4.14).

Для того чтобы стало возможным размельчение материала до наноразмерных частиц, материал предварительно должен быть измельчен на стандартном технологическом оборудовании: щековых и молотковых дробилках (если размер частиц более 1 мм), затем на размольном оборудовании с жерновами (до размера частиц порядка 0,1 мм). Лишь после этого может осуществляться тонкое и ультратонкое измельчение порошков посредством различных мельниц.

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 для ультратонкого помола используются в основном планетарные, шаровые и вибрационные мельницы. Средний размер частиц получаемых порошков может составлять от 5 до 200 нм [23].

Механическое измельчение материалов связано с большими затратами энергии. На него приходится до 20% всех затрат энергии в мире. Осуществление механической дезинтеграции материала на наноразмерном уровне требует еще более высокого уровня энергетических затрат. В этом заключается существенный недостаток методов механического измельчения.

Высокоэнергетическое механическое измельчение осуществляется в дезинтеграторах, аттриторах и симойлерах, а также в других диспергирующих установках за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий. В результате размер получаемых частиц составляет от 1–3 нм (для оксидов металлов) до 10–50 нм (для чистых металлов).

В последние годы сравнительно широкое распространение получило использование аттрикторов и симолойеров — высокоэнергетических измельчительных аппаратов с неподвижным корпусом-барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане [46]. Аттрикторы имеют вертикальное расположение барабана, а симолойеры — горизонтальное. В этом случае измельчение размалываемого материала идет главным образом за счет истирания, а не удара. Однако данный метод имеет существенный недостаток — загрязнение порошка вследствие износа рабочих частей оборудования.

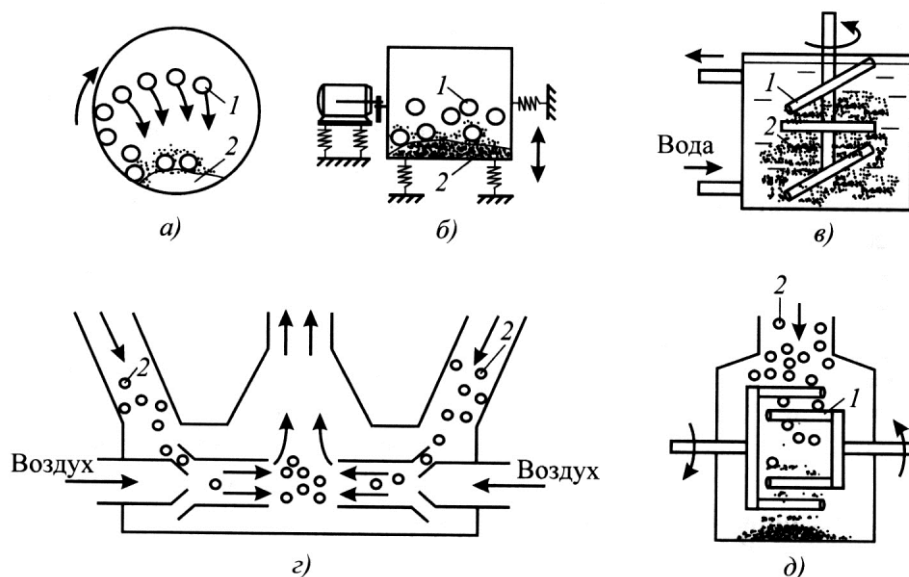


Рисунок 4.14 Схемы мельниц для тонкого механического измельчения сырья: *а* — вращающаяся шаровая мельница, размалывающая продукт падающими шарами; *б* — вибромельница, размалывающая продукт пульсирующими шарами; *в* — аттриктор, истирающий продукт вращающимися пальцами; *г* — струйная мельница, измельчающая продукт «во встречных пучках»; *д* — дезинтегратор, измельчающий продукт вращающимися навстречу друг другу пальцами; 1 — мелющие шары или пальцы; 2 — сырье

Кинетика диспергирования может быть описана выражением, полученным на основе

анализа данных об энергозатратах на измельчение двух частиц [32]:

$$S = S_m - (S_m - S_0)\exp(-k_0W), \quad (4.4)$$

где S , S_m , S_0 — соответственно текущая, максимальная и начальная удельная поверхность измельчаемого порошка, k_0 — константа скорости измельчения, W — энергия, сообщаемая единице объема разрушаемого тела (работа разрушения), пропорциональная затраченному времени.

Размер частиц получаемого порошка при механическом измельчении сильно зависит от свойств измельчаемого материала. Для каждого материала при заданной технологии помола или дезинтеграции существует некоторый предел измельчения, отвечающих достижению равновесия между процессом разрушения и агломерации частиц. В существующих в настоящее время технологиях указанное состояние равновесия достигается после длительного помола, в ряде случаев достигающего десятков часов.

Дезинтеграторные методы получения нанопорошков — одни из наиболее перспективных. Однако, наблюдаемые при реализации этого метода механохимические явления, явления агрегации частиц и др. крайне осложняют описание процессов диспергирования и делают его неоднозначным для прогнозирования.

Процессы, происходящие при помоле, не являются чисто механическими, поскольку они сопровождаются электромеханическими явлениями, атомным перемешиванием, химическими реакциями внутри отдельных частичек, механоактивацией (модификацией свойств поверхности). На практике все более широкое применение получает механохимический синтез[32], в процессе которого высокоэнергетическое диспергирование сопровождается образованием сплавов и химических соединений. Методом механомеханического синтеза уже получены ультрадисперсные порошки многих тугоплавких сплавов (TiN, TiC, TiB₂, ZrN, NbC и др.) и композиционных составов типа Al₂O₃ + Fe (Ni, Cr). Также зафиксировано образование пересыщенных твердых растворов в системе Fe–Cu, Fe–Ni, Fe–Ti, Fe–Al и др.

При *методе противоточного размола в псевдооживленном слое* [22] измельчение частиц порошка происходит за счет столкновения друг с другом. 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 [47].

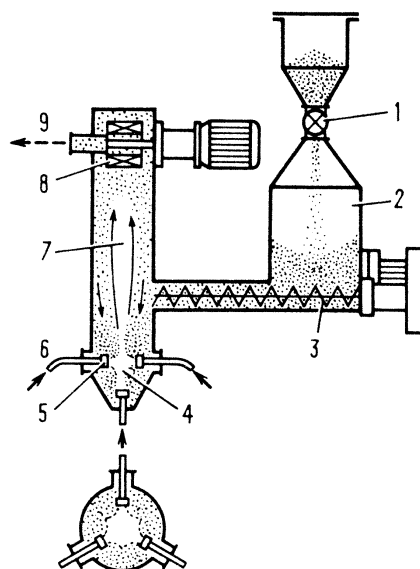


Рисунок 4.15 Схема установки для противоточного размола в псевдооживленном слое: 1 — питающее устройство, 2 — бункер с исходными частицами вещества, 3 — система подачи частиц в камеру размола, 4 — псевдооживленный слой, 5 — сопла подачи газа, 6 — трубопровод подачи газа высокого давления, 7 — камера для размола, 8 — сепаратор, 9 — выходной коллектор газа с мелкими частицами

Принципиальная схема процесса показана на рис. 4.15. 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 псевдооживленный 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 меньшего 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 нанокристаллические порошки. Основной недостаток — сложность и высокая стоимость технологического оборудования в случае получения порошков с наноразмерными частицами.

5. Объемные наноматериалы

5.1. Методы получения объемных наноматериалов

Существует несколько принципиально различных подходов к созданию объемных наноструктурных материалов (НМ):

- компактирование порошков;
- интенсивная пластическая деформация объемных образцов;
- контролируемая кристаллизация аморфных сплавов;
- выращивание на подложке из паровой или жидкой фазы и др. — стереолитография.

5.1.1. Компактирование нанопорошков

Наиболее распространенным способом получения объемного наноструктурного материала является компактирование (рис. 5.1 [48]), т.е. прессование и (или) спекание под давлением. Разнообразие методов, используемых для компактирования порошков, очень велико. Выбор того или иного метода в значительной степени обусловлен свойствами материала, который необходимо получить (твердость, прочность, коррозионная стойкость, наличие и размер пор и т.д.), а также свойствами используемого порошка (средний размер и форма частиц, содержание примесей и т.д.) [49].

Для **прессования нанопорошков** используют статическое, динамическое или взрывное давление. Прессование может быть односторонним или всесторонним. Кроме того, компактирование может осуществляться методом прокатки и экструзии.

Наиболее широко распространено одностороннее (одноосное) прессование (рис. 5.1, а): статическое (в пресс-формах, штамповка), динамическое (магнитно-импульсное, взрывное) и вибрационное (ультразвуковое) прессование.

Качество материала, получаемого методами статического прессования, — невысокое. К числу наиболее существенных недостатков следует отнести остаточные поры (пустоты) в материале, обуславливающие снижение плотности получаемого материала. Непостоянство физико-механических свойств частиц порошка в случае статического прессования также вызывает неоднородность материала.

Метод магнитно-импульсного прессования позволяет повысить плотность компактов по сравнению со статическим прессованием. Ультразвуковое компактирование позволяет повысить равномерность плотности прессовок.

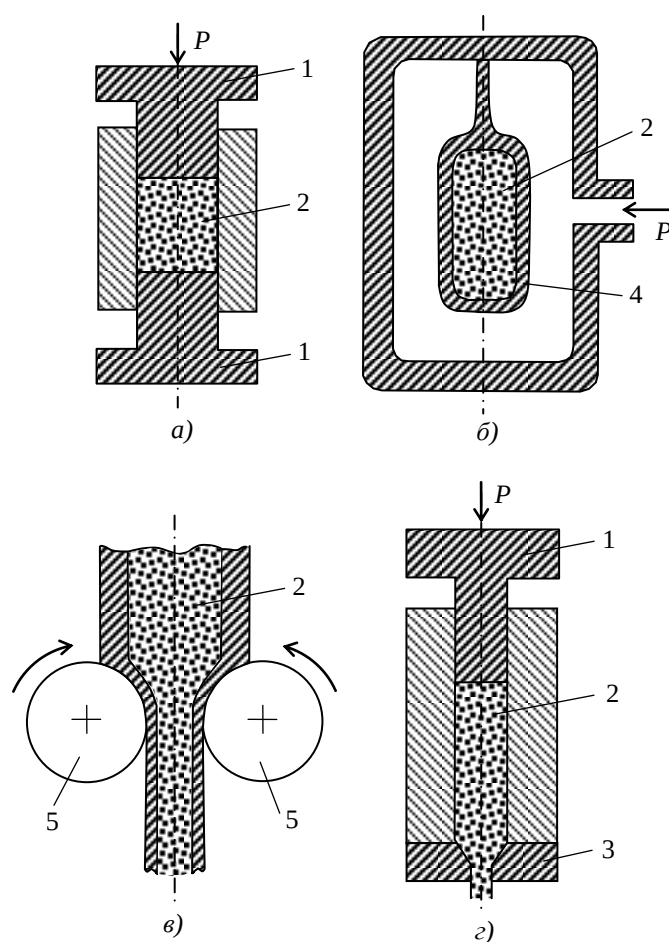


Рисунок 5.1 Схемы процессов компактирования нанопорошков: *а* — одностороннее сжатие; *б* — всестороннее сжатие; *в* — прокатка; *г* — экструзия; 1 — пунсон; 2 — порошок; 3 — фильера; 4 — эластичная оболочка; 5 — вал прокатного стана

Практической реализацией *метода магнитно-импульсного прессования* (МИП) является технология, разработанная Институтом Электрофизики УО РАН.

Принцип данного метода состоит в электромеханическом преобразовании энергии первичного емкостного накопителя в кинетическую энергию пресс-инструмента, совершающего работу по сжатию порошка. Метод характеризуется мягкими импульсными волнами сжатия в порошках с амплитудой до 2 ГПа (при многократном использовании пресс-инструмента) и длительностью в диапазоне 10–500 мкс. Метод позволяет генерировать и более высокие импульсные давления, порядка 10 ГПа, но при однократном использовании пресс-инструмента.

Мягкие импульсные волны сжатия оказываются весьма эффективным инструментом для уплотнения порошков с размерами частиц < 100 нм. При импульсном сжатии нанопорошков удачно сочетаются одновременные действия следующих существенных факторов.

— Высокое импульсное давление способствует силовому уплотнению наночастиц.

- Влияние большого механического импульса частиц выражается в значительном снижении роли потенциального межчастичного взаимодействия, препятствующего взаимному перемещению наночастиц, что можно рассматривать как повышение подвижности частиц, а на макроуровне — как снижение внутреннего трения. Это позволяет получать прессовки из нанопорошков с более высокой плотностью. Причем роль данного эффекта усиливается при уменьшении среднего размера частиц в порошке.
- Благодаря адиабатичности процесса, мягкое импульсное прессование характеризуется значительным импульсным нагревом сжимаемого порошка, что улучшает его прессуемость и способно стимулировать структурно-фазовые превращения.
- За счет быстротечности импульсного прессования в ряде случаев удастся сохранять метастабильные структурно-фазовые состояния порошков, предпочтительные для формируемого объемного наноматериала.

Принципиальное отличие данной технологии прессования состоит в возможности компактирования наноразмерных порошков. Импульсное прессование нанопорошков может производиться при температурах до 500°C в условиях вакуума после термической дегазации, обеспечивающей удаление адсорбированных веществ с поверхности частиц.

В имеющихся установках МИП двух типов реализовано прессование с использованием плоских и радиально сходящихся волн сжатия.

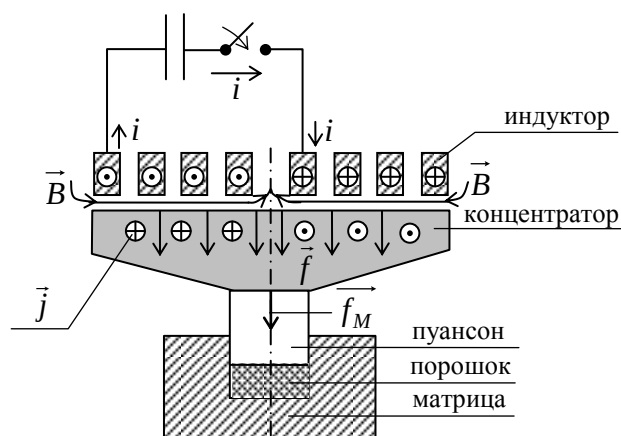


Рисунок 5.2 Принцип действия плоского (одноосного) МИ пресса

Принцип действия плоского (одноосного) МИ пресса поясняется рис. 5.2. Одноосный пресс содержит плоский спиральный индуктор и расположенный рядом механический концентратор (массивная проводящая плита), отделяемый от индуктора тонким изолирующим зазором. Индуктор и концентратор вместе представляют осесимметричную индукторную систему. При пропускании разрядного тока i накопителя через индуктор в зазоре

между ним и концентратором создается импульсное магнитное поле B , индуцирующее ток плотностью j в проводящей поверхности концентратора. Результирующая импульсная сила f_M , выталкивающая концентратор из области магнитного поля, представляется результатом взаимодействия индуцированного тока j и магнитного поля. Концентратор, аккумулируя механический импульс, приводит в движение пуансон, сжимающий порошок в матрице.

Характеристики одноосного магнитно-импульсного пресса приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1 Характеристики одноосного и радиального магнитно-импульсного прессов

Характеристики	Одноосный магнитно-импульсный пресс	Радиальный магнитно-импульсный пресс
Амплитуда импульса	до 900 кН	до 2 ГПа
Длительность импульса	200–500 мкс	10–50 мкс
Энергоемкость первичного накопителя	30 кДж	135 кДж
Ток в разрядном контуре	до 50 кА	до 2 МА
Амплитуда рабочего магнитного поля	до 15 Тл	до 50 Тл
Диаметр прессовок из нанопорошков	до 40 мм	до 20 мм
Длина прессовок	< диаметра	до 250 мм
Дегазация перед прессованием	при температуре до 600°C, при степени вакуума до 1 Па	

Основные узлы установки: генератор импульсных токов; рама пресса с индукторной системой; блок дегазации; пресс-инструмент; датчики для измерения тока в индукторе, давления прессования и перемещения пресс-инструмента.

Для прессования длинномерных заготовок из нанопорошков в форме труб и стержней отработана техника магнитно-импульсного сжатия тонкостенных медных трубчатых оболочек. Такая оболочка выполняет функцию радиально сходящегося цилиндрического пуансона. Используется принцип радиального сжатия оболочки под действием давления магнитного поля, генерируемого протекающим вдоль трубы большим импульсным током (схема Z-пинча).

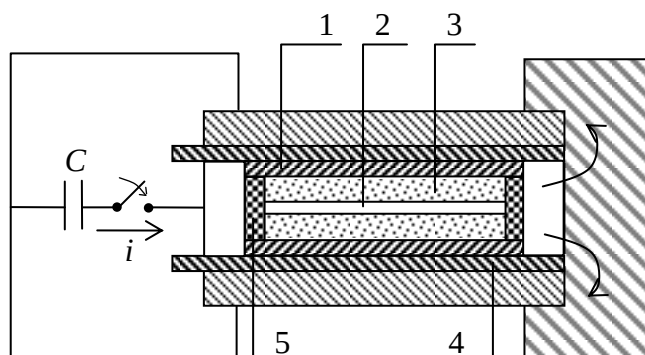


Рисунок 5.3 Принцип действия радиального магнитно-импульсного пресса

Схема прессования порошковых трубчатых заготовок представлена на рис. 5.3. Перед прессованием порошок 3 укладывается в трубчатую полость между медной трубой 1 и стержнем 2 из твердого материала, выполняющего функцию формирования канала. После дегазации порошка внутри специального бокса осуществляется газоплотное in-situ капсулирование пресс-формы с помощью прокладок 4 и 5. Это позволяет манипулировать с пресс-формой на воздухе, не опасаясь вторичного проникновения в прессуемый порошок адсорбируемых веществ. Подготовленная пресс-форма подключается к генератору импульсных токов с емкостным накопителем энергии *С*. В ходе прессования большой импульсный ток протекает вдоль медной оболочки и возвращается к генератору по осесимметричной массивной внешней металлической трубе.

Характеристики радиального магнитно-импульсного пресса приведены в табл. 5.1.

Интересным методом компактирования нанопорошков является *метод взрывного прессования*. Примером практической реализации данного метода компактирования является разработанная в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН экспериментальная установка для ударно-волнового синтеза кубических нитрида кремния и карбонитрида бора [50].

В установке была использована плоская ампула сохранения, элементы которой были изготовлены из меди или нержавеющей стали. Ударное нагружение осуществлялось ударом пластин из дюралюминия толщиной 5 или 8 мм, ускоренными при помощи взрыва до 5,3 и 3,4 км/с соответственно (рис. 5.4). После нагружения ампула сохранения вскрывалась, сохранённый продукт отмывался в азотной кислоте для удаления меди и остатков ампулы, промывался водой и высушивался.

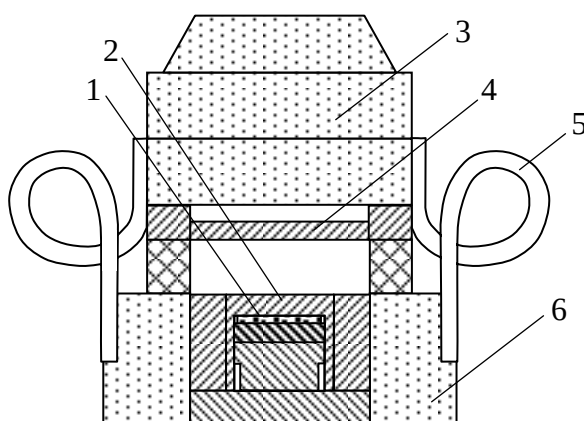


Рисунок 5.4 Схема установки для ударно-волнового синтеза кубических нитрида кремния и карбонитрида бора: 1 — образец; 2 — ампула сохранения; 3 — основной заряд ВВ: литой ТГ 50/50; 4 — ударник; 5 — отрезки детонирующего шнура; 6 — «поддерживающий» заряд

В случае нитрида кремния исходные образцы изготавливались предварительным прессованием порошка β – Si_3N_4 или его смеси с медным порошком. Объёмная доля меди изменялась от 0 до 80%. Образец толщиной 2÷3 мм размещался в ампуле сохранения.

Измерения давления показывают, что в верхней крышке ампулы давление составляет 52–53 ГПа, что соответствует скорости ударника 3,4 км/с. При этом давление под образцом не превышает 35–36 ГПа. Это означает, что при давлении около 36 ГПа происходит ударно–индуцированный фазовый переход β –фазы в кубический нитрид кремния.

Исследования полученных образцов с помощью просвечивающего электронного микроскопа выявило формирование наноструктуры (рис. 5.5), содержащей как кристаллические, так и аморфные области. Кроме того, в образцах образовались трещины.

Таким образом, эффективность использования взрывных методов компактирования нанопорошков пока остается невысокой. Полученный наноструктурный материал имеет высокую неоднородность, склонен к образованию трещин, а также значительные остаточные внутренние напряжения, обуславливающие рост зерен материала с течением времени.

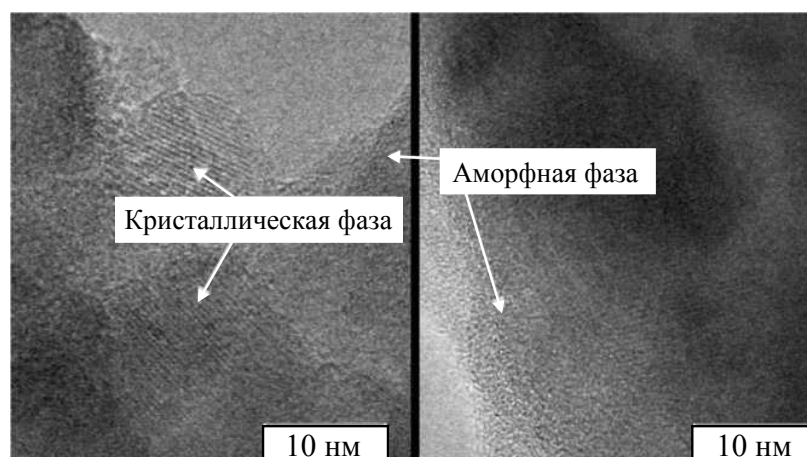


Рисунок 5.5 Наноструктура продукта

Для получения высокоплотных однородных материалов используется *всестороннее (изостатическое) прессование* (рис. 5.1, б): гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое (в специальных пресс-формах под высоким давлением).

В частности, методами горячего изостатического прессования и высокотемпературной газовой экструзии получены компакты из нанопорошков Ni, Fe и WC-Co с повышенными прочностными свойствами [49].

С уменьшением размера частиц давление прессования, необходимое для достижения заданной плотности компактов, увеличивается. При размере зерна меньше некоторого критического частицы становятся бездислокационными, соответственно, значительно воз-

растает давление, необходимое для их деформирования. Например, диаметр бездислокационных частиц железа и никеля равен, соответственно, 23 и 140 нм [49].

Применение квазигидростатического прессования позволяет повысить плотность прессовок по сравнению с одноосным прессованием. С увеличением давления квазигидростатического прессования от 1 до 10 ГПа относительная плотность компактов железа возрастает за счет снижения пористости примерно в 1,5 раза. Для никелевых порошков при давлении прессования 1 ГПа применение квазигидростатического прессования позволяет повысить плотность прессовок примерно в 1,2 раза.

Наиболее перспективным способом получения объемных наноматериалов является **спекание нанопорошков под давлением**. Для получения металлических наноматериалов предварительно прессуют заготовку с низкой плотностью (30–40%), затем ее нагревают до температуры восстановления оксидов с выдержкой до полного их восстановления и прикладывают давление прессования, необходимое для достижения плотности, близкой к теоретической [49].

Наиболее простой способ — *спекание при одноосном приложении давления*. Например, с увеличением давления прессования нанопорошков железа до 400 МПа температура спекания, при которой отсутствует пористость, уменьшается от 700 до 350°C, размер зерна спеченных компактов при этом уменьшается от 1,2 мкм до 80 нм, т.е. больше, чем на порядок. 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.

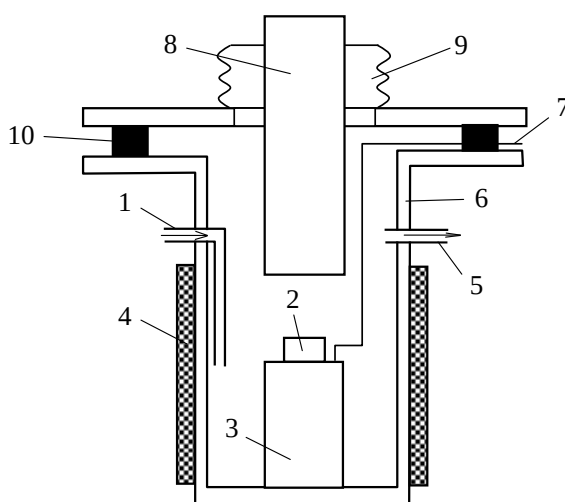


Рисунок 5.6 Схема установки для спекания нанопорошков под давлением: 1 — вход инертного или реакционного газа, 2 — формовка, 3 — наковальня, 4 — нагревательный элемент, 5 — вывод газа, 6 — рабочая камера, 7 — термопара, 8 — пуансон, 9 — сильфон, 10 — герметизирующая прокладка

Таблица 5.2 Сравнение методов спекания под давлением

Процесс	Величина давления, ГПа	Продолжительности приложения давления, сек	Направленность приложенного давления
Горячее прессование	0,01–0,03	10^3 – 10^4	одноосное
ГИП	0,1–0,3	10^3 – 10^4	изостатическое
Горячая экструзия	0,1–1,0	10^2 – 10^4	сложное
БВК	0,1–1,0	10 – 10^2	изостатическое
Взрыв	10–100	$\sim 10^{-6}$	сложное

В табл. 5.2 приведено сравнение различных методов спекания под давлением.

Наиболее распространенным из методов спекания под давлением является *метод горячего изостатического прессования* (ГИП). В результате использования этого метода удается получать беспористые микроструктуры при минимальных температурах с минимальными добавками активаторов спекания. В современных установках могут быть достигнуты давления до 300 МПа и температуры до 2000°C.

Перспективным является *метод газовой экструзии* (ГЭ), заключающийся в получении прессовки гидростатическим методом при комнатной температуре, предварительной ее термической обработке в среде водорода при низкой температуре и экструдировании при повышенной температуре, позволяет компактировать порошки при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших давлениях.

Методы горячего изостатического прессования и газовой экструзии позволяют получить массивные равноплотные компакты с гомогенной зеренной структурой. При использовании метода ГИП следует учитывать, что высокая удельная поверхность нанопорошков приводит к их высокой газовой насыщенности. Поэтому перед компактированием порошки необходимо дегазировать.

В последние годы развитие получили методы плазмоактивированного спекания под давлением.

Высокоэффективным методом спекания под давлением является *быстрое всестороннее компактирование* (БВК) — процесс квазиизостатической консолидации, используемый для уплотнения порошков. Метод предполагает использование ковочного пресса и закрытой пресс-формы для приложения давления к предварительно нагретой конструкции, называемой жидкой матрицей.

С уменьшением размера частиц температура спекания порошков значительно уменьшается. Спекание нанопорошков без давления при сравнительно низких температурах не позволяет получить материал с малым размером зерна без пор. При высоких же температурах плотность образцов возрастает, но увеличивается размер зерна. Проблему в какой-то мере позволяет решить микроволновой нагрев с высокой скоростью, что позволяет уве-

личить усадку при спекании порошков, например на основе оксида алюминия, и снизить размер зерна спеченных компактов из диоксида титана.

Перспективным является метод контролируемого спекания, позволяющий получить наноструктуру при отсутствии пор. В случае контролируемого изотермического спекания отсутствие пористости прессовок из оксида иттрия достигается при росте зерна до 400 нм. Контролируемое двухступенчатое спекание с перегревом до 1250–1310°C и последующим спеканием при 1150°C позволяет достичь размера зерна около 100 нм при отсутствии пористости в этих прессовках.

Методы компактирования под давлением просты в использовании и универсальны, однако имеют существенные недостатки:

- остаточная пористость, понижающая механические свойства (модуль Юнга, предел текучести и др.);
- остаточные напряжения, приводящие к постепенному росту зерен материала;
- при использовании нагрева — слияние зерен материала до размеров в сотни нанометров и даже микроны.

5.1.2. Методы интенсивной пластической деформации

Упрочняющее действие сильной пластической деформации (особенно в холодном состоянии) известно много веков. Ее применяли для упрочнения холодного оружия, орудий труда, ответственных деталей машин.

Перспективным представляется компактирование методами интенсивной деформации. Компактирование порошков меди со средним размером частиц 28 нм, полученных механическим размолотом в шаровой мельнице, кручением под высоким давлением позволили получить образцы диаметром 20 мм и толщиной 0,5 мм, имеющие размер зерна 75 нм при пористости 2% [49].

Метод интенсивной пластической деформации (ИПД) (рис. 5.7), заключающийся в обжатии с большими степенями деформации (относительная деформация 5...7) при относительно низких температурах (ниже 0,3–0,4 $T_{пл}$, где $T_{пл}$ — температура плавления материала) в условиях высоких приложенных давлений, позволяет получать объемные беспористые нанокристаллические металлы и сплавы [51].

Обычные методы деформации — прокатка, волочение, прессование и др. — в конечном счете приводят к уменьшению поперечного сечения заготовки и не позволяют достигать больших степеней измельчения зерна.

Нетрадиционные методы — кручение под гидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, знакопеременный изгиб — позволяют деформировать заготовку

без изменения сечения и формы и достигать необходимых высоких степеней деформации и измельчения зерна.

К настоящему времени нано- и субмикроструктурная структура в ходе ИПД получена в алюминии, железе, магнии, вольфраме, никеле, титане и их сплавах. Такая структура приводит к изменению физических и механических свойств (значительное повышение прочности при сохранении пластичности, повышение износостойкости, проявление высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности)[52].

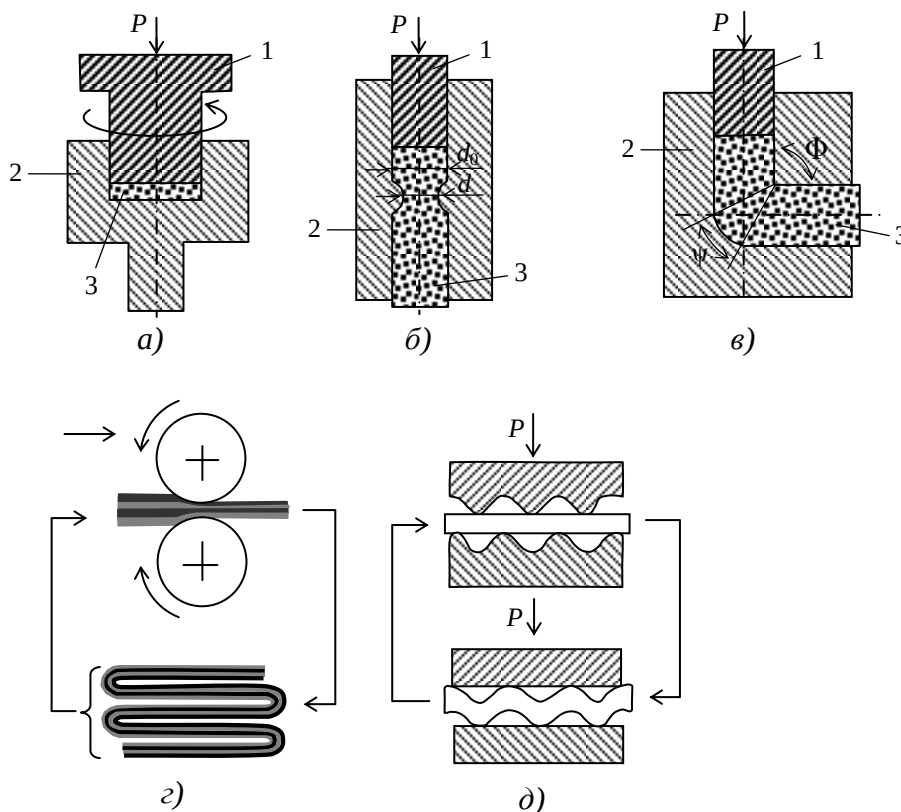


Рисунок 5.7 Схемы интенсивной пластической деформации: *а* — кручение под давлением; *б* — экструзия через фильеру; *в* — РКУ-прессование; *г* — многократная прокатка; *д* — многократное гофрирование-распрямление

В настоящее время для формирования однородной нанокристаллической структуры используют следующие методы:

- кручение под одноосным сжатием;
- экструзия через фильеру;
- всесторонняя ковка;
- равноканальное угловое (РКУ) прессование;
- многократная прокатка;
- многократное гофрирование-распрямление и др.

Наиболее эффективным является РКУ-прессование. За 7...10 проходов чистые металлы приобретают нанокристаллическую структуру с размером зерен 200–300 нм, а сплавы — с размером менее 100 нм.

Деформация кручением под высоким давлением. Образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением P в несколько ГПа. Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Геометрическая форма образцов такова, что основной объем материала деформируется в условиях квазигидростатического сжатия под действием приложенного давления и давления со стороны внешних слоев образца. В результате деформируемый образец, несмотря на большие степени деформации, не разрушается.

Для расчета степени деформации при реализации схемы кручения под высоким давлением применяются различные соотношения. Для расчета истинной логарифмической степени деформации ε использовали формулу

$$\varepsilon = \ln(\theta r/l), \quad (5.1)$$

где θ — угол вращения в радианах, r и l — радиус и толщина диска соответственно.

Согласно этому соотношению, при кручении под давлением логарифмическая степень деформации по периметру типичных образцов диаметром 20 мм и толщиной 1 мм составляет 6, а по периметру образцов диаметром 10 мм и толщиной 0,2 мм — 7. В то же время в центре этих образцов она равна нулю. Между тем, как показывают результаты многочисленных исследований, в ходе реализации данной схемы ИПД в центральной части образцов после нескольких оборотов структура также измельчается и обычно однородна по радиусу образцов. Это подтверждается и результатами обнаружения близких значений микротвердости в различных точках, как в центре, так и на периферии деформированных образцов.

Большие степени деформации образцов при кручении под высоким давлением достигаются путем сдвиговой деформации в результате изменения угла поворота нижнего бойка. В связи с этим при расчете степени деформации в данном методе часто также используют формулу

$$\gamma = 2pRN/l, \quad (5.2)$$

применяемую в случае обычного деформирования кручением для расчета степени сдвиговой деформации на расстоянии R от оси образца в форме диска. Здесь N — число оборотов, l — толщина образца. Для сопоставления степени сдвиговой деформации при кручении со степенью деформации при других схемах деформирования первую обычно преобразовывают в так называемую эквивалентную деформацию.

Согласно критерию Мизеса

$$\varepsilon_{\text{эжв}} = \gamma\sqrt{3}. \quad (5.3)$$

Величины деформации, рассчитанные с помощью указанных выше уравнений, лишь примерно равны реальным степеням деформации. Более того, формирование наноструктуры при ИПД происходит под действием не только внешних, но и внутренних напряжений. Между тем, между величиной напряжений и истинными деформациями нет жесткой связи. Подтверждением этого является формирование обычно однородной структуры по диаметру образцов, подвергнутых ИПД кручением, хотя в соответствии с выражениями (5.1) и (5.2) в центре образцов не должно происходить существенного измельчения микроструктуры. В связи с этим при исследовании процессов эволюции микроструктуры в ходе ИПД кручением более правильно рассматривать число оборотов, а не величину деформации, рассчитанную с помощью аналитических выражений.

Полученные ИПД кручением образцы имеют форму обычных дисков размером от 10 до 20 мм и толщиной 0,2–0,5 мм. Существенное измельчение структуры наблюдается уже после деформирования на пол-оборота, но для создания однородной наноструктуры требуется, как правило, деформация в несколько оборотов.

Недавние исследования показали также, что ИПД кручением может быть успешно использована не только для измельчения структуры, но и как метод консолидации порошков. Высокие давления, равные нескольким ГПа, при деформации кручением при комнатной температуре могут обеспечивать достаточно высокую плотность, близкую к 100%, в получаемых НК образцах в форме дисков. При этом для получения таких образцов консолидацией ИПД кручением могут использоваться не только обычные порошки, но также и порошки, подвергнутые обработке в шаровой мельнице.

Многократная экструзия через фильеру (рис. 5.7, б) или циклическая экструзия (СЕС-процесс). Этот метод заключается в многократном деформировании металла экструзией (СЕС-cyclic extrusion-compression), или прессованием, через суженое отверстие оснастки, продольное сечение которой имеет форму песочных часов. Метод впервые был применен М. Рихерт с соавторами (Краковский Университет, Польша) для накопления больших пластических деформаций в алюминии при комнатной температуре. Эксперименты показывают, что насыщение напряжений наступает уже через 4–5 циклов экструзии. В образце накапливаются огромные деформации, реализуемые путем чистого сдвига, при этом размеры заготовки не изменяются. Истинная степень накопленной деформации определяется формулой:

$$\varphi = 4n \ln(d_0/d), \quad (5.4)$$

где d_0 и d — диаметры цилиндрической и сужающейся рабочей части матрицы соответ-

ственно, n — число циклов деформации, приложенных к образцу.

При использовании СЕС метода можно накапливать сколь угодно большие деформации благодаря благоприятной схеме нагружения. В настоящее время метод используется главным образом для деформации чистого алюминия. Большой интерес представляют исследования по расширению области применения данного метода, особенно на труднодеформируемые сплавы.

Деформация РКУ-прессованием (рис. 5.7, в). Способ РКУ-прессования, реализующий деформацию массивных образцов простым сдвигом, был разработан В.М. Сегалом с сотрудниками в 70-х годах для того, чтобы подвергать материалы пластическим деформациям без изменения поперечного сечения образцов, что создает возможность их повторного деформирования. В начале 90-х годов в ИПСМ РАН Р.З. Валиевым с соавторами данный способ был развит и впервые применен как метод ИПД для получения структур с СМК и НК размером зерен [51]. В этих экспериментах исходные заготовки с круглым или квадратным поперечным сечением вырезали из прутков длиной от 70 до 100 мм. Диаметр поперечного сечения или его диагональ, как правило, не превышали 20 мм.

При реализации РКУ-прессования заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом 90° . При необходимости в случае труднодеформируемых материалов деформация осуществляется при повышенных температурах.

Поскольку при РКУ-прессовании заготовка продавливается через пересекающиеся каналы несколько раз, то общая степень деформации

$$\varepsilon_N = \varepsilon \cdot N, \quad (5.5)$$

где N — число проходов, ε — деформация за один проход.

В процессе РКУ-прессования для структурообразования важными являются направление и число проходов заготовки через каналы. В различных экспериментальных работах применяли различные маршруты заготовок: ориентация заготовки остается неизменной при каждом проходе (маршрут А); после каждого прохода заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на угол 90° (маршрут В); после каждого прохода заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на угол 180° (маршрут С).

Использование всех трех маршрутов приводит к быстрому росту пределов текучести и прочности обрабатываемого материала, которые уже после нескольких проходов достигают насыщения. Далее наступает установившаяся стадия упрочнения и усилие практически не изменяется.

Исследования наноструктуры материала, полученного в результате интенсивной пластической деформации (методом кручения под давлением, методом равноканального уг-

лового прессования) показали практическую возможность получения структур со средним размером зерна от 100–200 нм (рис. 5.8).

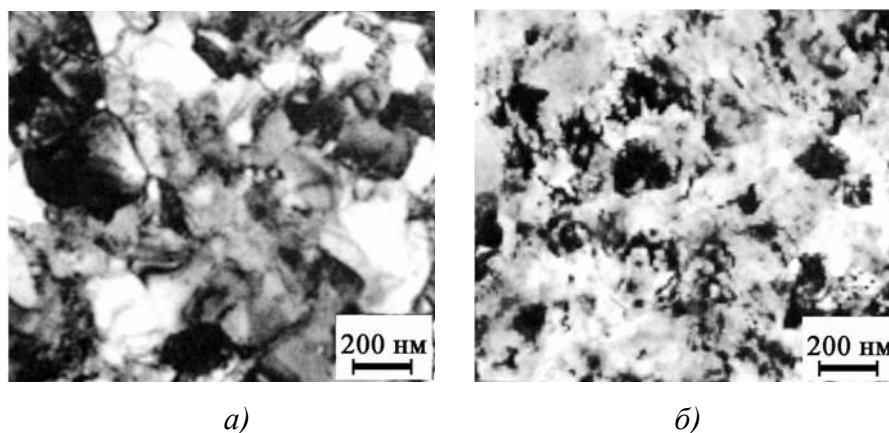


Рисунок 5.8 Наноструктуры меди, полученной разными методами: *а* — методом кручения под высоким давлением, *б* — методом равноканального углового прессования

5.1.3. Контролируемая кристаллизация аморфных сплавов

Перспективным способом получения объемных нанокристаллических материалов является кристаллизация объемных аморфных сплавов (ОАС) [49].

Аморфное состояние твердого тела можно определить как состояние с отсутствием дальнего порядка (отсутствием корреляций между атомами на больших расстояниях) при сохранении ближнего порядка.

Хотя ансамбль хаотически ориентированных микрокристаллов или нанокристаллов не имеет трансляционной симметрии на больших расстояниях, его функция радиального распределения в принципе отличается от аналогичной характеристики аморфного состояния [53]. В частности, нанокристаллы всегда характеризуются трансляционными элементами симметрии.

Критический размер кристалла, при котором он еще сохраняет все присущие данному типу кристалла элементы симметрии, следует считать нижним пределом размера нанокристалла. Например, если кристалл имеет широко распространенную в природе ОЦК или ГЦК решетку, то критический размер (минимальный размер нанокристалла) равен трем координационным сферам. Например, для α -Fe критический размер нанокристалла составляет около 0,5 нм, для Ni — около 0,6 нм и т.д.

Методы получения нанокристаллических материалов можно разделить на три основные группы [32]:

1. Полная кристаллизация закалкой из расплава. В результате формируется материал, как с обычными поликристаллическими структурами, так и с наноструктурами;
2. Неполная кристаллизация из расплава. В результате образуется аморфно-нанокристаллическая структура;
3. Наноструктура формируется в результате термической обработки аморфного материала, предварительно полученного закалкой из расплава.

Таким образом, задача получения наноструктурного материала подразделяется на две: получение, собственно, ОАС и их кристаллизация.

Задача получения ОАС может быть решена при использовании закалки из расплава, обработки в шаровых мельницах с последующим компактированием и интенсивной пластической деформации. Также возможно получение аморфных наноструктурных сплавов методами электролиза (при пропускании постоянного электрического тока) с размером зерна менее 20 нм.

Наиболее эффективным методом закалки из расплава является спиннингование с последующим компактированием. Суть спиннингования заключается в закалке из расплава поливом тонкой струйки жидкого металла на охлаждаемый барабан (диск). Методом спиннингования можно получать бесконечную ленту аморфного металlosплава (металлостекла) с толщиной 20–30 мкм.

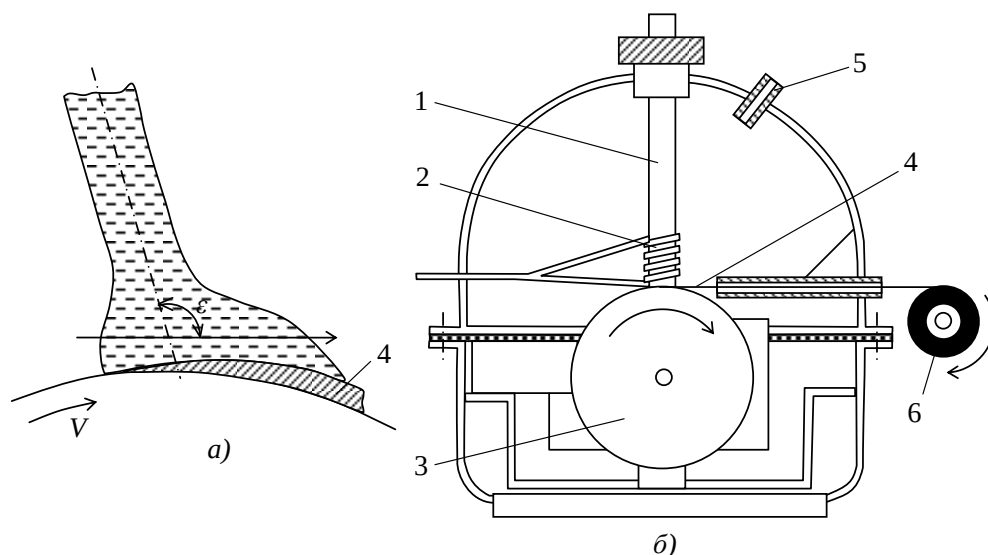


Рисунок 5.9 Получение ленты методом спиннингования расплава: *a* — схема формирования ленты; *б* — установка для спиннингования расплава; 1 — тигель с расплавом; 2 — нагреватель; 3 — диск-кристаллизатор; 4 — получаемая лента; 5 — клапан заправки охлажденного инертного газа; 6 — катушка

При спиннинговании осуществляется верхняя подача расплава на вращающуюся поверхность кристаллизатора (рис. 5.9). Точный расход металла, в условиях высокой скоро-

сти литья и малого сечения заготовок, обеспечивается за счет капиллярного сопротивления потока расплава в узком канале разливочного узла. Течение расплава характеризуется окружной скоростью V диска кристаллизатора и углом ε (рис. 5.9, *a*). Управляя процессами свободного течения расплава в желобе вращающегося кристаллизатора, можно получать заготовки равномерного сечения без дефектов.

Большое значение для аморфизации имеет химический состав сплава. Традиционным способом получения аморфных сплавов является легирование элементами — аморфизаторами, такими как С, Р, В и Zr [49].

Альтернативный путь состоит в выборе базовой эвтектики, образуемой при взаимодействии двух или нескольких фаз — стеклообразователей, легировании этих фаз — стеклообразователей с целью понижения температуры плавления и подавления образования первичных кристаллов при затвердевании сплава.

Наиболее распространенным и изученным способом получения ОАС является закалка из расплава. Толщина обычно получаемой аморфной ленты в этом случае составляет 30 мкм. Изменением химического состава можно изменять склонность к аморфизации и, соответственно, толщину получаемого образца. Максимальные размеры ОАС, достигающие десятков миллиметров, были получены при закалке из расплава стержней из сплавов на основе Zr. Но аморфные сплавы на основе Zr имеют недостаточно высокую прочность, склонны к образованию оксидов, включений и пленок, а также взаимодействуют с материалом тигля. Получение ОАС циркония возможно только при использовании высокочистых исходных компонентов и методов левитационной и дуговой вакуумной плавки [49].

Кристаллизация объемных аморфных сплавов. Целью кристаллизации ОАС является получение наноструктурного объемного материала.

Наиболее распространенный метод кристаллизации ОАС — отжиг предварительно аморфизированного сплава. В процессе отжига происходит рост зерен с размера менее 0,3–0,6 нм (в зависимости от материала) до размера 5–100 нм.

На рис. 5.10 приведены зависимости размера зерен нанокристаллической фазы от температуры термообработки для различных систем сплавов [54]. Минимальный размер зерен достигается в ходе термообработки при температуре, близкой к $0,5T_m$, где T_m — температура плавления сплава [53].

К настоящему времени имеется небольшое число экспериментальных данных по влиянию легирующих элементов на размер зерен нанокристаллической фазы, образующихся при кристаллизации металлических стекол. В частности, что добавки С и Si в аморфных сплавах на основе Fe увеличивают диффузионную подвижность металлоидов и, следовательно, увеличивают скорость роста продуктов первичной кристаллизации. Эти добавки

также могут уменьшить концентрацию зародышей и «таким образом» способствовать образованию структуры с более крупным размером зерна. Введение добавок Cu или Au в стекла на основе Fe приводит к увеличению скорости зарождения кристаллов α -Fe на несколько порядков. Добавление элементов, замедляющих диффузию, таких, как Nb, Zr или Mo, приводит к уменьшению скорости роста кристаллов и способствует повышению дисперсности структуры. Микродобавки Cr, Co, Ni или Pd не оказывают существенного влияния на первичную кристаллизацию металлических стекол на основе Fe.

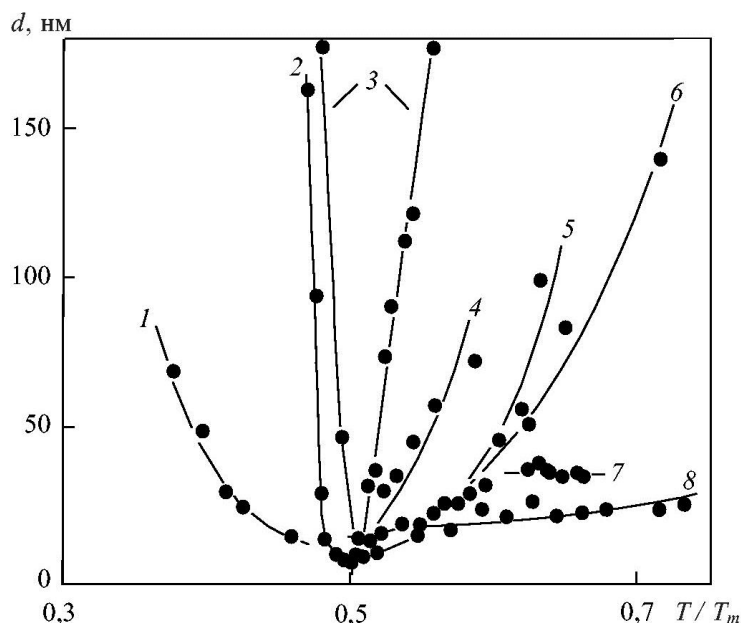


Рисунок 5.10 Зависимость среднего размера нанокристаллов от температуры отжига, нормированной на соответствующую температуру плавления T_m , для процесса кристаллизации различных систем металлических стекол: 1 — Fe-B; 2 — Co-Zr; 3 — Fe-B-Si; 4 — Ni-P; 5 — Si; 6 — Fe-Co-Zr; 7 — Pd-Cu-Si; 8 — Fe-Ni-P-B

Установлено, что на размер зерен нанокристаллической фазы оказывает влияние содержание кислорода в металлическом стекле. Аморфные сплавы на основе Zr при получении методом спиннингования расплава сильно поглощают кислород [53]. Наблюдалось образование метастабильных соединений, стабилизированных кислородом, в процессе первичной кристаллизации сплавов на основе Zr. Предполагается, что наличие кислорода приводит к уменьшению межфазной энергии, а также к понижению примерно на порядок скорости роста кристаллов в аморфной матрице при содержании 1% кислорода и к формированию, следовательно, очень дисперсной структуры.

Средний размер нанокристаллов, полученных кристаллизацией аморфного состояния, а также характер их распределения по размерам могут сильно различаться в зависимости от условий отжига [53]. Отжиг со сверхвысокой скоростью нагрева (импульсный отжиг)

приводит к формированию очень дисперсных наноструктур по сравнению с обычным отжигом в печи. Для металлического стекла Fe-Cu-Si-B [32] импульсный отжиг приводит к формированию нанокристаллитов α -Fe(Si) со средним размером около 20 нм, в то время как при обычном отжиге образуются нанокристаллы размером 80 нм. В металлических стеклах на основе Fe-Nb и Fe-Zr кристаллизация под действием импульсного отжига приводит к образованию нанокристаллов размером 8–20 нм, что намного меньше, чем при обычном отжиге.

Влияние начальной структуры аморфного состояния на размер зерна нанокристаллической фазы был исследован на металлических стеклах Fe-B-Si [54]. Были приготовлены четыре образца, полученных методом спиннингования с различными скоростями закалки за счет варьирования скорости вращения закалочного диска-холодильника. Было обнаружено, что с уменьшением линейной скорости вращения диска (т. е. с уменьшением скорости закалки) с 41,5 до 17,0 м/с минимальный размер продуктов кристаллизации увеличился с 25 до 70 нм при той же морфологии и кристаллической структуре (твердый раствор Fe(Si) и борид Fe_3B). Увеличение скорости закалки приводит к повышению «степени аморфности», т.е. степени беспорядка, которая, по-видимому, способствует уменьшению размера продуктов кристаллизации [53].

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что минимально возможный размер нанокристаллов составляет при полиморфной и эвтектической нанокристаллизации несколько нанометров, а при первичной кристаллизации он значительно больше (15–30 нм) [53].

5.1.4. Стереолитография наноструктурных материалов

Стереолитография (SLA – stereo lithography apparatus) — одна из наиболее широко используемых технологий быстрого прототипирования. На промышленной основе этот процесс впервые был применен компанией 3D Systems (США) в 1986 году. Сейчас SLA-технология используется для производства прототипов изделий для разных отраслей промышленности, т.к. позволяет в сжатые сроки и с достаточной точностью «выращивать» модели практически любых размеров.

Наиболее высокую точность изготовления обеспечивает лазерная стереолитография.

С помощью этой технологии (рис. 5.11) пластмассовые детали под действием лазерного излучения выращиваются из жидкого фотополимеризующегося материала последовательными тонкими слоями. Подвижная платформа с самого начала помещается в положение точно под поверхностью емкости, наполненной жидким фотополимеризующимся раствором. Когда на поверхность фотополимера попадает световой луч с нужной длиной

волны, начинается локализованная полимеризация. Наиболее часто используемые фотополимерные материалы нуждаются в использовании ультрафиолетового излучения, но также используются и каучуки, которые обрабатываются и при волнах видимой части спектра. Луч лазера направляется над поверхностью жидкого фотополимера с помощью сканирующей системы, которая прослеживает геометрию поперечного сечения объекта, вызывая полимеризацию жидкости в тех местах, куда попадает луч лазера. Точная модель, которую отслеживает лазер, представляет собой сочетание информации, содержащейся в системе CAD, описывающей геометрию объекта, с информацией от прикладного программного обеспечения быстрого изготовления прототипа, которое оптимизирует точность производимого предмета. Поскольку каждый слой полностью отслеживается и полимеризуется с помощью лазерного луча, плита опускается в емкость на расстояние, равное толщине слоя. Этот процесс продолжается до тех пор, пока производство изделия не будет закончено. Затем предмет извлекают из емкости для последующей вулканизации и полировки поверхности там, где это необходимо.

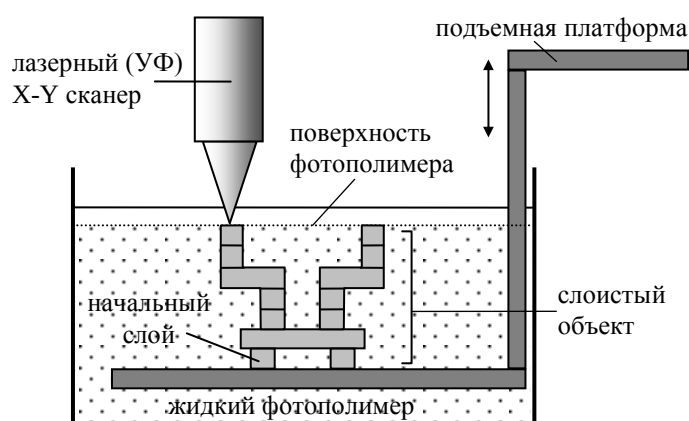


Рисунок 5.11 Схема процесса лазерной стереолитографии

В настоящее время наиболее крупным производителем оборудования для стереолитографии является компания 3D Systems, имеющая филиалы США, Великобритании, Германии, Франции, Италии, Испании, Китае. Компания имеет представительство в России. Современные машины 3D Systems обеспечивают шаг построения 0,025-0,15 мм. Размеры рабочей зоны современных машин производства 3D Systems могут достигать 508×508×584мм (XYZ).

С помощью технологии лазерной стереолитографии возможно изготовление (выращивание) из наночастиц композитных наноматериалов.

Компания DSM Somos, американский филиал голландской химической компании DSM, специализирующийся на материалах для быстрого прототипирования, представила

на рынок первый композитный материал для стереолитографии, изготовленный с использованием наночастиц. NanoForm15120, последнее новшество в линии продуктов компании DSM Somos ProtoComposites, представляет собой композитный материал, обнаруживающий свойства, сходные со свойствами термопластов и полиамидных стеклонанополненных спекающихся материалов, в сочетании с точностью, присущей методу стереолитографии. К числу механических эксплуатационных параметров относятся: исключительно высокие значения модуля упругости > 5000 МПа и температура деформации больше 132°C .

5.2. Свойства и области применения объемных наноматериалов

Повышение предела текучести и прочности материала обычно приводит к росту хрупкости материала, т.е. к снижению допустимой деформации до разрушения. Наноструктурные материалы позволяют обеспечить оптимальное сочетание этих свойств, причем эффект достигается не за счет использования дорогостоящих легирующих компонентов, а лишь благодаря изменению структуры материала.

В основе повышения характеристик НМ лежит уменьшение размера зерен материала, возможности образования сложных композитных соединений на наноуровне и многие другие факторы.

Одно только уменьшение размера зерен в технических металлах и сплавах с обычных $1\ldots 10$ мкм до 50 нм позволяет, в соответствии с законом Холла-Петча, увеличить прочность материала на порядок. В области $d < 30\ldots 50$ нм наблюдаются заметные нарушения закона Холла-Петча.

Закон Холла-Петча выглядит следующим образом:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k/\sqrt{d}, \quad (5.6)$$

где k — константа материала; d — размер зерна в материале; σ_0 — предел текучести при обычном размере зерен; σ_y — предел текучести упрочненного материала.

Реально легко достигается упрочнение в $5\ldots 6$ раз. Однако при этом растет хрупкость и уменьшается термическая стабильность, что требует принятия специальных мер.

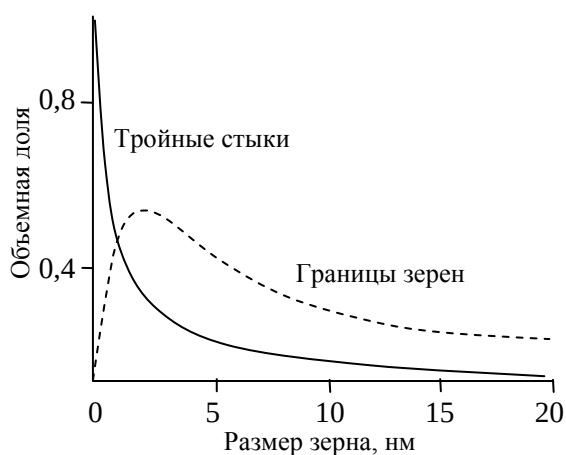


Рисунок 5.12 Зависимость объемной доли границ зерен и тройных стыков от размера зерна (при толщине границы зерна 1 нм)

С уменьшением размера зерна объемного материала от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренного вещества увеличивается до 88% (рис. 5.12). Объемные доли межзеренной и внутризеренной (совершенной) компоненты равны при размере зерна около 5 нм. Объемная доля тройных стыков значительно возрастает при размерах зерен менее 10 нм [55].

Формирование нанокристаллических структур позволяет получать конструкционные материалы с уникально высокими свойствами. Например, их микротвердость в 2–7 раз выше, чем твердость крупнозернистых аналогов, причем это не зависит от метода получения материала (рис. 5.13) [].

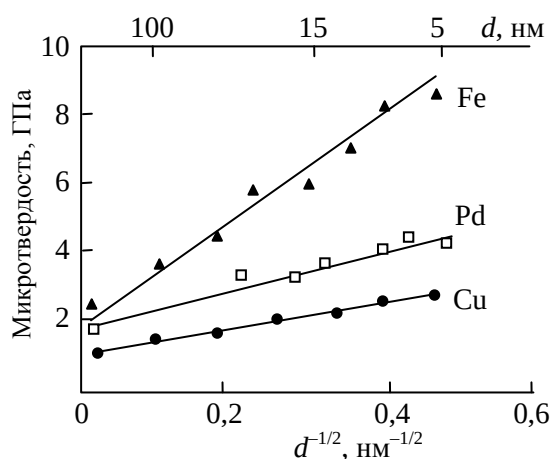


Рисунок 5.13 Влияние размера зерна d на микротвердость металлов

Прочность нанокристаллических материалов при растяжении в 1,5–2 раза выше, чем у крупнозернистых аналогов (эта проблема требует дальнейшего изучения). Однако в ряде работ наблюдали падение твердости с уменьшением размера зерна ниже некоторого критического размера, что, вероятнее всего, связано с увеличением доли тройных стыков границ зерен [55]. Для больших зерен рост прочности и твердости при уменьшении их разме-

ра обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые являются препятствиями для движения дислокаций. При малых наноразмерных зернах рост прочности происходит благодаря низкой плотности имеющихся дислокаций и трудности образования новых.



Рисунок 5.14 Соотношение между прочностью и пластичностью для сталей

На рис. 5.14 представлено соотношение между прочностью и пластичностью для сталей. Сталь 12Х18Н10Т с нанокристаллической структурой обладает хорошим соотношением прочности и пластичности [49]. В отдельных случаях низкая пластичность нанокристаллических материалов вызывается, по-видимому, сложностью образования, размножения и движения дислокаций, а также наличием пор, микротрещин и включений в этих материалах.

При уменьшении размера зерна от 10 мкм до 10 нм скорость износа никеля уменьшается в 170 раз. Износостойкость алюминиевых сплавов с нанокристаллической структурой значительно выше, чем крупнозернистых (рис. 5.15) [49].

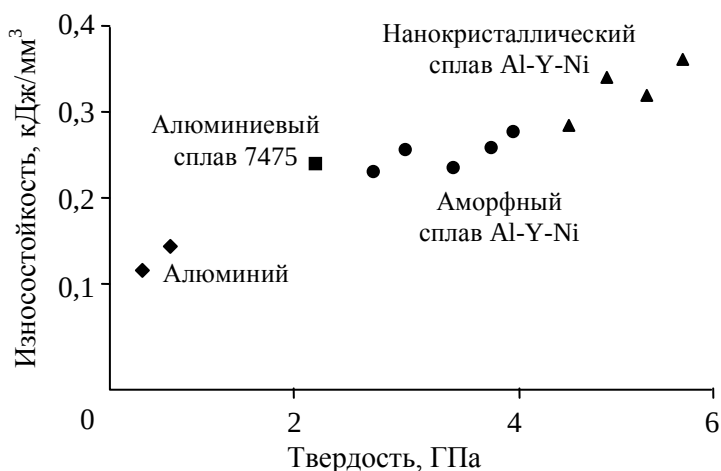


Рисунок 5.15 Износостойкость алюминиевых сплавов

Такие хрупкие материалы, как интерметаллиды, становятся пластичными при уменьшении размеров зерен ниже критических размеров, что можно объяснить наличием специфических механизмов зарождения и распространения микротрещин. Для керамических нанокристаллических материалов обнаружена повышенная пластичность при низких температурах, ее можно использовать в промышленных процессах экструзии и прокатки [52].

Для всех наноматериалов (так же как и для малых частиц) имеет место увеличение теплоемкости с уменьшением размера зерна, но наибольший ее прирост наблюдается для наноматериалов, полученных прессованием порошков. Коэффициент объемного термического расширения увеличивается с уменьшением размера зерна. Коэффициент граничной диффузии в наноматериалах значительно выше, чем в крупнозернистых, что позволяет их легировать нерастворимыми или слаборастворимыми при обычных условиях элементами за счет более развитой зеренной структуры [52, 56].

Нерастворимые друг в друге элементы могут смешиваться в области границ зерен, где структура разрыхлена и допускает существование чужеродных атомов. В наноструктурных материалах области контакта зерен занимают очень большую долю объема всего материала, что значительно расширяет возможности легирования.

Итак, наноразмерные структуры конструкционных материалов открывают уникальные возможности для получения нового уровня свойств: высокой прочности, твердости, износостойкости при достаточно высокой пластичности. Повышение пластичности керамики и интерметаллидов открывает большие перспективы для их использования в конструкциях.

Объемные НМ в силу своих высоких прочностных характеристик могут найти широкое применение в качестве материала для

- режущего, штампового и др. инструмента;
- ответственных деталей, работающих в условиях сильного износа, ударных, вибрационных нагрузок;
- ввода в виде армирующих компонентов в межфазные слои композиционных строительных материалов и т.д.

6. Нанопокрытия

6.1. Методы нанесения тонких покрытий

Для повышения износостойкости материалов, защиты от коррозии, снижения трения и др. широко используют износостойкие и защитные покрытия. В частности, покрытия широко используются для упрочнения режущего инструмента, работающего в очень жестких условиях: высоком контактном напряжении (для 4000 МПа), температуре (до 1000 и более градусов), интенсифицирующих все виды износа (абразивный, адгезионный, окислительный, диффузионный и др.).

Прежде чем рассматривать нанесение нанопокровтий, рассмотрим основные методы нанесения тонких покрытий. Технологические подходы, используемые для нанесения тонких покрытий, по большей части, применимы и для нанопокровтий. Кроме того, расширение технологического арсенала методов нанесения нанопокровтий осуществляется за счет адаптации и модернизации существующих методов нанесения тонких покрытий.

Методы нанесения тонких покрытий разделяются на следующие группы методов:

- Электролитическое осаждение покрытий;
- Химическое осаждение покрытий (ХОП);
- Физическое осаждение покрытий (ФОП) в вакууме и при атмосферном давлении;
- Газотермическое напыление.

6.1.1. Электролитическое осаждение покрытий

Электролитическое осаждение (хромирование, никелирование, никельфосфатирование, борирование, борохромирование, хромофосфатирование) — процесс осаждения легирующего металла на подложку (катод) в среде электролита. Кристаллизация металла в процессах его электролитического получения отличается от других случаев кристаллизации тем, что кристаллизующийся металл образуется в результате гетерогенной электрохимической реакции, протекающей на подложке.

Метод электролитического осаждения — наиболее старый метод получения тонкопленочных структур металлов. В технологии производства изделий электронной техники этот метод применяется для осаждения серебра, золота, меди и никеля, хрома, свинца, платины, олова, цинка и ряда других металлов [57]. Достаточно давно этот метод применяется для получения тонких пленок ферромагнитных металлов и их сплавов. Технологический процесс происходит в электролитической ванне, упрощенная схема которой пред-

ставлена на рис. 6.1. В качестве электролита такой ванны используются водные растворы солей осаждаемого металла. Например, для осаждения пленок никеля электролит содержит растворы сульфата никеля и хлористого аммония. Катионы, которые нужно осадить, могут присутствовать в электролите в виде свободных ионов или комплексов. Анод электролитической ванны соединен с положительным полюсом источника постоянного тока, катод, являющийся подложкой осаждаемой пленки — с отрицательным полюсом [66].

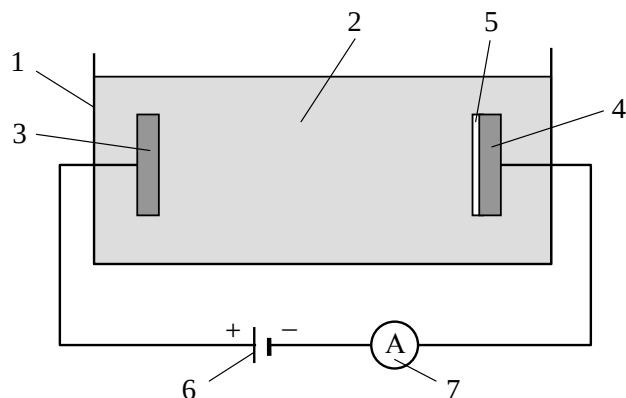


Рисунок 6.1 Схема электролитической ванны: 1 — ванна; 2 — электролит; 3 — анод; 4 — катод; 5 — пленка; 6 — источник питания; 7 — амперметр

При пропускании через электролитическую ванну электрического тока, величина которого контролируется амперметром, катионы, в числе которых и катионы осаждаемого металла, движутся к катоду (в нашем примере Ni^{2+} и NH_4^+), анионы (SO_4^{2-} и Cl^-) — в противоположном направлении.

Согласно законам электролиза Фарадея скорость осаждения металла на катоде определяется плотностью электрического тока j , прошедшего через электролитическую ванну:

$$V = \eta j \frac{E}{\rho F}, \quad (6.1)$$

где η — выход по току; ρ — плотность осажденного металла; E — напряженность электрического поля; F — число Фарадея.

Протекание процесса электролитического осаждения металлической пленки определяется составом электролита, кислотностью электролитической ванны, плотностью электрического тока, температурой подложки и т.д. Это обеспечивает высокий уровень управляемости электролитического осаждения.

Дополнительные возможности для управления процессом предоставляет использования различных присадок, катализаторов, ингибиторов и т.д., которые не влияют на состав осаждаемой пленки, но оказывают влияние на процесс электролитического осаждения. Например, невосстанавливающие катионы калия и кальция в электролите увеличивают

его электропроводность. Добавки различных неорганических соединений уменьшают зависимость процесса от кислотности электролита.

Наиболее простой способ получения многослойных структур металлов возможен при многократном переносе подложки из одного электролита в другой, в каждом из которых осаждается пленка соответствующего металла. В современных методах электролитического осаждения многослойных структур металлов используется тот факт, что у многих металлов существенно отличаются их равновесные потенциалы восстановления. Так, например, немагнитные металлы Cu, Ag, Au могут осаждаться при очень малых (иногда даже положительных) потенциалах катода, магнитные элементы группы железа эффективно осаждаются при достаточно высоких отрицательных потенциалах катода. Разница между ними может составлять 600 мВ и более. Это обстоятельство позволяет при использовании импульсного напряжения на катоде получать многослойные структуры из одного и того же электролита [66].

Для получения многослойных структур необходимо на катод электролитической ванны периодически подавать импульсы напряжения разной амплитуды и длительности, в течение которых на катоде будет осаждаться соответствующий металл. В зависимости от режимов подачи импульсов различают потенциостатическое и гальваностатическое импульсное электролитическое осаждение. При гальваностатическом осаждении на катоде поддерживается постоянная в течение каждого импульса плотность тока. Так, при получении Cu-Ni многослойных структур [58] плотность тока при осаждении слоя меди составляла 1,5 мА/см², в то время как при осаждении слоя никеля плотность тока поддерживалась равной 100 мА/см². В потенциостатическом режиме постоянными на катоде поддерживались напряжения: –400 мВ для меди и –1000 мВ для никеля. При длительности импульсов 5,5 сек и 0,2 сек при осаждении Cu и Ni соответственно формировались слои этих металлов одинаковой толщины по 100 Å [66].

Потенциостатический режим осаждения в большинстве случаев позволяет получать более резкую границу между слоями в магнитных многослойных структурах. При оптимальном выборе режимов электролитического осаждения содержание магнитного элемента в немагнитном и наоборот может не превышать 0,5...0,1 % [66].

6.1.2. Химическое осаждение покрытий

Методы химического осаждения покрытий (ХОП, CVD) основаны на гетерогенных химических реакциях в парогазовой среде, окружающей изделие, в результате которых образуются покрытия. Исходными продуктами служат газообразные галогениды, при взаимодействии которых с другими составляющими смесей (водородом, аммиаком, окисью

углерода и т.д.) образуются покрытия. Разложение галогенида происходит вследствие термической химической реакции ($T = 1000 \dots 1100^\circ\text{C}$).

Химическое осаждение из газовой фазы широко используется для создания полупроводниковых эпитаксиальных структур. Оно включает ориентированный рост монокристаллической пленки из материала, поступающего из газовой фазы, на подходящей для этих целей монокристаллической подложке.

Газовая среда может содержать как пары кристаллизующегося материала, так и газообразные реагенты, способные в процессе химических реакций на подложке образовать необходимый для эпитаксиального роста материал.

Осаждение пленок обычно проводится в проточных камерах, где газ-носитель, содержащий соответствующие реагенты, пропускается над нагретой монокристаллической подложкой. Химический состав, давление газа и температура подложки являются главными параметрами, контролирующими процесс осаждения и свойства осажденных пленок.

В практике химического осаждения пленок из металлоорганических соединений преимущественно используются алкилы металлов с метиловой (CH_3) и этиловой (C_2H_5) группами радикалов. Большинство из них — это жидкости при комнатной температуре. Их вводят в реакционную камеру в потоке газа-носителя, предварительно насыщенного парами данного соединения в барботере, где газ-носитель проходит («пробулькивает») через жидкое металлоорганическое соединение. Осаждение может проводиться как при атмосферном, так и при пониженном давлении реагентов в камере.

Установка для химического осаждения из металлоорганических соединений показана на рис. 6.2 в варианте, типичном для осаждения GaAs и гетероструктур GaAlAs. Триметилгаллий ($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$) и триметилалюминий ($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$) служат источником металла третьей группы. Элементы пятой группы обычно вводятся в форме гидридов, таких как AsH_3 , как это показано на рисунке.

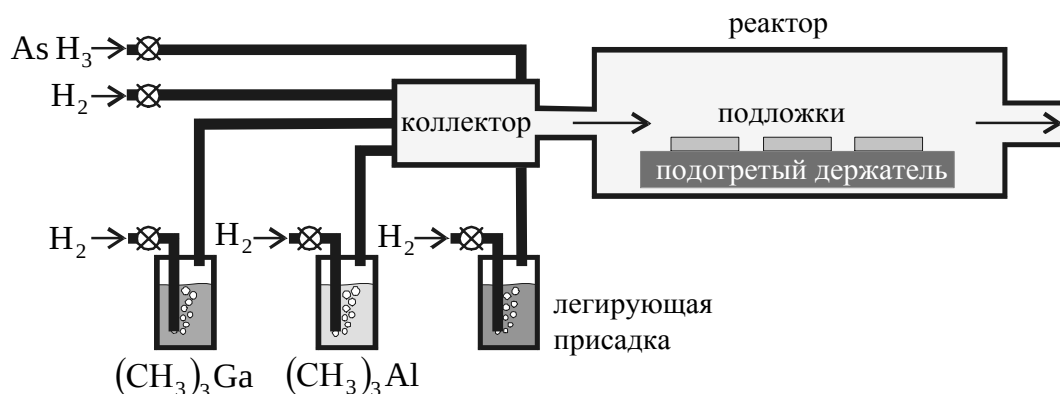


Рисунок 6.2 Принципиальная компоновка установки для химического осаждения пленок из газовой фазы металлоорганических соединений

Химические превращения, происходящие на нагретой поверхности подложки, схематически можно представить следующей реакцией:



Акцепторные³ примеси, такие как Zn или Cd, могут быть введены в реакционную камеру в составе алкилов, а донорные, такие как Si, S, Se, — в составе гидридов.

6.1.3. Физическое осаждение покрытий

Физическое осаждение покрытий (ФОП) может осуществляться в вакууме или при атмосферном давлении. Методы осаждения в вакууме в подавляющем большинстве случаев значительно эффективнее и поэтому получили намного большее распространение.

Методы ФОП (PVD) в вакууме основаны на испарение вещества в вакуумное пространство камеры с подачей реакционного газа (N_2 , O_2 , CH_4 и др.). Различие методов ФОП состоит в принципах физического испарения вещества, различной степени ионизации паро-ионного потока, в конструктивных особенностях установок. Классификация основных способов ФОП в вакууме приведена на рис. 6.3.

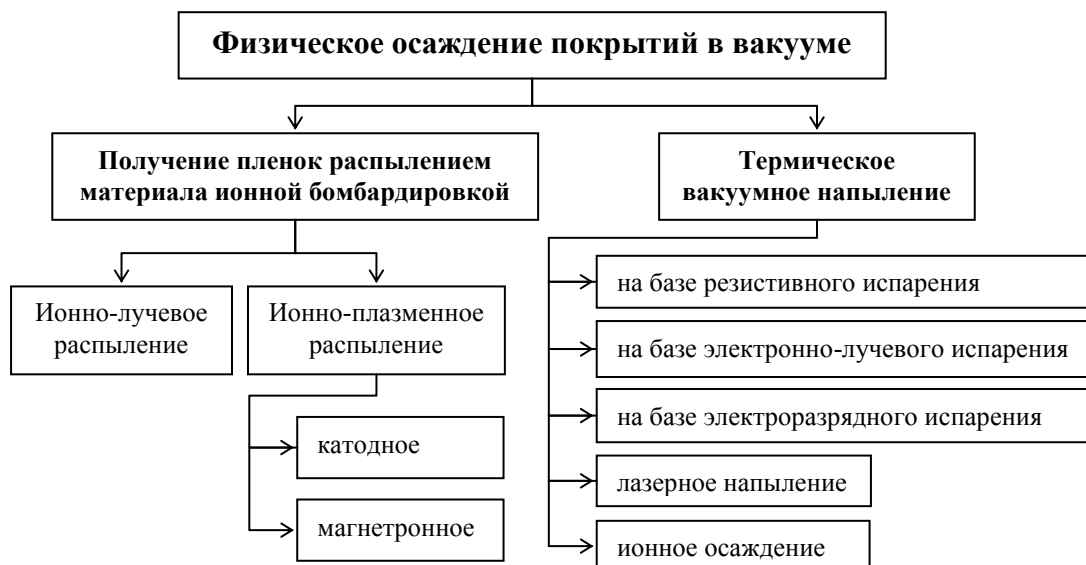


Рисунок 6.3 Классификация способов физического осаждения покрытий в вакууме

Ионно-лучевое распыление (рис. 6.4) — метод вакуумного напыления, в котором осаждаемый атомарный поток получают в результате бомбардировки ускоренными ионами поверхности исходного напыляемого материала и последующей инжекции распыленных атомов в паровую фазу. Для распыления используется пучок частиц высокой энергии.

³ Атом, предоставляющий неподеленную электронную пару, называется донором, а атом, принимающий ее (т.е. предоставляющий свободную орбиталь), называется акцептором.

Для создания таких потоков частиц с контролируемой энергией разработаны системы ионных пушек [59].

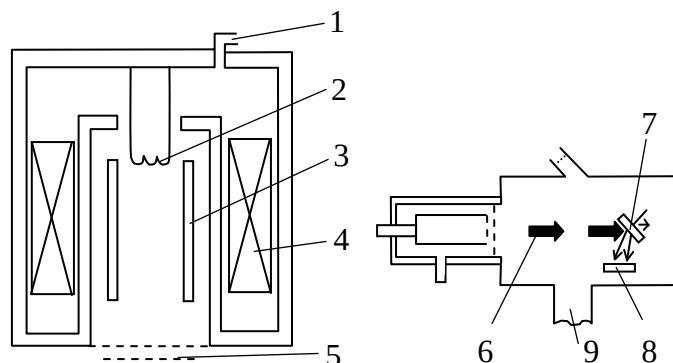


Рисунок 6.4 Ионно-лучевое распыление: 1 — напуск рабочего газа; 2 — термоэлектронный катод; 3 — анод; 4 — магнитная система; 5 — ускоряющий электрод; 6 — пучок ионов; 7 — распыляемый материал; 8 — подложкодержатель; 9 — присоединение к вакуумной системе; а — ионная пушка; б — схема напыления

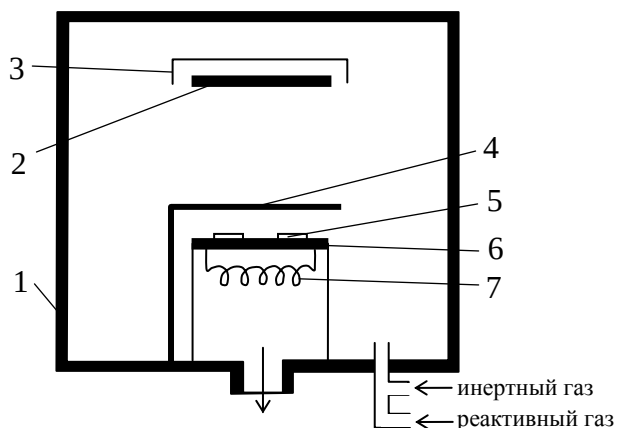


Рисунок 6.5 Схема установки для нанесения покрытий катодным распылением: 1 — камера; 2 — катод; 3 — заземленный экран; 4 — заслонка; 5 — подложка; 6 — заземленный анод; 7 — резистивный нагреватель подложки

Катодное распыление (метод конденсации с ионной бомбардировкой — КИБ) (рис. 6.5 [60]). Метод основан на генерации вещества катодным пятном вакуумной дуги с одновременной подачей в вакуумное пространство реактивных газов (азота, ацетилена, метана и др.). Вакуумный объем, содержащий анод и катод, откачивают до давления 10^{-4} Па, после чего производят напуск инертного газа (обычно это Ag при давлении 1–10 Па). Для зажигания тлеющего разряда между катодом и анодом подается высокое напряжение 1–10 кВ. Положительные ионы инертного газа, источником которого является плазма тлеющего разряда, ускоряются в электрическом поле и бомбардируют катод, вызывая его распыление. Распыленные атомы попадают на подложку и оседают в виде тонкой пленки[59].

Метод обеспечивает высокую равномерность пленки, но имеет низкую производительность осаждения (0,3–1 нм/с).

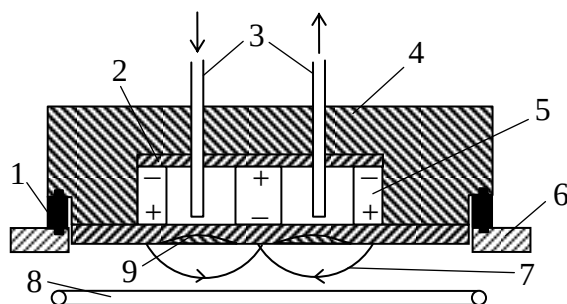


Рисунок 6.6 Схема магнетронной системы ионного распыления с плоским катодом: 1 — изолятор; 2 — магнитопровод; 3 — система водоохлаждения; 4 — корпус катодного узла; 5 — постоянный магнит; 6 — стенка вакуумной камеры; 7 — силовые линии магнитного поля; 8 — кольцевой водоохлаждаемый анод; 9 — зона эрозии распыляемого катода

Магнетронное распыление (рис. 6.6). Основными элементами магнетрона являются плоский катод, изготовленный из напыляемого материала, анод, устанавливаемый по периметру катода, магнитная система, обычно на основе постоянных магнитов, и система водоохлаждения. Силовые линии магнитного поля, замыкаясь между полюсами, пересекаются с линиями электрического поля. Принцип действия установки основан на торможении электронов в скрещенных электрических и магнитных полях.

В магнетронных устройствах при одновременном действии электрических и магнитных полей изменяется траектория движения электрона. Электроны, эмитированные катодом, и образующиеся в результате ионизации, под действием замкнутого магнитного поля локализуются непосредственно над поверхностью распыляемого материала. Они как бы попадают в ловушку, образуемую, с одной стороны, действием магнитного поля, заставляющего двигаться электроны по циклоидальной траектории вблизи поверхности, с другой — отталкиванием их электрическим полем катода в направлении к аноду. Локализация плазмы в прикатодном пространстве позволила получить значительно большую плотность ионного тока при меньших рабочих давлениях, и, соответственно, обеспечить высокие скорости распыления. Магнетронные устройства относятся к низковольтным системам ионного распыления. Напряжение источника питания постоянного тока не превышает 1000–1500 В. Магнетрон может работать в диапазонах давления рабочего газа от 10^{-2} до 1 Па и выше. Давление газа и индукция магнитного поля оказывают значительные влияния на характеристики разряда. Понижение давления обуславливает повышение рабочих напряжений. В то же время для каждой магнетронной системы существует некоторый интервал значений, обычно 0,1 – 1 Па, в котором колебание давления не оказывает суще-

ственного влияния на изменение параметров разряда. Воздействие магнитного поля аналогично действию газовой среды. Поэтому низкие рабочие давления в магнетронах обеспечивают увеличение индукции магнитного поля, величина которой у поверхности катода составляет 0,03–0,1 Тл. Повышение удельной мощности способствует стабилизации разряда в области низких давлений [59]

К преимуществам метода следует отнести [60]:

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

Резистивное испарение. Нагрев резистивным способом обеспечивается за счет тепла, выделяемого при прохождении электрического тока непосредственно через напыляемый материал или через испаритель, в котором он помещается.

Электронно-лучевое испарение (рис. 6.7). Ускоренный пучок электронов с помощью отклоняющей системы непосредственно направляется на поверхность испаряемого материала. При столкновении с частицами окружающей среды электроны могут терять свою энергию и изменять направление движения. Число столкновений определяется концентрацией частиц, протяженностью электронного потока и его сечением. Для исключения газовыделений в процессе нагрева необходимо применять высокочистые исходные материалы [59].

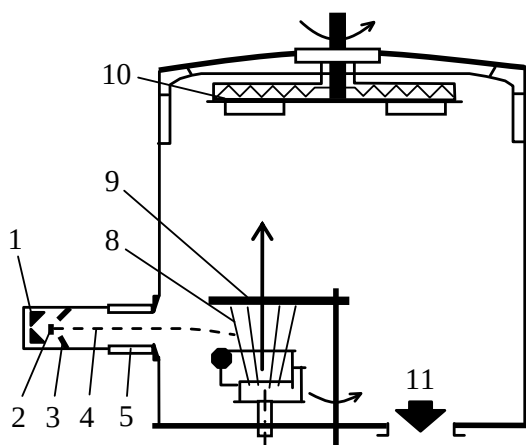


Рисунок 6.7 Электронно-лучевое испарение: 1 — прикатодный, формирующий электрод; 2 — термоэлектронный катод; 3 — анод; 4 — поток электронов; 5 — система магнитной фокусировки; 6 — узел поворота электромагнитного пучка на 90°; 7 — водоохлажденный тигель; 8 — поток пара; 9 — заслонка; 10 — подложкодержатель; 11 — система вакуумирования

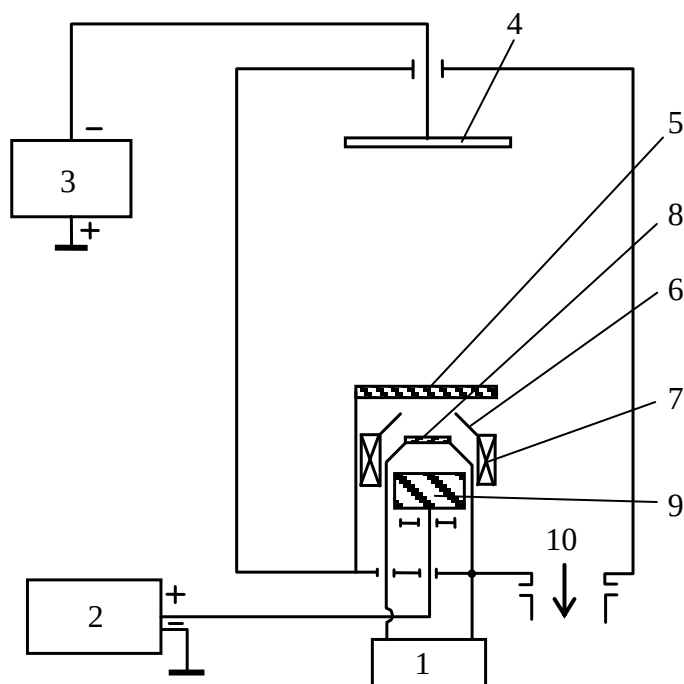


Рисунок 6.8 Схема установки вакуумного напыления с применением разрядного испарителя анодной формы: 1 — источник накала катода; 2 — источник питания разряда; 3 — высоковольтный выпрямитель; 4 — подложка; 5 — заслонка; 6 — система электростатической фокусировки; 7 — магнит; 8 — термоэлектронный катод; 9 — тигель с испаряемым материалом; 10 — система вакуумирования.

Электроразрядное испарение. В основу разрядного устройства была положена конструкция электронно-лучевой пушки с кольцевым термоэлектронным катодом. В устройстве обеспечивается наличие электрического ускоряющего поля в зоне испарения и небольшое давление пара для возбуждения разряда (рис. 6.8).

Под действием электрического поля ускоренный поток электронов бомбардирует поверхность исходного напыляемого металла, находящегося под потенциалом анода, обеспечивая нагрев его и испарение. С увеличением мощности давление паров в межэлектродном пространстве растет. Одновременно в результате столкновений с электронами происходит возбуждение и ионизация испаренных атомов. При некоторой скорости испарения, между катодом и анодом возбуждается разряд. Разряд является несамостоятельным, так как термоэлектронная эмиссия катода достигается за счет накала его от дополнительного источника.

При испарении металлов используют высоковольтный (напряжение 200–700В, ток от 1 до 10А) и низковольтный (напряжение 30–70В, ток до 100А) разряды. Степень ионизации осажденных атомов, в зависимости от режима разряда, в первом случае изменяется в интервале от 2 до 30%, во втором — приближается к 100%. Возбуждение низковольтного дугового разряда обеспечивается напуском аргона в пространство между электродами и начальным возникновением разряда в среде газа. По мере нагрева и испарения напыляе-

мого материала натекание аргона постепенно перекрывается, и разряд горит только в парах металла. Вакуум при напылении не хуже 10^{-3} Па.

Стабильность разряда и возможности широкого и тонкого регулирования энергией и плотностью потока осаждающихся атомов позволяют использовать этот способ не только при получении металлических покрытий и покрытий из соединений, но и при диффузионном насыщении[59].

Ионное осаждение (рис. 6.9). Анодом тлеющего разряда служит тигель с испаряемым материалом, который обычно находится под потенциалом земли. Процесс выполняется следующим образом. Камера предварительно вакуумируется до давления не выше 10^{-4} Па. При закрытой заслонке напыляемый материал расплавляется и производится его дегазация. Затем испаритель отключается, на подложку подается отрицательный потенциал смещения 2–5 кВ, и в камеру напускают рабочий газ аргон. При давлении 10^{-1} –1 Па, в зависимости от геометрии устройства и межэлектродных расстояний, между подложкой и испаряемым материалом возбуждается тлеющий разряд. Поверхность подложки в результате бомбардировки ускоренными ионами и возбужденными атомами аргона распыляется. При достижении равновесного минимального тока на подложке, не отключая тлеющий разряд, начинается напыление. Испарение ведется в условиях тлеющего разряда. На поверхности подложки протекают два конкурирующих процесса: распыление и осаждение. На начальных стадиях, когда подложка находится под высоким потенциалом (3–5 кВ), скорость распыления выше. Затем потенциал уменьшается и идет осаждение покрытия при бомбардировке растущего слоя энергетическими частицами. Напыление возможно, как в тлеющем разряде, так и в отсутствии.

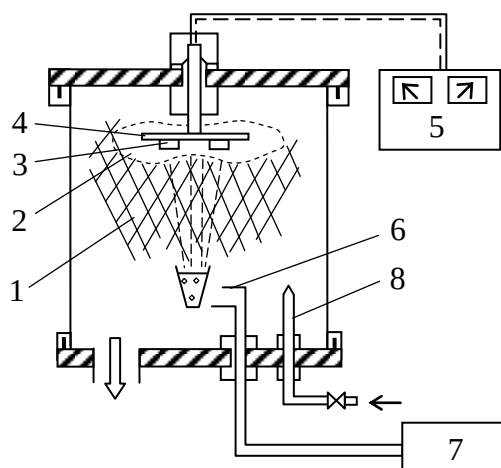


Рисунок 6.9 Схема установки «ионного осаждения»: 1 — тлеющий разряд; 2 — катодная зона; 3 — подложки; 4 — подложкодержатель, отрицательное напряжение смещения 1–5 кВ; 5 — высоковольтный выпрямитель; 6 — тигель; 7 — испаритель; 8 — напуск аргона

Воздействие энергетических частиц обуславливает десорбцию газов, распыление приповерхностного слоя, рост дефектов кристаллической решетки, изменение морфологии поверхности и структур роста тонких пленок и покрытий. Все это обуславливает напыление высокочастотных прочносцепленных покрытий. Кроме того покрытия, осажденные данным способом, характеризуются достаточно высокой равномерностью по толщине при напылении на поверхности со сложной геометрией

Лазерное напыление (рис. 6.10). Основными деталями технологической оснастки являются мишени 3 и подложка 4, на поверхность, которой конденсируется вещество мишени, испаренное лазером.

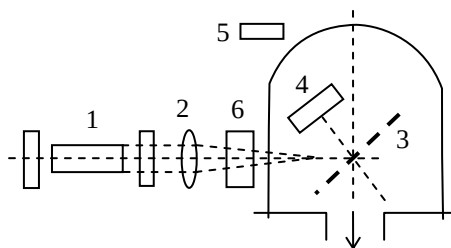


Рисунок 6.10 Схема лазерной напылительной установки: 1 — лазер; 2 — фокусирующая линза; 3 — сменные мишени; 4 — подложка с нагревателем; 5 — система контроля за процессом; 6 — система сканирования

Физическое осаждение при атмосферном давлении. Сущность данных технологий состоит в нанесении аморфного тонкопленочного (2–3 мкм) износостойкого покрытия при атмосферном давлении без изменения шероховатости поверхности, при нагреве изделий не более 100–200 °С.

Примером физического осаждения при атмосферном давлении является метод высокочастотного плазменного осаждения. В основе этого метода нанесения покрытий лежит использование физико-химических процессов в плазме высокочастотного разряда. Нанесение покрытий осуществляется в безвакуумном пространстве при атмосферном давлении с помощью высокочастотного индукционного (ВЧИ) плазмотрона, позволяющего получать объемные потоки спектрально чистой плазмы. В частности, за счет плазмохимического синтеза паров элементов и соединений, образующихся при испарении кварцевых стержней, с парами этилового спирта обеспечивается нанесение износостойких тонкопленочных кремнеуглеродистых покрытий.

Методы физического осаждения при атмосферном давлении в настоящее время не позволяют получать нанопокровтий. Однако работы в этом направлении ведутся. В частности, можно отметить метод электроакустического напыления [61]. Суть метода заключается в акустическом воздействии на «капли» осаждаемого материала, сформированные

в результате дугового разряда из анода и подложки. В результате материал осаждается более равномерно.

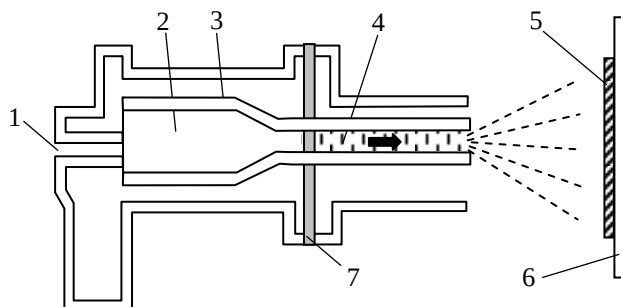


Рисунок 6.11 Схема установки газотермического напыления: 1 — ввод газовых смесей, 2 — смеситель, 3 — система охлаждения, 4 — плазменный ствол, 5 — покрытие, 6 — подложка, 7 — ввод порошка

6.1.4. Газотермическое напыление

Газотермическое напыление (рис. 6.11 [32]) позволяет осуществлять нанесение металлических, керамических и композиционных порошковых и проволоочных покрытий толщиной до 1 мм с регулируемой пористостью и температурой нагрева изделий менее 150°C, исключающее деформации и структурные изменения металла основы. Перед напылением исходные порошки обрабатывают в высокоэнергетических измельчающих агрегатах и подвергают агломерации (смешивают с пластификатором и обкатывают). В результате получают округлые частицы с размером 10–50 мкм. Газовым потоком высокой скорости частицы подают в плазменную струю. В результате размер зерен составляет около 200 нм.

6.2. Методы нанесения нанопокровтий

6.2.1. Основные технологические подходы

На сегодняшний день в нашей стране и за рубежом для нанесения нанопокровтий наиболее часто используются 3 основных технологических подхода:

- осаждение покрытий в условиях ионного ассистирования;
- осаждение многослойных покрытий со слоями нанометрической толщины;
- осаждение многофазных покрытий;
- комбинация перечисленных способов.

Осаждение нанопокровтий в условиях ионного ассистирования. Процессы физического осаждения покрытий в сопровождении ионным пучком (ионно-стимулированное осаждение) сегодня являются наиболее простым средством для формирования нанопокровтий. В

англоязычной литературе указанные процессы получили название «Ion beam assisted deposition».

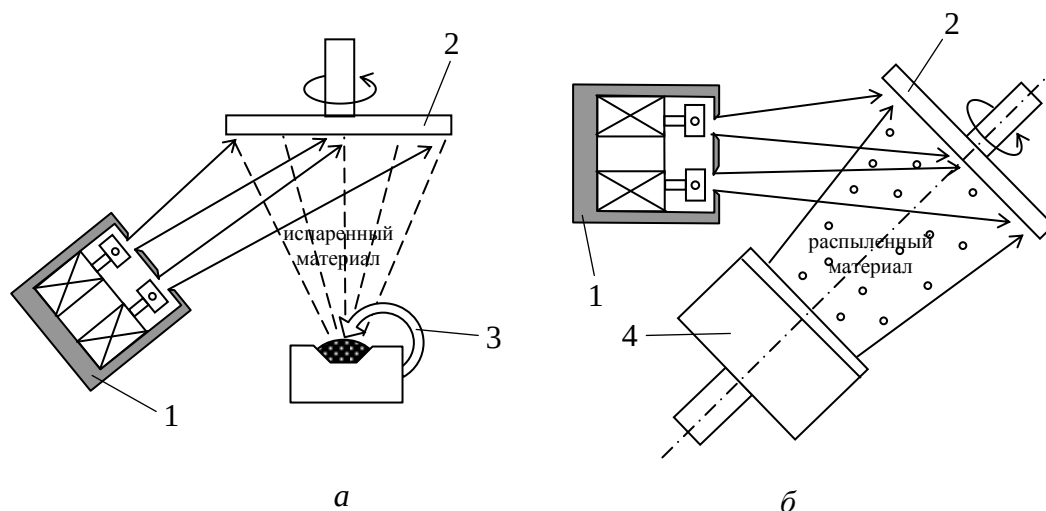


Рисунок 6.12 Принципиальная схема осаждения покрытий электронно-лучевым испарением (а) и магнетронным распылением (б) в сопровождении ионного пучка: 1 — источник ионов; 2 — образец (подложка); 3 — электронный луч; 4 — магнетрон.

Принципы, которые используются для осаждения покрытий в сопровождении пучком, в наиболее простом случае заключаются в том, что на подложку из отдельных источников поступает металлический пар и ускоренные частицы. На рис. 6.12, а представлена схема электронно-лучевого испарения в сопровождении ионного пучка, а на рис. 6.12, б — схема осаждения покрытий магнетронным распылением в сопровождении пучка.

В настоящее время определяющим в развитии указанного направления является создание источников ионов с высокими выходными параметрами.

Ионная бомбардировка управляет механизмом роста конденсируемого покрытия при помощи энергии, поставляемой в плёнку ионами. Кинетическая энергия бомбардирующих ионов превращается в тепловую в очень малых объёмах, которые затем охлаждаются с крайне высокими скоростями. Ионная бомбардировка в процессе осаждения также увеличивает плотность центров зародышеобразования, подвижность атомов, уменьшает количество вакансий и пор, вводит тепловую энергию непосредственно в поверхностную зону, стимулируя реакции и диффузионные процессы. Это приводит к уменьшению размера зерен, способствует формированию нанокристаллических пленок. Регулируя энергию и плотность потока бомбардирующих ионов можно регулировать размеры и ориентацию зерен и, как следствие, управлять микротвердостью, плотностью и остаточными напряжениями в покрытиях.

Осаждение многослойных покрытий со слоями нанометрической толщины.

Идея увеличения трещиностойкости твердых покрытий за счет создания многослойных композиций была выдвинута более пятнадцати лет назад. Она заключалась в создании многослойных покрытий типа TiN/NbN, TiN/VN, (TiAl)N/CrN и др. с чередующимися слоями металлов или соединений, обладающих различными внутренними напряжениями (модулями упругости) и близкими по величине коэффициентами термического расширения. Толщина отдельных слоев должна быть настолько малой, чтобы внутри них не появлялся источник дислокаций, а дислокации, которые под действием напряжений двигались бы к границе раздела из более мягкого слоя, отталкивались бы силами, создающимися упругими напряжениями в более твердом слое. Общее количество слоев покрытия выбирается в зависимости от решаемых технологических задач и в ряде случаев может достигать двухсот.

Эксперименты показывают, что микротвердость многослойных нанопокровтий, содержащих соединения с микротвердостью 20 ГПа, увеличивается приблизительно в 2 раза, т.е. достигает значений 40 ГПа. Например, максимальная твердость, получаемая для покрытия TiN/NbN с толщиной отдельных слоев 4 нм, составляет 50 ГПа, а для TiN/VN — около 55 ГПа.

Осаждение многофазных покрытий. Комбинация двух или более нанокристаллических фаз в составе одного покрытия обеспечивает сложную конфигурацию межзеренных границ, что приводит к повышению микротвердости. Такие покрытия состоят из основной твердой нанокристаллической фазы, на границах зёрен которой располагается тонкий слой второй нанокристаллической или аморфной фазы, препятствующий росту зёрен основной фазы. Другими словами, твердые зёрна первой фазы отделены друг от друга, покрыты тонкой сетью атомов другой фазы, сегрегированных на их поверхностях.

Структурные составляющие таких покрытий должны удовлетворять целому ряду требований: иметь ограниченную смешиваемость в твердом состоянии, термодинамически обусловленную сегрегацию в ходе синтеза, определенное химическое сродство друг к другу для усиления межфазного взаимодействия на границах нанозерен.

В качестве удачных примеров можно привести покрытия, синтезированные на основе систем TiN-TiB, Ti-B-N, (TiSiAl)N, TiN-Cu, ZrN-Cu, AlN-Cu, а также некоторые другие системы на основе комбинаций металл-нитриды, карбид-бориды и др.

Например, при осаждении покрытия TiN-Cu, добавление меди в количестве 1,5 ат. % обеспечивает формирование покрытий с размерами зерен 22 нм и приводит к увеличению микротвердости с 22 до 30 ГПа. При этом покрытие обладает большей трещиностойкостью, чем чистый TiN.

Структура и свойства поверхности определяют многие служебные свойства деталей машин и механизмов. Развитие и применение высоких технологий инженерии поверхности для модификации поверхностных слоев позволяет формировать пленки и покрытия, в том числе наноразмерные, которые обладают уникальным сочетанием свойств, принципиально отличающимся от свойств материалов, обработанных традиционными методами [62].

В настоящее время широкое распространение получили нанотехнологии модифицирования рабочих поверхностей трущихся элементов, в том числе, нанесения различных покрытий на основе углерода (аморфные, поликристаллические, монокристаллические и др.). Указанные углеродные покрытия обладают рядом уникальных свойств: высокая твердость, износостойкость, коррозионная стойкость и т.д. Они находят применение в машиностроении, компьютерной, медицинской технике и др. Свойства углеродных пленок определяются как технологией нанесения на поверхность деталей, так и структурой пленки. Известно использование углеродных пленок, как в узлах сухого трения, так и в смазанных узлах [63, 64].

Одним из наиболее эффективных методов получения аморфных алмазоподобных углеродных нанопленок является импульсная конденсация ($t = 400$ мс, $n = 3$ Гц) углеродной плазмы ($\rho = 10^{13}$ см⁻³, степень ионизации 95%). За счет осуществления специфического распределения потенциала в плазме энергия ионов углерода у подложки может изменяться в интервале 10–80 эВ при изменении напряжения разряда и 150–360 В. Максимальная твердость пленок — 9500 (по Викерсу) достигается при энергии атомов углерода 60 эВ, что соответствует максимальной вероятности перезарядки ионов C⁺ на углеродных кластерах. Толщина пленок составляет от 1 нм до 1 мкм. Пленки имеют прекрасную адгезию к поверхности подложки и могут быть осаждены на различные материалы (металлы, диэлектрики, керамика и др.).

Монокристаллические пленки двумерно-упорядоченного линейно-цепочечного углерода толщиной от 10 нм до 3 мкм были получены методом импульсной конденсации углеродной плазмы в сочетании с дополнительным облучением ионами Ag⁺ (в условиях ионного ассистирования).

В настоящее время наиболее перспективными методами нанесения нанопокровов являются ионно-плазменное осаждение (с магнетронным, вакуумно-дуговым и др. источниками), молекулярно-лучевая эпитаксия и импульсное лазерно-плазменное напыление.

6.2.2. Ионно-плазменное осаждение

Среди всех известных методов нанесения нанопокровтий наиболее универсальными являются ионно-плазменные методы осаждения тонких пленок в вакууме. Эти методы позволяют наносить пленки практически из любого материала, допускают большое разнообразие форм и размеров подложек, работают с частицами, имеющими энергию от единиц до сотен эВ.

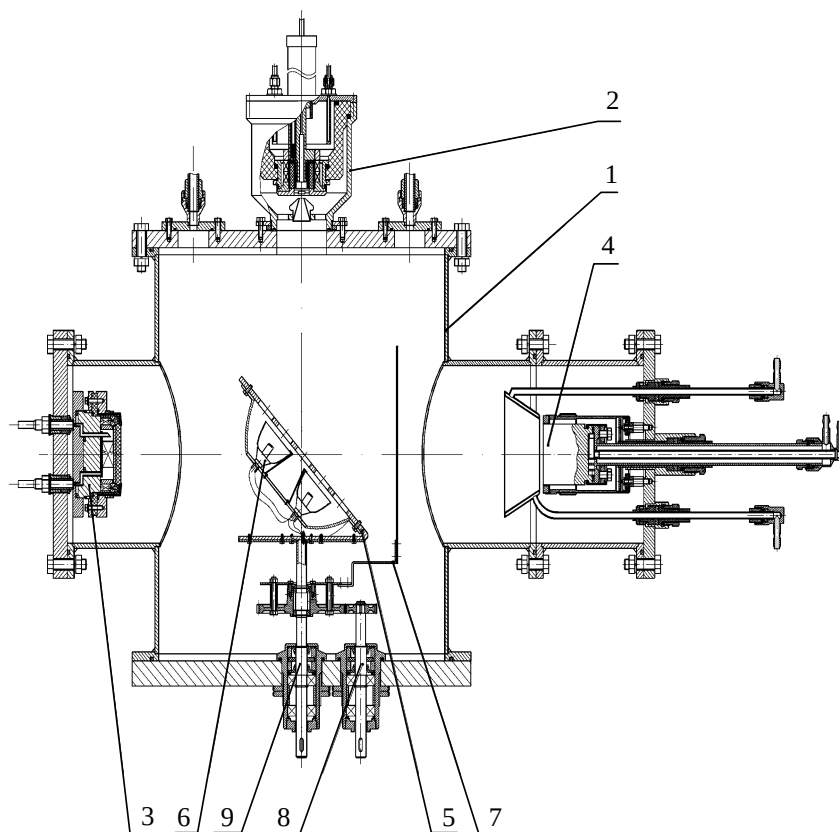


Рисунок 6.13 Схема трехпозиционной установки для нанесения покрытий в вакууме: 1 — вакуумная камера, 2 — ионно-лучевой источник, 3 — магнетрон, 4 — дуговой источник, 5 — наклоняемый подложкодержатель, 6 — нагреватель подложек, 7 — заслонка, 8 — привод поворота заслонки, 9 — привод вращения подложкодержателя

Часть методов ионно-плазменного осаждения реализована на трехпозиционной установке (рис. 6.13 [65]), оснащенной магнетронной распылительной системой (МРС), дуговым (ДИ) и автономным (АИИ) источниками ионов. Образцы подложек могут закрепляться на наклоняемом столике, размещенном на вводе вращения.

Наличие трех источников и наклоняемого столика позволило реализовать несколько вариантов нанесения тонкопленочных покрытий:

- проводить активацию поверхности подложки перед нанесением пленки с помощью АИИ;
- наносить пленку с помощью МРС или ДИ с ионно-лучевым ассистированием;

- наносить пленку под углом к поверхности подложки;
- наносить многокомпонентную пленку при одновременной работе двух или трех источников, причем одним из компонентов может быть, например, алмазоподобный углерод, осаждаемый с помощью АИИ из ионного пучка;
- наносить многослойные тонкопленочные покрытия при последовательной работе двух или трех источников:

На данной установке ионно-плазменными методами наносились пленки Ti (МРС) и алмазоподобного углерода a-C:H (АИИ), а также комбинации этих материалов.

6.2.3. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Для получения высококачественных тонких пленок и многослойных структур используют чаще всего механизмы эпитаксиального роста материала пленки на соответствующей монокристаллической подложке. Наибольшее распространение получил метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [66], позволяющий формировать совершенные монокристаллические слои различных материалов в условиях сверхвысокого вакуума. Этот метод успешно применяется для выращивания тонких пленок полупроводников, металлов, диэлектриков, магнитных материалов, высокотемпературных сверхпроводников и многих других веществ.

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) по существу является развитием до совершенства технологии вакуумного напыления тонких пленок. Ее отличие от классической технологии вакуумного напыления связано с более высоким уровнем контроля технологического процесса и в использовании сверхвысокого вакуума. Давление остаточных газов в вакуумной камере поддерживается ниже 10^{-8} Па ($\sim 10^{-10}$ мм рт. ст.). В методе МЛЭ тонкие монокристаллические слои формируются на нагретой монокристаллической подложке за счет реакций между молекулярными или атомными пучками и поверхностью подложки. Высокая температура подложки способствует миграции атомов по поверхности, в результате которой атомы занимают строго определенные положения. Этим определяется ориентированный рост кристалла формируемой пленки на монокристаллической подложке. Успех процесса эпитаксии зависит от соотношения между параметрами решетки пленки и подложки, правильно выбранных соотношений между интенсивностями падающих пучков и температуры подложки. Когда монокристаллическая пленка растет на подложке, отличающейся от материала пленки, и не вступает с ним в химическое взаимодействие, то такой процесс называется гетероэпитаксией. Когда подложка и пленка по химическому составу не отличаются или незначительно отличаются друг от друга, то процесс называется гомоэпитаксией или автоэпитаксией. Ориентированное наращивание

слоев пленки, которая вступает в химическое взаимодействие с веществом подложки, называют хемозпитаксией. Граница раздела между пленкой и подложкой имеет ту же кристаллическую структуру, что и подложка, но отличается по составу как от материала пленки, так и материала подложки.

По сравнению с другими технологиями, используемых для выращивания тонких пленок и многослойных структур МЛЭ характеризуется, прежде всего, малой скоростью роста и относительно низкой температурой роста. К достоинствам этого метода следует отнести возможность резкого прерывания и последующего возобновления поступления на поверхность подложки молекулярных пучков различных материалов, что наиболее важно для формирования многослойных структур с резкими границами между слоями. Получению совершенных эпитаксиальных структур способствует и возможность анализа структуры, состава и морфологии растущих слоев в процессе их формирования методом дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС).

Упрощенная схема ростовой камеры МЛЭ показана на рис. 6.14. Испарение материалов, осаждаемых в сверхвысоком вакууме на подложку, закрепленную на манипуляторе с нагревательным устройством, осуществляется с помощью эффузионных ячеек (эффузия – медленное истечение газов через малые отверстия). Эффузионная ячейка представляет собой цилиндрический либо конический тигель диаметром 1–2 см и длиной 5–10 см. На выходе ячейка имеет круглое отверстие — диафрагму диаметром 5–8 мм. Для изготовления тигля используют пиролитический графит высокой чистоты либо нитрид бора BN. Поверх тигля располагаются нагревательная спираль из танталовой проволоки и тепловой экран, изготовленный обычно из танталовой фольги.

Эффузионные ячейки могут работать в области температур до 1400°C и выдерживать кратковременный нагрев до 1600°C. Для испарения тугоплавких материалов, которые используются в технологии магнитных тонких пленок и многослойных структур, нагревание испаряемого материала осуществляется электронной бомбардировкой. Температура испаряемого вещества контролируется вольфрам-рениевой термопарой, прижатой к тиглю. Испаритель крепится на отдельном фланце, на котором имеются электрические выводы для питания нагревателя и термопары. Как правило, в одной ростовой камере располагается несколько испарителей, в каждом из которых размещены основные компоненты пленок и материалы легирующих примесей.

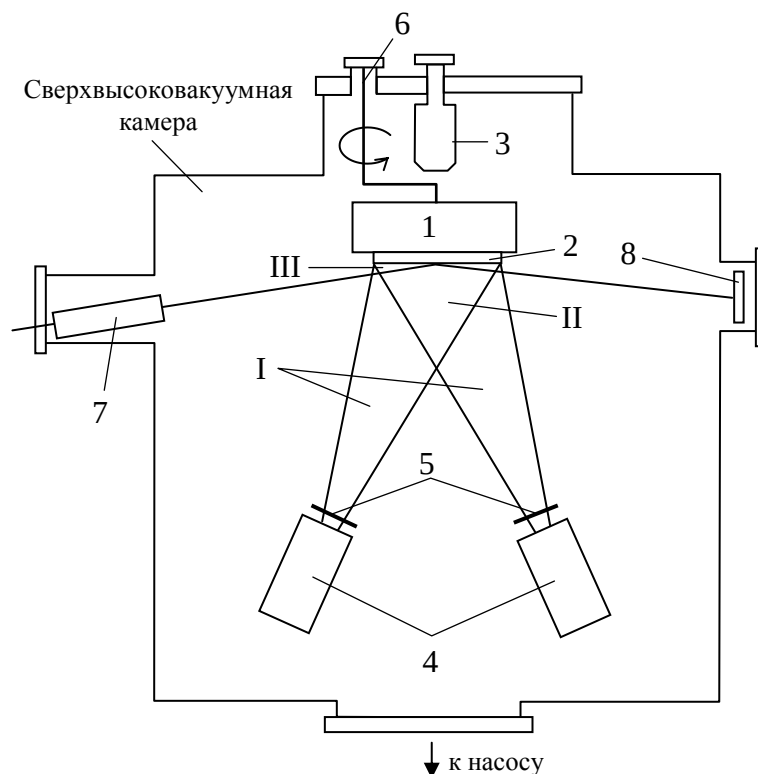


Рисунок 6.14 Схема простейшей установки молекулярно-лучевой эпитаксии: 1 — держатель образца с нагревателем, 2 — образец, 3 — масс-спектрометр, 4 — эффузионные ячейки, 5 — заслонки, 6 — манипулятор, 7 — электронная пушка ДОБЭ, 8 — люминесцентный экран

Конденсация на подложку нового материала из газовой фазы определяется скоростью столкновения атомов или молекул с подложкой (число частиц, поступающих за единицу времени на единицу площади):

$$r = \frac{p}{\sqrt{2\pi MkT}}, \quad (6.3)$$

где p — давление паров, M — молекулярный вес частиц, k — постоянная Больцмана и T — температура источника.

Частица, конденсированная из газовой фазы, может сразу же покинуть поверхность подложки или диффундировать по поверхности. Процесс поверхностной диффузии может привести к адсорбции частицы на поверхности подложки или растущей пленки или к процессу поверхностной агрегации, сопровождающимся образованием на поверхности зародышей новой кристаллической фазы конденсируемого материала. Адсорбция отдельных атомов, как правило, происходит на ступеньках роста или других дефектах. Атомный процесс взаимодиффузии, при котором атомы пленки и подложки обмениваются местами, играют важную роль в процессе эпитаксиального роста. В результате этого процесса граница между подложкой и растущей пленкой становится более гладкой.

Процессы на поверхности, сопровождающие эпитаксиальный рост при МЛЭ могут быть описаны количественно. Каждый из индивидуальных атомных процессов, рассмотренных выше, характеризуется собственной энергией активации и может быть в первом приближении представлен экспоненциальным законом. Скорость десорбции, например

$$v \propto \exp \left[\frac{E_d}{kT_s} \right], \quad (6.4)$$

где E_d — энергия активации процесса десорбции, T_s — температура подложки.

Компоновки установок МЛЭ весьма разнообразны и определяются, формой поверхности, на которую наносится покрытие, числом слоев и составом каждого из слоев покрытия. На рис. 6.15 [67] показана схема установки МЛЭ, используемая для выращивания элементарных полупроводников. Количество эффузионных ячеек зависит от состава пленки и наличия легирующих примесей. Для выращивания элементарных полупроводников (Si, Ge) требуется один источник основного материала и источники легирующей примеси n- и p-типа. В случае сложных полупроводников (двойных, тройных соединений) требуется отдельный источник для испарения каждого компонента пленки. Температура эффузионной ячейки определяет величину потока частиц, поступающих на подложку, и тщательно контролируется. Управление составом основного материала и легирующих примесей осуществляется с помощью заслонок, перекрывающих тот или иной поток. Если в ходе выращивания структуры требуется резко менять концентрацию одной и той же примеси, то используют несколько источников этой примеси при разной температуре эффузионной ячейки. Однородность состава пленки по площади и ее кристаллическая структура определяются однородностью молекулярных пучков. Для повышения однородности подложка с растущей пленкой постоянно вращается.

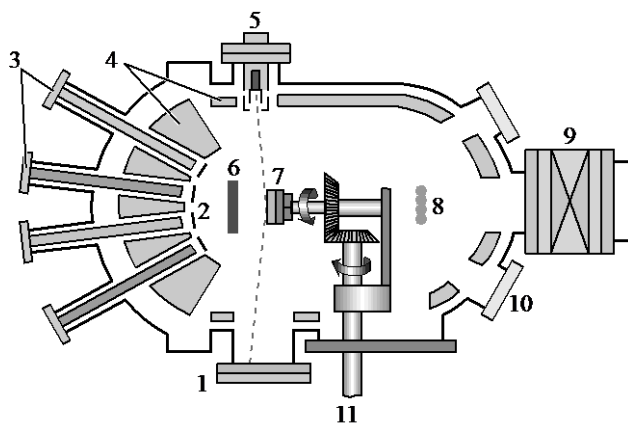


Рисунок 6.15 Схема установки для молекулярно-лучевой эпитаксии: 1 — флуоресцентный экран дифрактометра, 2 — заслонки эффузионных испарительных ячеек, 3 — эффузионные испарители с веществом, 4 — экраны с азотным охлаждением, 5 — электронная пушка дифрактометра, 6 — основная заслонка, 7 — подложка, 8 — датчик, 9 — блок питания, 10 — датчик, 11 — основание установки.

ка, 7 — вращающийся держатель подложки, 8 — ионизационный индикатор, 9 — шлюзовой клапан с вакуумным шлюзом для смены образцов, 10 — смотровое окно, 11 — ось двигателя для вращения подложки и питание нагревателя подложки. Пунктиром показан ход электронного луча дифрактометра

6.2.4. Импульсное лазерно-плазменное напыление

Качество полученных лазерным методом пленок сравнимо с качеством пленок, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. К основным достоинствам лазерного напыления по сравнению с методом молекулярно-лучевой эпитаксии можно отнести снижение температуры эпитаксиального роста и точный контроль толщины напыляемой пленки.

Интересные новые возможности методики лазерно-плазменного напыления открывает применение лазерной абляции ультракороткими импульсами. Работы по развитию этого направления были начаты по инициативе А.М.Прохорова.

Схема установки лазерного напыления тонких пленок представлена на рис. 6.16. Излучение ультрафиолетового эксимерного лазера с помощью линзы фокусируется на поверхности твердой мишени. Под действием лазерного излучения с поверхности мишени испаряется вещество и, как правило, образуется плазма.

Плазма, расширяясь при разлете по нормали к мишени, достигает подложки, на поверхности которой и происходит рост пленки. В качестве мишени применяются диски из необходимых материалов (металлы, сплавы, полупроводниковые кристаллы, керамики, и составные мишени). Плотность энергии лазерного излучения Φ на поверхности мишени в различных процессах изменяется от 1 до 22 Дж/см² при изменении расстояния между линзой и мишенью, т. е. при изменении размеров пятна фокусировки. Плоскости мишени и подложки, как правило, параллельны друг другу и отклонены на 20° от вертикали. Расстояние между ними может составлять от 25 до 120 мм. ВЧ возбуждение буферного газа (нагнетаемого в рабочую камеру) осуществляется генератором с частотой 50–100 кГц.

Вакуумная камера откачивается турбомолекулярным или диффузионным насосом до давления порядка 10⁻⁶ мм рт. ст. Внутри камеры располагаются мишень, сепаратор капель и нагреватель подложки. Нагреватель позволяет поддерживать температуру подложки в пределах 50–1000°C. Абляция мишени проводилась излучением эксимерных лазеров (KrF, $E = 300$ мДж, $\tau = 20$ нс, $\lambda = 248$ нм, $f = 10$ Гц), которое фокусировалось линзой из кварца КУ-1 на мишень под углом от 20° до 50°.

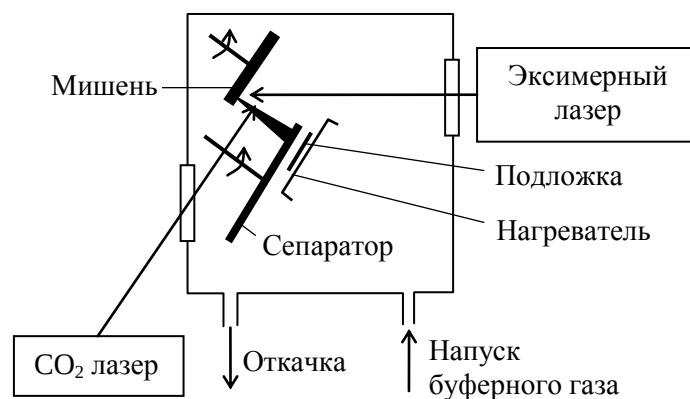


Рисунок 6.16 Схема установки для импульсного лазерно-плазменного напыления тонких пленок

При использовании метода импульсного лазерно-плазменного напыления (ИЛН) реализованы некоторые его модификации, обеспечивающие повышение качества кристаллической структуры пленки и стабильность ее параметров:

1. Использование сепаратора частиц позволяет устранить попадание капель и кластеров на пленку в процессе роста.

2. При облучении эрозионного факела мощным ИК (инфракрасным) излучением CO₂ лазера в методе ИЛН осуществляется управление энергетическим спектром разлетной плазмы, играющим определяющую роль в процессе роста пленки. Высокие энергии частиц (до 100 эВ) обеспечивают возможность стехиометрического роста пленки.

3. Контролируемое изменение состава буферного газа и управление степенью возбуждения и ионизации частиц буферного газа высокочастотным разрядом в методе ИЛН позволяет осуществлять легирование возбужденными атомами и ионами из газовой фазы.

Благодаря уникальным свойствам тонкопленочных структур, создаваемых методом ИЛН, реализуется возможность создания бездефектных эпитаксиальных пленок. В Институте лазерных и информационных технологий (ИПЛИТ) РАН отработаны технологии напыления различных материалов: InGaAs, пленок Bi и Ta, в которых наблюдался квантово-размерный эффект, эпитаксиальных структур *n*- и *p*-типа на базе ZnO.

Методу импульсного лазерного напыления присущи некоторые недостатки, одним из которых является образование капель при абляции мишени, которые, естественно, попадают на выращиваемую пленку. Избавиться от капель, меняя режимы напыления не удастся. Избавиться от попадания капель на поверхность выращиваемой пленки позволяет метод перекрещивающихся пучков [68], однако при этом значительно усложняется установка и снижается скорость осаждения.

6.3. Свойства нанопокровтий

Большинство соединений, применяемых в качестве упрочняющих покрытий, характеризуются высокими значениями микротвёрдости, но при этом являются достаточно хрупкими. Отмеченное свойство заметно снижает эффект от их применения и ограничивает область их использования. Поэтому в настоящее время особый интерес во всем мире вызывают исследования, связанные с получением нанопокровтий с размерами зерен менее 100 нм, позволяющее реализовать в одном покрытии уникальный комплекс свойств.

Нанопокровтие (пленка наноразмерной толщины на поверхности объемного материала) может рассматриваться как двухмерная структура. В трехмерной структуре внутренняя энергия может увеличиваться только благодаря увеличению энергии связи и числа связей, состава и структуры материала. Увеличение твердости в этом случае приводит к повышению хрупкости. У двухмерной поверхностной структуры при повышении энтропии (например, при закалке), как показали опытные исследования, пластичность может увеличиваться [69].

Наноструктуры (в том числе поверхностные) имеют более высокую теплоемкость, чем обычные структуры (с зернами микронного размера). Следовательно, наноразмерные структуры соответствуют более высокому уровню внутренней энергии и энтропии системы.

Таким образом, при использовании нанопокровтий имеют место два эффекта: *эффект, связанный с наноразмерной структурой покрытия, и эффект, связанный с переходом от трехмерной системы к двухмерной*, для которой увеличение внутренней энергии и энтропии не повышают хрупкость.

На практике эффект от наноразмерной структуры покрытия проявляется следующим образом. Как известно, объективным критерием эффективности упрочнения является отношение твердости к модулю упругости H_v/E . Исследования свойств наноструктурных пленок диборида тантала [70], полученных высокочастотным магнетронным напылением показали, что по мере уменьшения размера зерна в пленке отношение H_v/E растет (см. табл. 6.1), т.е. эффективность упрочнения повышается.

Таблица 6.1 Механические характеристики пленок борида тантала

Размер зерен, нм	Твердость H_v , ГПа	Модуль упругости E , ГПа	H_v/E
~ 10	40	242	0,173
~ 15	36	237	0,156
~ 20	33	231	0,147

Иллюстрацией эффекта перехода от трехмерной системы к двухмерной является резкое повышение твердости пленки при уменьшении ее толщины. Исследования зависимости мик-

ротвердости тонких пленок алюминия, меди, никеля и ниобия от их толщины [71] показали, что имеет место явление, называемое наноэффектом, когда максимум микротвердости наблюдается при толщине пленки 100...150 нм (см. рис. 6.17). Уменьшение твердости при толщине менее 100 нм связано с нарушением цельности пленки и большим поверхностных влиянием свойств материала, на который наносится покрытие.

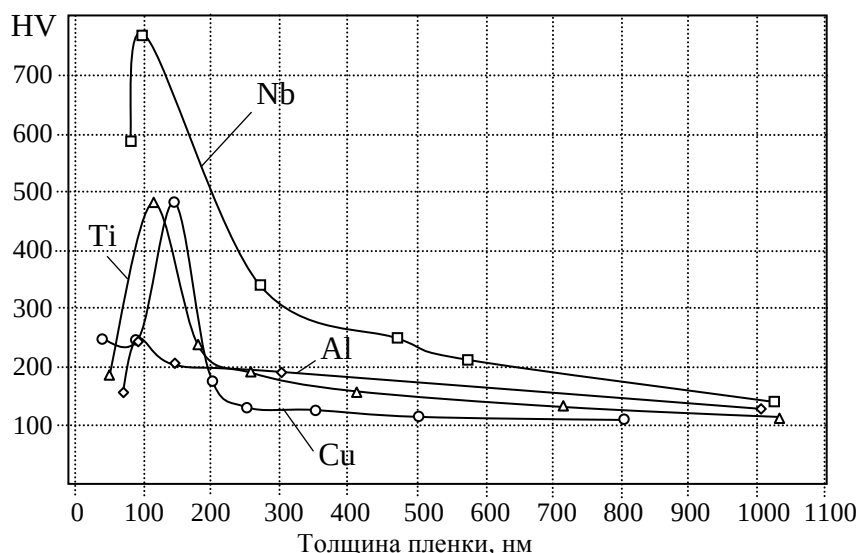


Рисунок 6.17 График зависимости твердости наноразмерных Al, Cu, Ni, Nb-пленок от их толщины

На механические характеристики нанопокровтий также оказывают влияние условия формирования покрытия. В Институте сильноточной электроники СО РАН были исследованы покрытия, полученные методом совмещенного с низкоэнергетическими ($U = 300$ эВ) ионами азота вакуумно-дугового распыления мишеней титана Ti и Ti-Si-B в среде азота давлением 0,1 МПа. В качестве подложки использовалась нержавеющая сталь 12X18H10T, твердые сплавы ВК-8 и ТК-15.

Измерения твердости (Ti-Si-B-N)-покрытий при различных условиях осаждения показали, что при большей величине соотношения токов катодов Ti/(Ti-Si-B) и большей температуре осаждения увеличивается значение твердости покрытия (см. табл. 6.2). При этом толщина покрытия оставалась постоянной (20-25 нм) [72].

Таблица 6.2 Зависимость твердости (Ti-Si-B-N)-покрытия от условий осаждения

№№ покрытий	Соотношение токов катодов Ti/Ti-Si-B, температура осаждения T , °C	Средние значения микротвердости H_μ , ГПа
1	1:1, 200	21÷24
2	3:1, 200	33÷34
3	4,5:1, 200	43÷46
4	5,6:1, 200	43÷46
5	5:1, 400÷450	50÷55

Большой интерес представляют многослойные покрытия, особенно со слоями из различных материалов. Результаты исследования микротвердости многослойных структур на основе нанопленок, нанесенных на алюминиевую подложку, показали, что, чередуя в многослойном покрытии мягкие и твердые слои, варьируя толщиной отдельного слоя и количеством слоев, можно существенно повысить твердость покрытия. Из исследованных [69] тонкопленочных покрытий наибольшей твердостью обладает композиция титан/гидрогенизированный углерод/титан ($\text{Ti}/\alpha\text{-C:H}/\text{Ti}$) с толщиной слоев 30...35 нм (рис. 6.18).

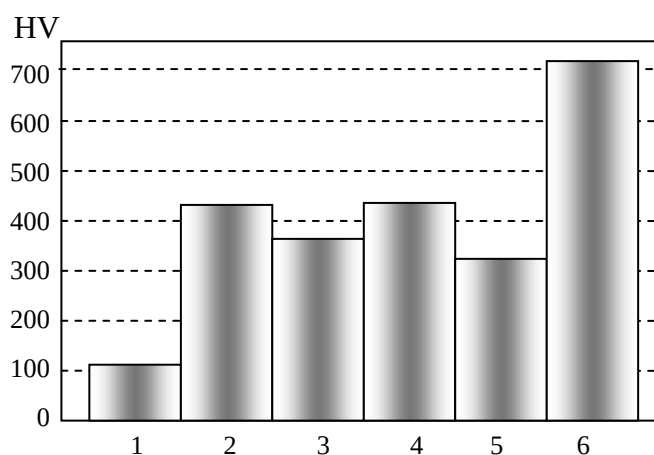


Рисунок 6.18 Влияние толщины и количества слоев на микротвердость покрытия: 1 — Al основа; 2 — Ti (120 нм); 3 — $\alpha\text{-C:H}$ (100 нм); 4 — Ti (120 нм)/ $\alpha\text{-C:H}$ (100 нм); 5 — Ti(120 нм)/ $\alpha\text{-C:H}$ (150 нм)/Ti(120 нм); 6 — Ti(35 нм)/ $\alpha\text{-C:H}$ (30 нм)/Ti(35 нм)

7. Нанотехнологии поверхностной модификации

7.1. Поверхностное наноструктурирование

Технологии поверхностного наноструктурирования, т.е. создание в поверхностном слое компактированного материала структур, имеющих характерный масштаб менее 100 нм, развиваются в последние несколько лет особенно быстро. Разнообразие методов, используемый для создания поверхностных наноструктур, также быстро расширяется.

Объемное наноструктурирование материалов, т.е. создание наноструктурных компактов, — технологически сложный процесс, сопряженный с большими производственными затратами. Поэтому особую привлекательность получает развитие технологий поверхностного наноструктурирования, реализация которых существенно проще и требует меньших затрат. При этом эксплуатационные свойства изделий с поверхностным наноструктурированием во многих случаях мало отличаются от свойств наноструктурированных компактов. К числу таких случаев относятся упрочнение и антифрикционная обработка трущихся поверхностей, повышение коррозионной стойкости и др.

Не решены также проблемы создания наноструктурных состояний в изделиях больших размеров или деталях сложной геометрии, наноструктурные материалы не могут эффективно работать при высоких температурах, их невозможно соединять методами сварки или пайки без значительного снижения механических свойств.

В Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) развивается новое научное направление — физическая мезомеханика материалов. Исследования, проводимые в этом направлении, показали, что значительное повышение служебных свойств конструкционных материалов (усталостной прочности, жаропрочности, жаростойкости, износостойкости) может быть достигнуто путем формирования наноструктурных состояний в поверхностном слое конструкционных и инструментальных материалов. Деформируемое твердое тело является многоуровневой, иерархически самоорганизующейся системой, в которой поверхностный слой является важной функциональной подсистемой. Если его наноструктурировать, то пластическая деформация может быть локализована в тонком поверхностном слое. На границе раздела ввиду различия механических, физико-химических, термических и других характеристик поверхностного слоя и подложки возникают квазипериодические осциллирующие напряжения с периодом осцилляции, равным размеру нанозерен. В результате формируется напряженно-деформированное состояние в виде «шахматной доски» с растягивающими и сжимающими напряжениями. Кон-

кретные значения напряжений и деформаций и характер их распределения зависят от толщины поверхностного слоя и отличия их свойств от свойств подложки.

При приложении внешней циклической нагрузки пластическая деформация будет распространяться только в наноструктурированном поверхностном слое. А потоки дефектов растекаются по клеточкам наноструктуры с растягивающими напряжениями, не создавая опасной локализации пластической деформации и не проникая внутрь кристалла. Это существенно повышает усталостную прочность материала.

Существующие в настоящее время методы поверхностного наноструктурирования можно условно разделить на три группы: поверхностная наноакалка (ПНЗ), поверхностное периодическое наноструктурирование (нано-ППС) и поверхностное деформационное наноструктурирование (ПДН).

Поверхностная наноакалка — методы, при которых с помощью быстрого охлаждения и последующего отжига образовавшейся аморфной структуры в поверхностном слое формируется неупорядоченная наноструктура.

Известно, что при высоких скоростях охлаждения расплава (порядка 10^6 К/с) образование и рост новых центров кристаллизации значительно замедляется, а при достижении некоторого критического значения и вовсе прекращается. При этом кристаллическая структура не образуется. В то же время, если скорость охлаждения не превышает критического значения, материал будет иметь наноструктурное состояние. В ряде случаев можно использовать контролируемый переход материала из аморфной фазы в кристаллическую для получения необходимых свойств (в частности повышения износостойкости). При этом вначале путем закалки поверхностный слой материала переводится в аморфное состояние, а затем осуществляется отжиг, в результате которого зерна материала растут, и поверхностный слой материала переходит из аморфного в наноструктурное состояние.

Нагрев материала для наноакалки может осуществляться с помощью высокочастотного лазерного облучения, плазменной обработки, высокочастотного индукционного воздействия, облучения пучками электронов.

В Институте сильноточной электроники СО РАН под руководством академика Г. Месяца работы по созданию электронно-ионно-плазменных технологий ведутся в течение двух десятков лет. Один из ярких примеров практического использования разработок ИСЭ СО РАН — технология наноструктурирования поверхности металлов и сплавов низковольтными импульсными электронными пучками [73].

Принцип электронно-пучковой модификации поверхности достаточно прост. Воздействие сильноточного импульсного электронного пучка приводит к импульсному нагреву, расплавлению и сверхбыстрой рекристаллизации тонкого поверхностного слоя металли-

ческого изделия вследствие того, что само изделие остается практически холодным. Модифицированный таким образом поверхностный слой приобретает нанокристаллическую структуру, обладающую уникальными свойствами: он имеет меньшую шероховатость поверхности, что позволяет использовать электронно-пучковую обработку вместо механической полировки изделий. Слой с нанокристаллическим состоянием многофазной структуры защищает поверхность от коррозии. Обработка режущего инструмента на импульсной электронно-лучевой установке позволяет получить материал с высокими прочностными свойствами, высокой стойкостью к ударным нагрузкам и термоциклированию. Разработанная технология позволяет модифицировать поверхность инструмента, изготовленного даже из такого тугоплавкого материала, как карбид вольфрама, при этом срок службы инструмента повышается вдвое.

Поверхностное периодическое наноструктурирование (нано-ППС) — процесс создания резонансных и нерезонансных поверхностных периодических наноструктур под действием нано- или фемтосекундного лазерного излучения.

В последние годы разработана технология наноструктурирования поверхности металла под действием фемтосекундных ($1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$) импульсов поляризованного излучения.

В частности, экспериментальные исследования показали [74], что под действием серии импульсов лазерного излучения с $\lambda = 800 \text{ нм}$ и $\tau = 66 \text{ фс}$ происходит микро- и наноструктурирования поверхности вольфрама. Образующиеся регулярные резонансные периодические структуры имеют два характерных пространственных масштаба: 500 нм (обусловлен интерференцией падающего излучения с поверхностными плазмонами) и 30 нм (см. рис. 7.1). Масштаб 500 нм характерен для центральной области поверхности, масштаб 30 нм — для периферийных областей.

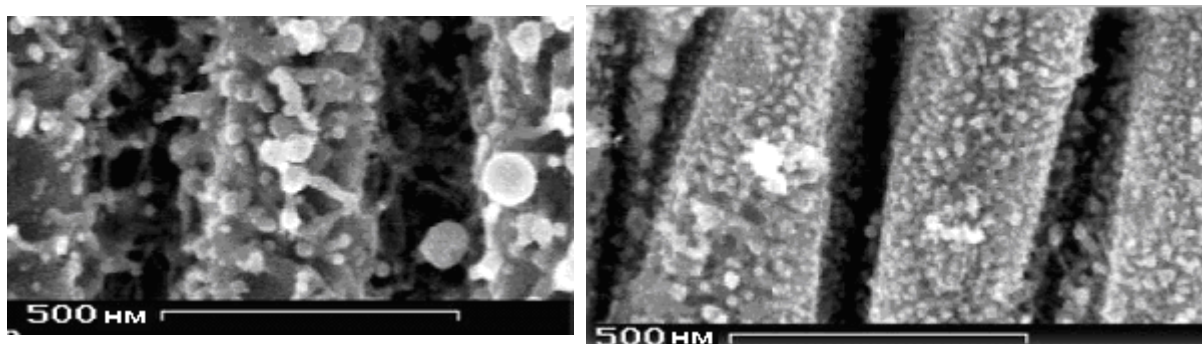


Рисунок 7.1 Характерные центральная (слева) и периферийная (справа) области поверхности вольфрама, облученные фемтосекундными импульсами с $Q = 0,44 \text{ Дж/см}^2$

Экспериментальный график (рис. 7.2) построен исходя из данных по зависимости пороговой величины числа импульсов N^* , необходимых для формирования периодических поверхностных структур (ППС), от Q . Здесь N^* — число импульсов, принимаемое за начало формирования микроструктур, позволяющее при калориметрических измерениях обнаружить анизотропию поглощательной способности — разницу в поглощении p - и s -поляризованного излучения. Величина $1/N^*$ характеризует скорость формирования ППС. Из рис. 7.2 следует, что, начиная с $Q = 0,17 \text{ Дж/см}^2$ и вплоть до $Q = 0,64 \text{ Дж/см}^2$ наблюдается сверхлинейное увеличение скорости формирования резонансных микроструктур, а при больших плотностях энергии — быстрый спад.

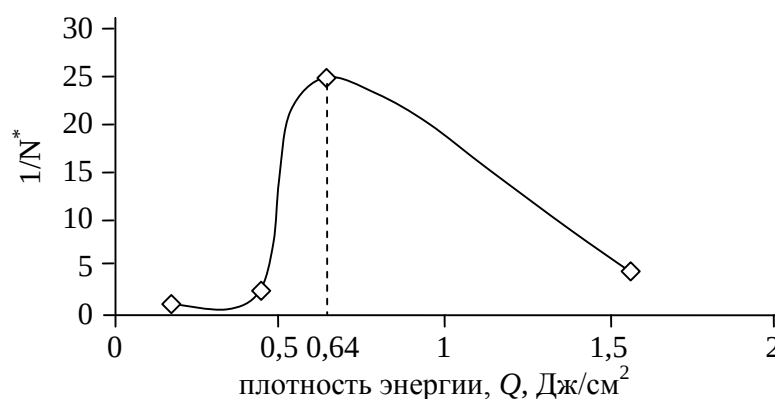


Рисунок 7.2 Зависимость скорости нарастания периодических резонансных микроструктур $1/N^*$ на поверхности вольфрама от плотности энергии воздействующего излучения Q

В настоящее время большой практический интерес представляет разработка физических основ новых методов наноструктурирования поверхности ряда высокотехнологичных материалов, т.е. создания одномерных и двумерных рельефов с характерными периодами менее 100 нм.

Решение данной задачи может быть реализована на основе использования лазерно-индуцированной неустойчивости поверхности, возникающей под воздействием наносекундного излучения в вакуумном ультрафиолете (ВУФ). В частности, может быть осуществлено прямое лазерное наноструктурирование поверхности с помощью F_2 -лазера с длиной волны 157 нм.

При прямом лазерном наноструктурировании модификация поверхностного профиля происходит наиболее просто — одним лазерным лучом, а не двумя (сведенными для создания интерференционной картины), и без использования для записи структур в дополнение к лазерному лучу иглы атомно-силового или туннельного микроскопа, как это было в ряде первых работ по наноструктурированию. Исследования показали, что существует два типа поверхностной неустойчивости — «резонансная» и «нерезонансная». Для «нере-

зонансного» типа неустойчивости можно ожидать развития поверхностных рельефов с нанопериодами для таких процессов как лазерно-индуцированное испарение и осаждение в отсутствие расплава, если использовать материалы, отличающиеся низкой температуро-проводностью (10^{-2} – 10^{-3} см²/с) и высоким коэффициентом поглощения (порядка 10^6 см⁻¹) на данной длине волны 157 нм. К таким материалам относятся графит, некоторые полимеры и керамики.

Поверхностное деформационное наноструктурирование (ПДН). ПДН — использование местной пластической деформации с наноразмерной величиной и периодичностью, создаваемой в верхнем слое детали вследствие определенного контактного взаимодействия твердого и гладкого инструмента (в форме шара, диска, ролика или другого) с обрабатываемой поверхностью. К методам ПДН, в частности, следует отнести упрочняющее индентирование.

7.2. Изменение химического состава поверхностного слоя

7.2.1. Метод термической диффузии

Изменение химического состава поверхностного слоя материала методом термической диффузии (термохимическая обработка) — один из наиболее распространенных способов поверхностной модификации материалов (изделий, инструментов и т.д.).

Прямой термодиффузионный эффект (для газов) заключается в том, что при наличии постоянной разницы температур по обе стороны перегородки, разделяющей один и тот же газ, возникает, растет и становится постоянной разницей давлений, даже если вначале ее не было. Таким образом, разность (градиент) температур приводит к разнице (градиенту) концентраций. Термодиффузионный эффект реализуется и в конденсированных системах — жидких (эффект Сорé) и твердых.

Частными методами термохимической обработки являются азотирование, карбонизация (цементация), карбонитрирование (нитроцементация), хромирование, никелирование и др. При азотировании поверхностный слой сплавов на основе железа обогащается азотом, при карбонизации — углеродом, при карбонитрировании — азотом и углеродом.

Наиболее распространенным методом термохимической обработки является азотирование. К азотированию прибегают с целью повышения поверхностной твердости изделий, их износостойкости, предела усталости и коррозионной стойкости в воздухе, воде, паре и других средах. Сердцевина сохраняет свойства исходного материала. Перед азотировани-

ем стали закаливают, отпускают на сорбит при 650°C и подвергают механической обработке, включая шлифование. Окончательно шлифуют или доводят изделие после азотирования. Но можно использовать изделия и сразу после азотирования.

Очень сильно, достигая 1200 HV, повышается твердость легированных сталей. Больше всего этому способствуют нитридообразующие элементы: алюминий, титан, ванадий, хром, молибден и др. Внедренные в кристаллическую решетку железа, атомы этих элементов повышают растворимость азота в феррите в десятки раз, чем усиливают эффект дисперсионного твердения. В азотированных слоях создаются значительные остаточные напряжения сжатия, что приводит к повышению предела усталости. Твердость азотированной стали сохраняется до 550-600°C, в то время как цементованный слой, имеющий мартенситную структуру, начинает терять твердость уже при 200°C.

Азотирование проводят в герметически закрытых муфельных печах в среде газообразного аммиака NH_3 при 500-700°C. В этом интервале температур аммиак диссоциирует с выделением атомарного азота: $\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H} + \text{N}$. Адсорбируясь на поверхности металла, атомарный азот диффундирует в его кристаллическую решетку, образуя различные азотсодержащие фазы.

Участки изделия, не подлежащие азотированию, защищают нанесением тонких слоев олова, жидкого стекла или никеля. На азотирование, происходящее при сравнительно низких температурах, требуется значительно больше времени, чем на цементацию. Так, при температуре 500–520°C для получения азотированного слоя толщиной 0,3-0,6 мм необходимо затратить от 24 до 90 ч. Повышение температуры ускоряет процесс, но снижает твердость поверхностного слоя. Поэтому азотирование при температурах 600–700°C проводят с целью повышения коррозионной стойкости, а не твердости. На поверхности изделия образуется тонкий слой (10–40 мкм) нитрида Fe_3N , обладающего высокой коррозионной стойкостью. Твердость такого слоя относительно низкая — 800 HV.

Широкое применение получило азотирование изделий из титановых сплавов. Процесс проводят чаще всего в среде технического азота, очищенного от кислорода и влаги, при температуре 850–950°C в течение 10–50 ч. Более высокие температуры неприемлемы из-за сильного роста зерна в сердцевине. На поверхности изделий образуется износостойкий, уменьшающий схватывание трущихся поверхностей слой нитрида TiN толщиной 0,1–0,15 мм.

Для сокращения длительности обработки был разработан метод, согласно которому азотирование проводится в тлеющем разряде, что одновременно позволяет вместо аммиака использовать газообразный азот. Метод получил название ионное азотирование (ионитрирование).

Впоследствии был разработан метод насыщения поверхности в цианид-цианатных расплавах, получивший название жидкостного азотирования (тенифер-процесс), который применяется для обработки инструмента и деталей из легированных и нелегированных углеродистых сплавов, чугуна или металлокерамики. Тенифер-процесс позволит достичь значительного снижения времени азотирования.

В качестве источника азота также может использоваться гранулят (азотирование в порошке). Если солевые растворы или гранулят наряду с азотом содержат углерод, одновременно с азотированием происходит насыщение поверхности углеродом — осуществляется карбонитрирование (нитроцементация).

Азотированию подвергают детали авиадвигателей, дизелей, турбин, некоторые инструменты.

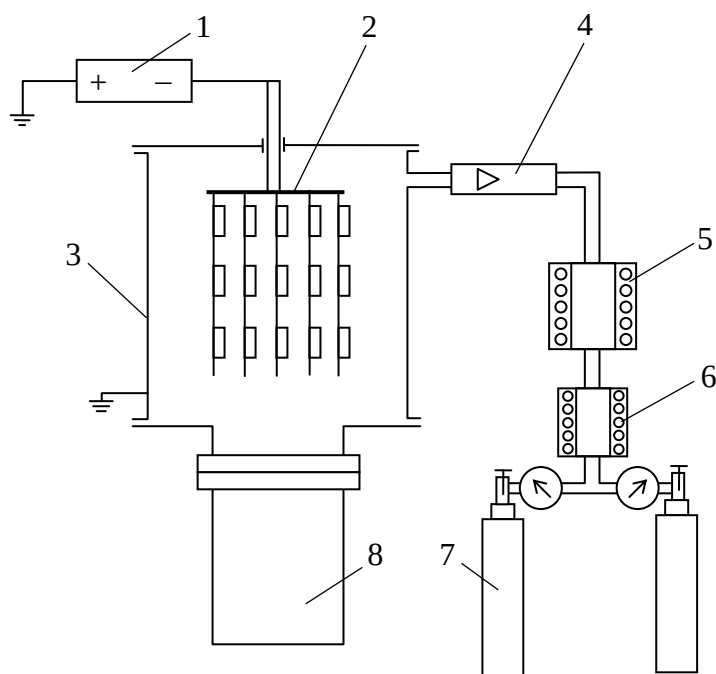


Рисунок 7.3 Принципиальная схема установки для ионного азотирования в тлеющем разряде: 1 — источник питания; 2 — навеска с обрабатываемыми изделиями; 3 — вакуумная камера; 4 — ротаметр; 5,6 — фильтры; 7 — баллоны с газом; 8 — форвакуумный насос

Для прецизионной обработки (упрочнения) поверхности наилучшим способом термохимической обработки является ионное азотирование. Рассмотрим подробнее два различных варианта реализации процесса ионного азотирования: ионное азотирование в тлеющем и в вакуумно-дуговом разрядах.

Технологический процесс **ионного азотирования в плазме тлеющего разряда** заключается в следующем (рис. 7.3). После герметизации камеры вакуумным насосом откачивается воздух до давления 2–4 Па. Затем остатки воздуха из камеры удаляются 2–3-кратной продувкой ее рабочим газом 1 из баллонов при давлении 10 Па и откачкой до ис-

ходного давления. Рабочий газ перед поступлением в камеру очищается фильтрами от влаги и кислорода. Далее к инструментам (катоду) и внутренней поверхности заземленной рабочей камеры (аноду) подается напряжение от источника постоянного тока, которое плавно повышается примерно до 1000 В. При этом давление в камере увеличивается до 10 Па. Между катодом и анодом возбуждается тлеющий разряд, ионизирующий газовую среду. На этой стадии осуществляется катодное распыление. Ионы газа, бомбардируя поверхности инструментов, очищают их от возможных загрязнений и окислов и таким образом подготавливают к азотированию. Затем начинается вторая стадия процесса — азотирование. Плавно повышая давление газовой среды в рабочей камере и силу тока, инструменты нагревают до заданной температуры. При этом рабочее напряжение составляет 350–550 В. В этой области давлений тлеющий разряд обладает двумя особенностями: основное падение напряжения происходит в прикатодной области протяженностью от долей до нескольких миллиметров; в определенном диапазоне плотность тока по всей поверхности катода поддерживается практически одинаковой. Благодаря этому удается обеспечить равномерный нагрев и насыщение легирующими элементами большого числа изделий даже сложного профиля. По окончании технологической выдержки производят охлаждение изделий в вакууме или в потоке газа. Температура в установке может измеряться с помощью термопары, введенной в глухое отверстие образца, близкого по форме к азотируемым изделиям, расположенного рядом с ними и являющегося также как и они катодом.

Для реализации процесса ионного азотирования и других видов ионной химико-термической обработки сегодня в промышленности используются технологические установки тлеющего разряда разнообразных моделей [75].

Азотирование в вакуумно-дуговом разряде. Вакуумно-дуговой разряд, который может быть использован для проведения процесса ионного азотирования, представляет собой несамостоятельный дуговой газовый разряд, эмиттером электронов для поддержания которого служит вакуумно-дуговой испаритель, отделённый от рабочего объёма вакуумной камеры экраном, непроницаемым для частиц испаренного металла, и пропускающим газ и электроны. Ток дугового разряда составляет несколько десятков или сотен ампер, а диапазон давлений, при которых он существует, составляет 0,01... 1 Па, что значительно ниже давлений газа в тлеющем разряде. Такой разряд может существовать в разнообразных газовых средах, т.е. имеется возможность проводить химико-термическую обработку в различных насыщающих газах и их смесях.

На рис. 7.4 представлена простейшая схема установки для азотирования с использованием двухступенчатого вакуумно-дугового разряда. Вакуумная камера снабжена вакуумно-дуговым испарителем с источником питания. Испаритель отделён от основной рабо-

чей части камеры оптически непрозрачным проницаемым для газа и электронов экраном. Корпус вакуумной камеры является анодом испарителя. Дополнительный анод находится под потенциалом более положительным, чем корпус камеры. В камере находится изолированный от неё подложкодержатель с обрабатываемыми инструментами. На него может быть подан положительный или отрицательный потенциалы от источников питания с помощью переключателя.

Для проведения процесса азотирования включают испаритель, источник питания разряда, и напускают в камеру насыщающий газ (N_2 ; $N_2 + H_2$; $N_2 + H_2 + Ag$ и др.), устанавливая заданное его давление. В объеме между экраном и дополнительным анодом зажигается дуговой газовый разряд, в котором ионизируется насыщающий газ. Обычно величина тока этого разряда составляет 60...200 А и зависит от количества обрабатываемых изделий. Регулируя величину напряжения (или тока) в цепи подложки, управляют температурой азотируемого изделия и скоростью ее подъема.

В отличие от азотирования в тлеющем разряде, процесс по данному способу можно проводить как при отрицательном потенциале на инструменте (ионная бомбардировка), так и при положительном (электронная бомбардировка). В последнем случае исключается растравливание поверхности за счет ее распыления ускоренными ионами азота, что сохраняет чистоту поверхности обрабатываемого изделия. При этом скорость азотирования на начальном этапе в 2...3 раза выше, чем при азотировании в тлеющем разряде.

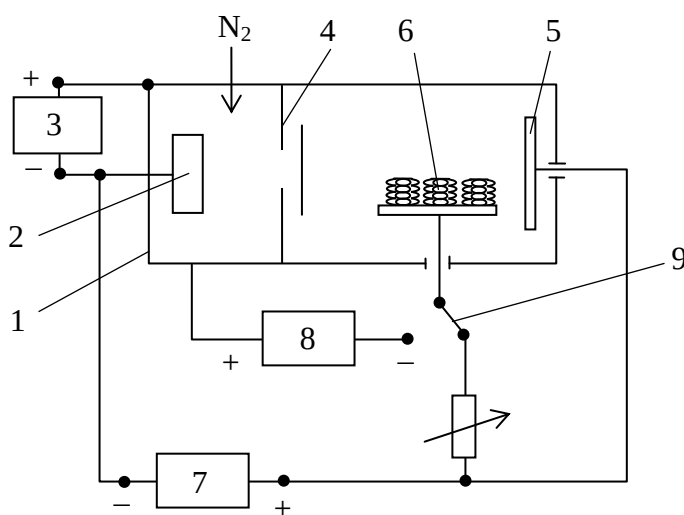


Рисунок 7.4 Принципиальная схема установки для азотирования инструмента в плазме вакуумно-дугового разряда: 1 — вакуумная камера; 2 — вакуумно-дуговой испаритель; 3, 7, 8 — источники питания; 4 — экран; 5 — дополнительный анод; 6 — инструменты; 9 — переключатель

Результаты исследований влияния режимов азотирования в плазме вакуумно-дугового разряда на характеристики формируемого слоя показывают, что, изменяя основные техно-

логические режимы азотирования — температуру, продолжительность и состав газовой смеси — можно регулировать фазовый состав, толщину и микротвердость слоя.

При азотировании быстрорежущих сталей в газовой плазме вакуумно-дугового разряда наибольшее влияние на структуру формирующегося слоя оказывает состав азотосодержащей атмосферы, а время и температура влияют, главным образом, на его толщину и микротвердость.

7.2.2. Метод ионной имплантации

Важным методом модификации поверхностных и объемных свойств материалов является ионная имплантация (ионное легирование). Ионная имплантация (ионное легирование) — процесс внедрения в подложку ионизированных атомов с энергией, достаточной для их проникновения в приповерхностные области подложки [82].

Метод ионной имплантации применяется для целенаправленного изменения механических, трибологических, химических, коррозионных и каталитических, оптических, сверхпроводящих, эмиссионных и других поверхностных свойств различных материалов.

Энергия, необходимая для проникновения ионов легирующего вещества в глубь кристалла, сообщается электрическим полем напряжением 0,1–1 МВ.

Ионная имплантация характеризуется высокой точностью управления самим процессом, количеством внедряемой примеси и глубиной ее залегания. Универсальность и гибкость процесса, возможность его автоматизации и осуществления прецизионного контроля позволяют получать требуемые распределения концентрации примеси даже в специфических условиях, например, при легировании алмаза бором и фосфором.

По сравнению с традиционными способами легирования метод ионной имплантации имеет ряд преимуществ:

- имплантация не изменяет геометрические размеры обрабатываемых изделий, что позволяет использовать ионную имплантацию в качестве финишной обработки в существующих технологических процессах;
- имплантацию примесей можно приводить при температуре, близкой к комнатной;
- обеспечивается одновременно дисперсионное и деформационное упрочнение поверхностного слоя;
- не существует проблем адгезии;
- существует возможность упрочнения за счет аморфизации поверхности, что позволяет улучшать свойства упрочненных мартенистых сталей.

К недостаткам метода относится необходимость отжига пластин (до 800°C) для восстановления нарушенной структуры.

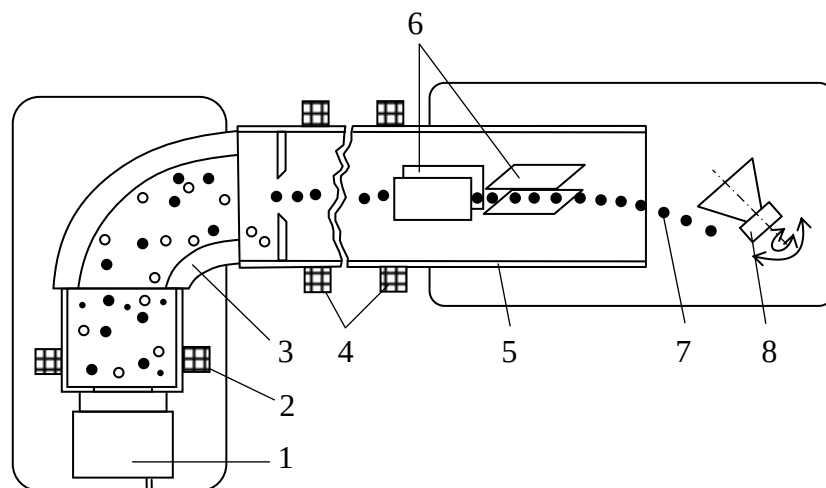


Рисунок 7.5 Схема установки для ионной имплантации с линейным ускорителем: 1 — источник ионов; 2 — система вытягивания ионов; 3 — сепаратор; 4 — фокусирующие магниты; 5 — линейный ускоритель; 6 — электростатическая отклоняющая система; 7 — поток ионов; 8 — образец

На рис. 7.5 представлена принципиальная схема установки для ионной имплантации с линейным ускорителем [75].

При высокой дозе облучения ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$) может наблюдаться распыление атомов примеси из мишени вследствие эффектов каналирования (ориентированного внедрения в объем твердого тела, при котором ионы движутся параллельно атомным плоскостям и проходят существенно больший путь, чем при внедрении в аморфное вещество) и тепловой диффузии ионов, вызванной нагревом мишени ионным пучком. За счет этих эффектов ранее имплантированные атомы перемещаются на большую глубину от поверхности мишени.

Проникая в кристаллическую решетку твердого тела, ион теряет энергию в результате целого каскада актов взаимодействия с атомами мишени, в результате чего образуется большое число точечных дефектов, а траектория движения иона представляет собой ломаную линию. При начальной энергии иона в десятки и сотни кэВ одиночный ион создает на своем пути тысячи дефектов и целые области с нарушенной структурой, называемые кластерами. При очень большом количестве ионов кластеры смыкаются и образуют аморфную структуру.

7.3. Нанополирование

Нанополирование представляет собой полирование, целью которого является достижение наноразмерной шероховатости. Допустимое значение R_z при нанополировании обычно не превышает нескольких десятков нанометров.

Нанополірование, как и обычное полирование, может осуществляться механически-ми, физическими или химическими методами.

При механическом полировании механизм процесса объясняется съемом микронеровностей с поверхностного слоя, а ход процесса — такими механическими свойствами материала, как твердость и пластичность. При физическом полировании основными факторами, определяющими процесс полирования, являются температура плавления и теплопроводность полируемого материала. При химическом полировании процесс полирования объясняется в основном съемом оксидных пленок, постоянно образующихся под действием окружающей среды.

Механическое нанополірование. Наиболее известным методом механического нанополірования является *абразивное нанополірование*. Эффективность такого полирования определяется свойствами полировальника, абразивной и неабразивной составляющей технологического состава и материала обрабатываемую заготовки.

На рис. 7.6 приведена классификация полировальников, применяемых для нанообработки [76]. Особое место среди полировальников занимают композиционные полировальники, а также полировальники из замши, которые в настоящее время нашли наибольшее применение для обработки лазерных зеркал, магнитных дисков, подложек микросхем. Композиционные полировальники на смоляной основе могут обеспечить хорошее качество поверхности при длительной полировке абразивными суспензиями, так как их поверхностный слой быстро насыщается шаржированными частицами абразива и практически мало изнашивается, они легко принимают требуемую форму.

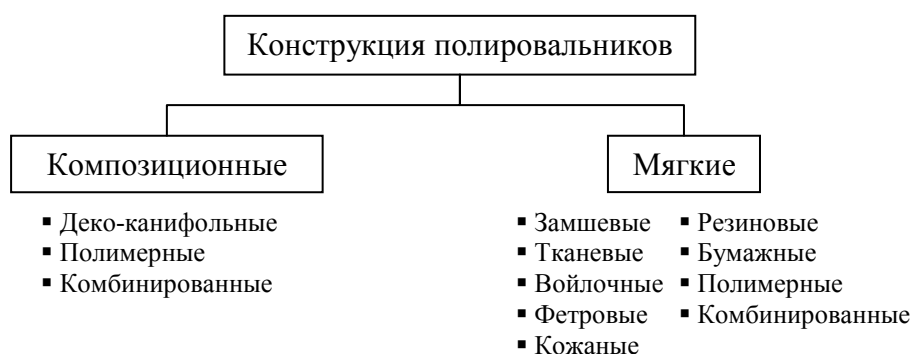


Рисунок 7.6 Классификация полировальников

Основные требования, предъявляемые к полировальникам:

- высокая износостойкость;
- оптимальный модуль упругости материала;

- оптимальная текстура, обеспечивающая хорошее закрепление абразивных зерен и их подачу в зону обработки;
- оптимальная толщина, обеспечивающая необходимую форму обрабатываемой поверхности и ее физико-химические свойства;
- стойкость к агрессивным полирующим составам.

Условия взаимодействия абразивных зерен с материалом заготовки и полировальника зависят от свойств и состояния всех элементов системы: полировальник–абразивная про- слойка–заготовка.

В нанобработке полировальные составы применяются в виде твердых мазеобразных паст, суспензий. Физико-механические свойства основных абразивных материалов, выпускаемых промышленностью, приведены в табл. 7.1 [76].

Таблица 7.1 Физико-механические свойства абразивных материалов

Абразивный материал	Химическая формула	Твёрдость по Моосу	Макротвёрдость, МПа	Температура плавления или разложения, К	Модуль упругости, МПа
Кварц	SiO ₂	7,0	98–107	1883	10300
Корунд	Al ₂ O ₃	9,0	186–216	2323	52000
Карбид бора	BC (B ₁₂ , C ₁₃)	9,3	363–441	1873	—
Карбид кремния	SiC	9,5–9,8	274–343	2473–2873	365000
Электрокорунд	Al ₂ O ₃ (до 97%)	9,0	176–235	2323	52000
Крокус	Fe ₂ O ₃	5,0–6,0	—	1838	—
Полирит	GeO ₂	6,0–7,0	—	2973	—
Оксид тория	ThO ₂	6,5	—	3473	—
Двуокись циркония	ZrO ₂	—	—	2973	—
Оксид хрома	CrO ₃	9,0	—	2608	—
Алмаз	C	10,0	843–980	4273–3273	900000
Кубический нитрид бора	BN	—	784–882	3272	720000

В абразивных пастах неабразивная часть содержит смесь вспомогательных веществ, которые формируют жировую основу пасты, служат связующими веществами, химически активными добавками, растворителями. Это, прежде всего, стеариновая и олеиновая кислоты, церезин, парафин, вазелиновое и машинное масла, говяжий жир, канифоль, солидол, пчелиный воск, петролаты, скипидар, керосин. Стеариновая и олеиновая кислоты выполняют функции химически активных добавок и в некоторой степени смазок. Парафин, стеарин, вазелиновое и машинное масла, петролатум создают требуемую вязкость и слу-

жат загустителями пасты, масла, жиры, керосин, скипидар, олеиновая кислота уменьшают поверхностную энергию материалов и облегчают условия диспергирования. Керосин, скипидар, бензин, дибутилфталат, этиленгликоль, асидон, глицерин, изопен, касторовое, костное, веретённое масла служат растворителями и разбавителями в пастах. С увеличением вязкости пасты шероховатость обработанной поверхности возрастает [76].

Шероховатость поверхности, получаемая при использовании абразивного полирования может быть существенно снижена при использовании обработки в несколько стадий с последовательной заменой абразивного материала (а в ряде случаев и полировальника) на более мягкий. В результате удастся снизить шероховатость поверхности до 20 нм (по критерию R_a).

Абразивное нанополирование находит применение, в первую очередь, при производстве зеркал больших габаритов (диаметр 0,5 м и более). Несмотря на то, что алмазным точением можно достичь высокой отражательной способности таких зеркал, его применение не обеспечивает необходимой точности формы обрабатываемой поверхности зеркал больших габаритов. Абразивное полирование необходимую точность формы обеспечить позволяет. Как правило, абразивное полирование (доводка) зеркал осуществляется на шлифовально-полировальных станках ШП550Б, ШП700, ПД700, АД2000 и др.

Одним из наиболее перспективных современных методов нанополирования деталей является *метод магнитно-абразивного полирования* (МАП). В данном методе магнитно-абразивный порошок располагается между полюсами электромагнитов, создавая режущий инструмент в виде своеобразной «полирующей щетки». При движении заготовки через рабочую зону порошок оказывает давление на деталь в каждой точке поверхности, что приводит к съему металла и сглаживанию микронеровностей. В роли связки абразивных зерен используется магнитное поле, обладающее упругими силами воздействия на единичные зерна. Причем степень упругости этой связки легко регулируется изменением напряженности магнитного поля, обеспечивая различные этапы обработки (черновое, чистовое полирование). Тем самым МАП может приближаться к шлифованию свободным или связанным абразивом, позволяя использовать преимущества первого или второго в одном рабочем цикле.

В общем случае при магнитно-абразивной обработке (МАО) деталей в качестве основной рабочей среды используется ферроабразивный порошок (ФАП). Большинство технологических процессов МАО реализуется с использованием смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), существенно повышающих эффективность обработки.

К достоинствам МАО относятся [77] универсальность абразивного инструмента, что позволяет обрабатывать заготовки из различных материалов и конфигураций, незначи-

тельный нагрев заготовки и ее участков во время обработки, отсутствие тепловых дефектов и внедрения абразива в поверхностный слой, что особенно важно при обработке наноструктурированных материалов, возможность формирования поверхностей с высотой микронеровностей менее 10 нм.

Последние модели технологического оборудования для магнитно-абразивного полирования (например, установка МАП-300) обеспечивают шероховатость (по параметру R_a) менее 2 нм.

Известными методами полирования являются выглаживание, раскатывание и др. методы полирования путем поверхностной деформации. Для механического нанополирования, в частности может использоваться *наноиндентирование*, при котором индентор механически выглаживает поверхность. Индентор, в данном случае, представляет собой инструмент повышенной твердости с полусферическим или полуцилиндрическим наконечником, вдавливаемый в поверхность материала изделия под действием внешней нагрузки.

Физическое нанополирование наиболее часто осуществляется путем нанесения на поверхность изделия дополнительного материала (того же или иного состава, что и изделие) или материала, распыляемого с поверхности самого обрабатываемого изделия. В результате происходит сглаживание поверхности: выступы уменьшаются, а впадины заполняются материалом.

Одним из наиболее эффективных методов физического нанополирования является *ионно-лучевое полирование*. В его основе лежит эффект преимущественного распыления выступов рельефа поверхности по сравнению с распылением его долиненной части при облучении поверхности наклонно падающими пучками ионов килоэлектронвольтных энергий. Данный метод полирования успешно применяется для планаризации рельефа поверхностей небольшой площади, содержащих как микроразмерные, так и атомно-размерные неоднородности. Максимальная высота поверхностных неровностей после ионно-лучевого полирования не превышает 1 нм.

На рис. 7.7 представлена схема установки ионно-лучевого полирования [78]. Она содержит вакуумную камеру 1, узел осаждения тонкого слоя, включающий широкоапертурный источник ионов кислорода 2, низкоэнергетический кауфмановский источник ионов холловского типа с открытым торцом 3 и мишень 4, ориентированную под углом 45° к оси источника ионов 2. Широкоапертурный источник ионов кислорода 5 служит для распыления поверхностей образцов площадью до 100 см^2 , которые располагаются на подвижном подложкодержателе 6. Камера 1 откачивается диффузионным насосом до вакуума не хуже 10^{-3} Па. Рабочее давление составляет не более 4×10^{-2} Па после напуска кислорода в рав-

ных количествах через источники ионов 2 и 5 с общим расходом до $8 \text{ см}^3/\text{мин}$ и напуска аргона с расходом до $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ через источник ионов 3.

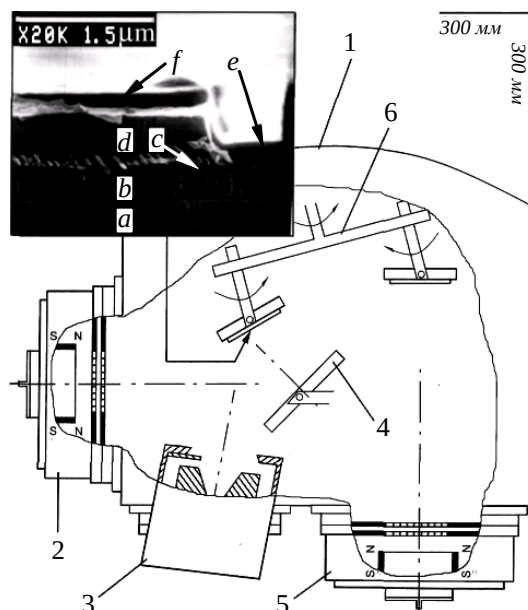


Рисунок 7.7 Установка ионно-лучевого полирования: 1 — вакуумная камера, 2 — источник ионов, 3 — источник ионов с открытым торцом, 4 — мишень, 5 — источник ионов, 6 — подложкодержатель. На вставке в левом верхнем углу РЭМ-фото поперечного скола тестовой структуры, где *a* — подложка кремния, *b* — термически выращенный слой диоксида кремния, *c* — адгезионный подслои, *d* — слой алюминия, *e* — слой SiO_x на дне канавки, *f* — слой SiO_x на ступеньке

Осажденные слои распылялись пучком ионов кислорода с плотностью тока $0,12 \text{ мА/см}^2$, полученной при значении экстрагирующего напряжения 300 В на источнике ионов 5. Скорость распыления оценивалась по интерполяции зависимости «изменение толщины осажденного слоя — время распыления», полученной для значений времени распыления 10, 15, 20, 25 мин, и ее среднее оценочное значение составляло от 1,4 до 2 нм/мин.

Химическое нанополирование. Химическое полирование заключается в том, что обрабатываемую деталь погружают на некоторое время в сосуд с химически активным раствором, где в результате возникающих химических и местных электрохимических процессов шероховатость поверхности снижается. На практике, особенно когда требования по чистоте поверхности очень высокие, используют электрохимическое полирование.

Для осуществления *электрохимического полирования* обрабатываемую деталь, являющуюся анодом (т.е. электродом, соединенным с положительным полюсом источника тока), надо поместить в ванну с электролитом. Вторым электродом служат катоды, изготовленные из меди. Благодаря специально подбираемому составу электролита и создаваемым

условиям (образованию пленки повышенного сопротивления на поверхности обрабатываемого изделия) растворение осуществляется неравномерно. В первую очередь растворяются наиболее выступающие точки (выступы), вследствие чего шероховатость значительно уменьшается, а поверхность детали становится гладкой и блестящей.

В процессе электрохимического полирования на поверхности анода (полируемой детали) образуется окисная или гидроокисная пленка. Внешняя часть этой пленки непрерывно растворяется в электролите. Для успешного проведения процесса необходимо создания условий, в которых существовало бы равновесие между скоростями образования окисной пленки и скоростью ее химического растворения с тем, чтобы толщина пленки поддерживалась неизменной. Наличие пленки обуславливает возможность обмена электронами между полируемым металлом и ионами электролита без опасности местного разрушения металла агрессивным электролитом.

Эффективность действия пленки увеличивается с повышением ее внутреннего сопротивления. Электролиты, содержащие соли слабодиссоциирующих кислот или комплексные соли, повышают сопротивление пленки. Кроме действия прианодной пленки на течение процесса электрохимического полирования влияют и другие факторы, в частности механическое перемешивание электролита (или движение анода), благоприятствующие утончению пленки за счет ее растворения или уменьшения толщины диффузионного слоя. Электролиты некоторых составов функционируют нормально только при нагреве. Общим правилом является то, что повышение температуры снижает скорость нейтрализации и повышает скорость растворения прианодной пленки. Существенными факторами, влияющими на течение процесса электрохимического полирования, являются также плотность тока и напряжение.

Шероховатость поверхности после электрохимического полирования на существующем технологическом оборудовании пока остается достаточно высокой. Ее значение (по параметру R_a) обычно не менее 150 нм.

Существенно меньше шероховатость поверхности при использовании метода *электролитно-плазменного полирования* (также известного как метод электроимпульсного или электролитно-разрядного полирования). Этот метод основан на плазменных и электрохимических процессах, возникающих в тонкой парогазовой оболочке у поверхности погруженного в раствор металлического электрода под действием высокого напряжения.

Эффекты, возникающие на поверхности раздела твердого и жидкого электродов изучаются на протяжении длительного времени и им найдено множество практических применений. Явление полирования и микро-выравнивания поверхности имеет место, когда обрабатываемое изделие является положительным электродом (анодом). Под воздействи-

ем высокого напряжения происходит вскипание электролита у поверхности анода и образуется тонкая парогазовая оболочка, состоящая из паров воды и ионов. Электрический ток, проходя через парогазовую область, влечет за собой возникновение плазменных процессов, характерных для газового разряда. Наиболее интенсивному эрозионному воздействию микро-разрядов и активной газовой среды оболочки, как правило, подвергаются микро-возвышенности поверхности, в то время как микро-углубления поверхности доступны в меньшей мере. В процессе обработки так же наиболее интенсивно подвергаются воздействию острые кромки и неметаллические включения. Это ведет к улучшению класса шероховатости поверхности. Появлению зеркального блеска поверхности способствует такой состав электролита, при котором скорость образования и растворения тончайшей пленки оксидов на поверхности равны. Это достигается поддержанием необходимого уровня pH раствора и его состава.

Оборудование для проведения электролитно-плазменной обработки, как правило, включает в себя три основные составные части:

- рабочий модуль, включающий ванну с раствором, механизм подъема-опускания, вентиляционный кожух.
- источник питания, обеспечивающий подачу необходимого для ведения процесса напряжения постоянного тока специальной формы.
- панель управления, позволяющая вести процесс в наладочном и автоматическом режиме и включающая в себя средства контроля и регулирования температуры, таймеры, показывающие приборы а также встроенные блокировки, обеспечивающие безопасность персонала.

Шероховатость поверхности после обработки составляет около 50 нм (по параметру R_a), продолжительность обработки порядка 10 мин. При снижении производительности шероховатость может быть существенно уменьшена.

Метод электролитно-плазменного полирования по сравнению с механическим полированием и классическим электрохимическим полированием имеет свои преимущества и недостатки. По сравнению с механическим полированием преимущества метода наиболее очевидны в случае полирования изделий сложной формы, тонкостенных изделий и изделий из фольги.

Кроме того, при механическом полировании происходит «срезание микрогребней» поверхности. В результате в микровпадинах с большой долей вероятности могут остаться дефекты в виде неметаллических включений, следов технологических межоперационных покрытий, газовые включения, что отрицательно сказывается на коррозионном поведении изделия.

В случае электролитно-плазменной полировки повышается электрохимическая однородность поверхности, уменьшается шероховатость, как следствие, уменьшается контактирующая площадь, удаляются посторонние включения — центры коррозии.

К недостаткам электролитно-плазменного полирования следует отнести повышенную по сравнению с электрохимическим и механическим полированием энергоемкость процесса. Также на качество полирования в той или иной мере оказывает влияние кристаллическая структура металла и технология предварительной обработки, в частности термообработки.

8. Устройства наноперемещений

8.1. Требования к устройствам наноперемещений

Важнейшей составляющей оборудования для наноизмерений и нанообработки (обработки с нанопогрешностью, т.е. не более 10 нм) являются устройства наноперемещений, позволяющие осуществлять перемещения с погрешностью позиционирования, лежащей в наноразмерном диапазоне.

Анализ технических требований к устройствам наноперемещений (суперпрецизионным приводам) позволяет сформулировать основные технические требования, которым они должны удовлетворять:

- допустимая погрешность положения — не более 10 нм;
- диапазон точных перемещений — $5 \div 100$ мкм;
- приведенная нагрузка — до 500 Н;
- полоса пропускания — $10 \div 100$ Гц.

Рассмотрим основные типы приводов наноперемещений.

8.2. Основные типы приводов наноперемещений

Приводы с рычажными редукторами. В этих приводах грубому перемещению исходного движителя соответствует тонкое перемещение смещаемого объекта. Редукция величины перемещения осуществляется за счет разницы длины плеч рычагов. Схема рычажного редуктора приведена на рис. 8.1.

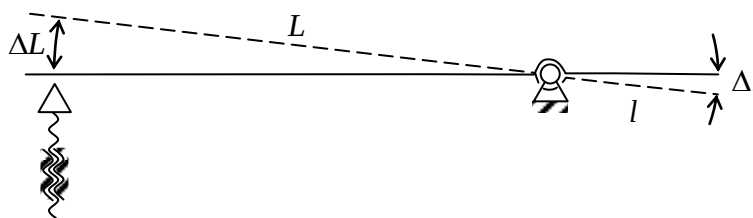


Рисунок 8.1 Схема рычажного редуктора перемещений

Механический рычаг позволяет получать редукцию перемещения с коэффициентом

$$R = \frac{\Delta L}{\Delta l} = \frac{L}{l}. \quad (8.1)$$

Упруго-силовой привод. Принцип действия основан на использовании потенциальной энергии упругой деформации (см. рис. 8.2) [79].

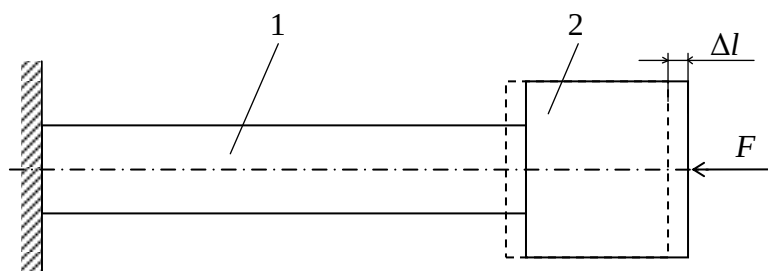


Рисунок 8.2 Упруго-силовой двигатель: 1 — исполнительный упругий элемент, 2 — перемещаемый объект

Исполнительный элемент упруго-силового двигателя изменяет свои размеры под действием внешней силы F , согласно закону Гука

$$\Delta l = \frac{Fl}{ES}, \quad (8.2)$$

где E — модуль упругости Юнга; S — площадь поперечного сечения исполнительного элемента.

Для малых перемещений (не более 10 мкм) обычно оказывается достаточной деформация стержня, балки. Для больших перемещений (порядка нескольких миллиметров) используют специальные исполнительные элементы. В частности, для получения наноперемещений также можно использовать механические редукторы, в которых редукция перемещений достигается за счет разницы коэффициентов жесткости двух последовательно соединенных упругих элементов (рис. 8.3) [80].

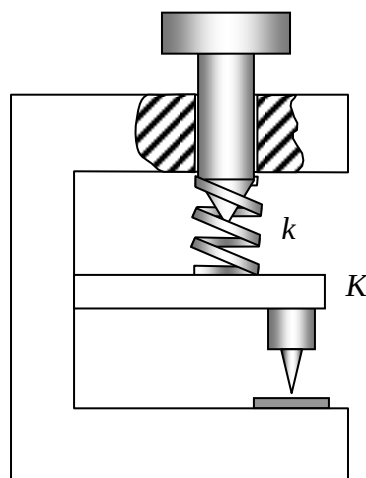


Рисунок 8.3 Схема пружинного редуктора перемещений

Конструкция состоит из жесткого основания, пружины и упругой балки. Жесткости пружины k и упругой балки K подбирают таким образом, чтобы выполнялось условие: $k < K$.

Из условия равновесия следует, что сила упругости

$$F_e = k\Delta l = K\Delta L, \quad (8.3)$$

где Δl и ΔL — смещения пружины и упругой балки. В этом случае коэффициент редукции равен отношению коэффициентов жесткости упругих элементов:

Таким образом, чем больше отношение жесткости балки к жесткости пружины, тем точнее можно контролировать смещение рабочего элемента (например, зонда).

Термодинамический привод. В качестве двигателя используется тепловой элемент (рис. 8.4), температурные деформации которого без дополнительных кинематических звеньев создают перемещение объекта позиционирования в диапазоне $1 \div 100$ мкм [79].

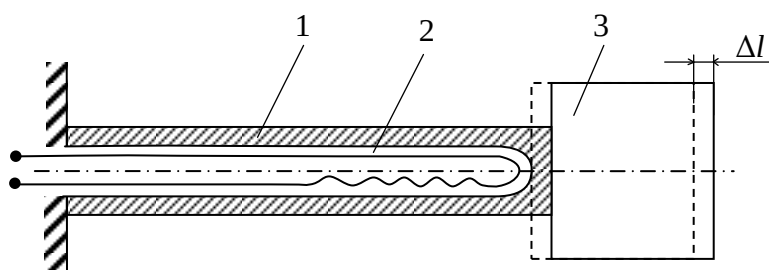


Рисунок 8.4 Термодинамический двигатель: 1 — исполнительный упругий элемент, 2 — нагревательный элемент; 3 — перемещаемый объект

Исполнительный элемент при нагревании удлиняется на величину

$$\Delta l = \alpha_1 \Delta t l, \quad (8.4)$$

где α_1 — коэффициент линейного расширения; Δt — изменение температуры.

Существенным недостатком термодинамического привода является большая инерционность (свыше 30 с), невозможность реверса соседних узлов позиционирования, что ухудшает точностные показатели привода.

Магнестрикционный привод. Для осуществления микроперемещений используется магнестрикционный двигатель (рис. 8.5) [79].

Исполнительный элемент привода изменяет свои размеры под действием магнитного поля катушки. Коэффициент магнестрикции α характеризует относительное удлинение под действием магнитного поля.

В качестве материала для исполнительных элементов магнестрикционных приводов получили распространение материалы с гигантской магнестрикцией (GMM), в частности, материалы группы «редкоземельное железо». Среди них шире всего используется

компактированный $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$, называемый Terfenol-D. Этот материал обеспечивает большое магнитострикционное растяжение (0,18%, что в несколько раз больше, чем у пьезокерамики) при сравнительно слабом магнитном поле (50–200 кА/м).

Применяемый в оптико-механическом оборудовании магнитострикционный привод обеспечивает погрешность 200 нм в диапазоне 1000 – 5000 нм при силе сопротивления 15 Н и перемещении массы 40 кг со скоростью 4000 нм/с. Для увеличения диапазона перемещения применяется магнитострикционный двигатель с перехватами. Магнитострикционный стержень помещается внутри электромагнитной катушки, фиксаторы располагаются у концов стержня. Автоматическое включение фиксаторов и электромагнитной катушки обеспечивает направленное перемещение магнитострикционного стержня.

Существенными недостатками магнитострикционного привода являются:

- влияние магнитного поля на величину модуля упругости, т.е. на жесткость упругой системы привода;
- температурные деформации исполнительного элемента под действием тепла, выделяемого катушкой, снижающие точность работы привода;
- низкое быстродействие привода;
- большие габариты магнитострикционного двигателя, определяемые размерами электромагнитной катушки и магнитострикционного элемента.

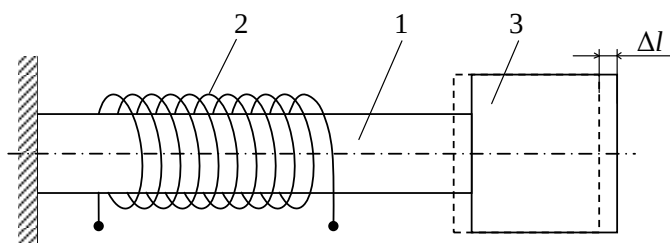


Рисунок 8.5 Магнитострикционный двигатель: 1 — исполнительный магнитострикционный элемент, 2 — электромагнитная катушка; 3 — перемещаемый объект

Пьезоэлектрические приводы. Наиболее перспективными для обеспечения наноперемещений являются пьезоэлектрические приводы с исполнительными пьезодвигателями.

Пьезоэлектрический двигатель — пьезопреобразователь, работающий на основе обратного пьезоэффекта, в котором эффект перемещения достигается за счет деформации пьезоэлемента при приложении внешнего электрического напряжения. Пьезодвигатель имеет следующие преимущества:

- высокая чувствительность — до 10 нм/В;
- высокие жесткость и нагрузочная способность, обусловленные большими

для пьезокерамики модулем Юнга $E = 10^{10}$ Н/м² и пределами прочности на сжатие $\sigma_{\text{вс}} = 3 \times 10^8$ Н/м² и на растяжение $\sigma_{\text{вр}} = 3 \times 10^7$ Н/м²;

- отсутствие люфтов;
- отсутствие необходимости применения механизмов с большими передаточными числами;
- простота конструкции и управления пьезодвигателей;
- высокое динамическое качество прецизионных следящих систем с пьезоприводом;
- эксплуатация пьезодвигателей возможна в температурном диапазоне: от 3 до 4 К до точки Кюри пьезокерамики, т.е. 950 – 550 К;
- возможность эксплуатации в вакууме;
- малые габариты пьезодвигателей по сравнению с известными прецизионными двигателями;
- высокие надежность и экономичность;
- простота настройки и эксплуатации.

К пьезоэлектрическим материалам относятся кварц, турмалин, сегнетова соль, дигидрофосфат аммония, сульфат лития, титанат бария, сегнетокерамика и др. Из большого числа пьезоэлементов наиболее широко используется пьезокерамика, представляющая собой сегнетоэлектрическую керамику.

Пьезоэлектрический эффект в сегнетокерамике появляется после ее поляризации сильным постоянным полем. Самое большое распространение получила пьезокерамика на основе цирконата и титаната свинца (ЦТС). Самым распространенным составом ЦТС является пьезокерамика ЦТС-19 $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (параметры см. табл. 8.1).

Таблица 8.1 Параметры ЦТС-19

пьезомодули, нм/В	$d_{33} = 0,4 \div 0,5; d_{31} = 0,15 \div 0,25$
коэффициент электромеханической связи	$0,6 \div 0,7$
модуль Юнга, Н/м ²	8×10^{10}
плотность, кг/м ³	$7,3 \times 10^3$
диэлектрическая проницаемость	$1760 \div 1800$
механическая добротность	70
коэффициент Пуассона	0,27
температура Кюри, °С	305

Известные виды пьезодвигателей для нано- и микроперемещений можно разделить по принципу действия на четыре основных класса [79]:

- вибрационные, в которых изменение геометрических размеров пьезоэлемента под действием электрического напряжения преобразуется в колебательное или вращательное движение;
- силовые, в которых эффект перемещения достигается за счет продольной деформации пьезоэлемента или составных пьезоэлементов при приложении внешнего электрического напряжения; для преобразования малых перемещений пьезопреобразователей в значительные перемещения рабочего органа возможно использование гидравлической или механической мультиплицирующей передачи;
- шаговые (с перехватами), в которых обеспечивается ступенчатое перемещение на значительные расстояния благодаря использованию фиксаторов;
- биморфные, использующие изгибные или крутильные перемещения биморфных пьезоэлементов.

Выбор пьезодвигателя, принадлежащего тому или иному классу, определяется требуемым диапазоном перемещения, допустимой погрешностью позиционирования, нагрузочной способностью и требуемым быстродействием привода.

Вибрационные пьезодвигатели просты технологически и конструктивно, имеют большой диапазон перемещения (несколько десятком миллиметров) и высокую точность (погрешность до 100 нм).

Биморфные пьезодвигатели также имеют простую конструкцию и технологичны в изготовлении. Диапазон перемещения составляет несколько сотен микрометров. К числу существенных недостатков следует отнести малую жесткость биморфных пьезодвигателей — нагрузочная способность менее 10 Н.

Шаговые пьезодвигатели имеют диапазон перемещения несколько десятков миллиметров, погрешность — до нескольких нанометров, нагрузочную способность — более 100 Н. К числу недостатков шаговых пьезодвигателей следует отнести узкую полосу пропускания (единицы Гц) и сложность изготовления, связанную с наличием в устройстве фиксаторов. Важным достоинством является отсутствие необходимости в смазке и способность работать в вакууме.

Для технологий нанообработки именно шаговые пьезодвигатели, обладающие одновременно высокой точностью, близкой к точности силовых пьезодвигателей, и достаточно большим диапазоном перемещений, представляются наиболее перспективными.

Одна из конструкций шагового инерционного пьезодвигателя приведена на рис. 8.6 [80]. Данное устройство содержит основание (1), на котором закреплена пьезоэлектрическая трубка (2). Трубка имеет электроды (3) на внешней и внутренней поверхностях. На конце трубки укреплен разрезная пружина (4), представляющая собой цилиндр с отдель-

ными пружинящими лепестками. В пружине установлен держатель объекта (5) — достаточно массивный цилиндр с полированной поверхностью. Перемещаемый объект может крепиться к держателю с помощью пружины или накидной гайки, что позволяет устройству работать при любой ориентации в пространстве.

Устройство работает следующим образом. Для перемещения держателя объекта в направлении оси Z к электродам пьезотрубки прикладывается импульсное напряжение пилообразной формы.

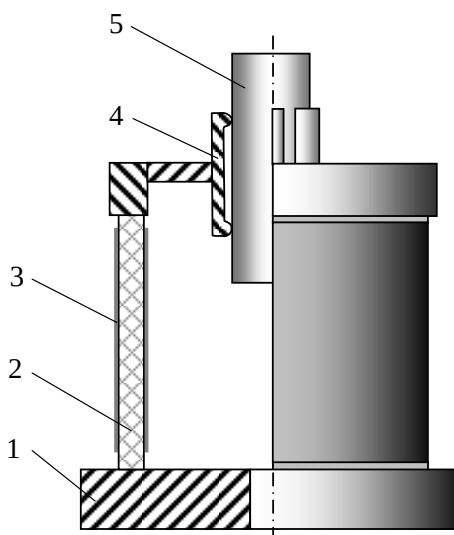


Рисунок 8.6 Шаговый пьезодвигатель: 1 — основание, 2 — пьезоэлектрическая трубка, 3 — электроды, 4 — разрезная пружина, 5 — цилиндрический держатель объекта

На пологом фронте пилообразного напряжения трубка плавно удлиняется или сжимается в зависимости от полярности напряжения, и ее конец вместе с пружиной и держателем объекта смещается на расстояние, пропорциональное напряжению. При смене полярности импульсов управляющего напряжения происходит изменение направления движения объекта. Таким образом, подавая пилообразные напряжения различной полярности на электроды пьезотрубки, можно перемещать объект в пространстве.

8.3. Устройства наноперемещений

8.3.1. Наноактюаторы

Актюаторы (актуаторы, исполнительные устройства) — устройства, передающие воздействие с управляющего устройства на объект управления, в нанотехнологиях строятся, главным образом, на базе пьезоэлементов. В nanoиндустрии наиболее распространенным названием данных устройств является «наноактюатор».

Пьезокерамические актюаторы преобразуют электрическое напряжение или другой электрический сигнал в точно управляемое перемещение рабочей части актюатора.

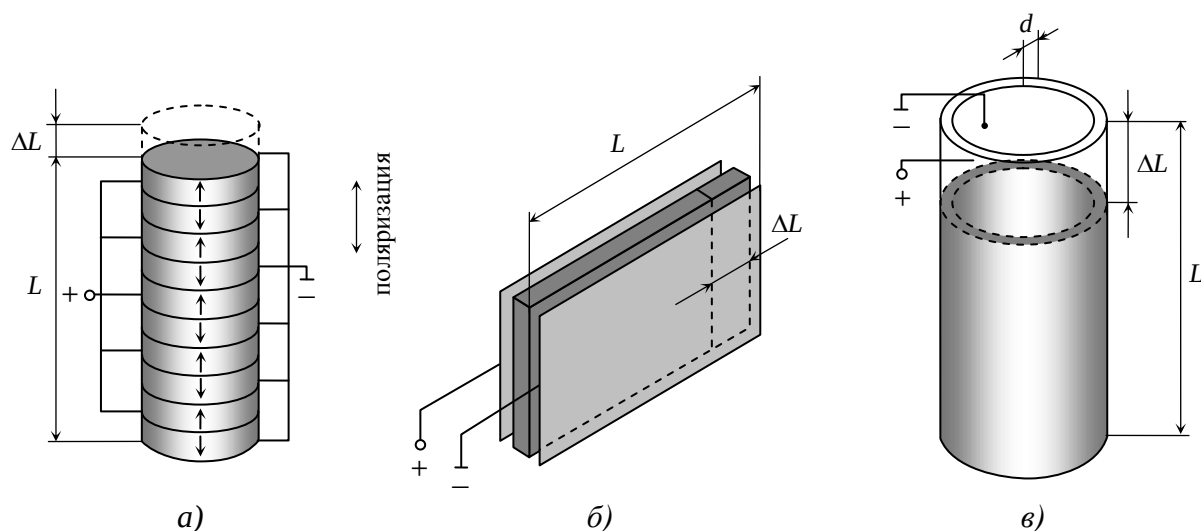


Рисунок 8.7 Типы пьезоактюаторов: пакетный (а), пластинчатый (б), трубчатый (в)

Суперпрецизионные пьезокерамические актюаторы бывают трех основных типов (см. рис. 8.7): пакетные, пластинчатые (прямоугольные) и трубчатые (кольцевые).

Пакетные актюаторы. Действующая часть позиционирующего элемента состоит из пакета керамических дисков, разделенных тонкими металлическими электродами. Максимальное используемое напряжение пропорционально толщине дисков. Наиболее высоковольтные актюаторы состоят из керамических слоев толщиной 0,4–1 мм. Низковольтные пакетные актюаторы имеют слои толщиной 25–100 мкм.

Смещение пакетного пьезоактюатора определяется следующим выражением:

$$\Delta L \approx d_{33} n U, \quad (8.5)$$

где ΔL — смещение (м), d_{33} — коэффициент деформации (м/В); n — число керамических слоев; U — прикладываемое напряжение.

Примерами пакетных пьезоактюаторов являются модели Р-842, Р-843, Р-844 (рис. 8.8), Р-845 производства компании PI (Physik Instruments, США).

Пластинчатые актюаторы. Действующий материал в пластинчатых актюаторах состоит из тонких пластинчатых керамических полос. Смещение, используемое в этих устройствах, перпендикулярно направлению поляризации и приложенному электрическому полю. Когда напряжение повышается, полосы контактируют. Коэффициент пьезодеформации d_{31} (отрицательный) определяет относительное изменение в длине. Абсолютное значение составляет порядка 50% от d_{33} .

Максимальное перемещение — функция длины полос, в то время как число полос, помещенных параллельно определяет жесткость и силу, создаваемую элементом.



Рисунок 8.8 Пьезоактюатор P-844

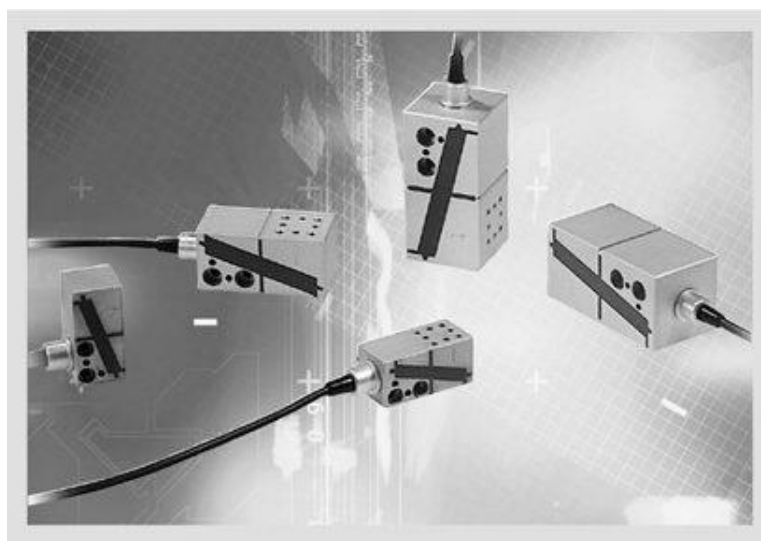


Рисунок 8.9 Нанопозиционер P-280

Смещение, обусловленное сжатием пьезоактюатора:

$$\Delta L \approx d_{31}LU/d, \quad (8.6)$$

где ΔL — смещение (м); d_{31} — коэффициент деформации (по нормали к направлению поляризации) (м/В); L — длина пьезокерамики в направлении электрического поля (м); U — используемое напряжение (В); d — толщина слоя керамики (м).

Пластинчатые пьезокерамические актюаторы используются в нанопозиционных системах P-280 (рис. 8.9) и P-282 производства компании PI.

Трубчатые пьезоактюаторы. Еще одним типом пьезоактюаторов являются монолитные керамические трубки. Трубки серебруют изнутри и снаружи для реализации поперечного пьезоэффекта. Когда электрическое напряжение приложено между внешним и внутренним диаметром тонкостенной трубки, трубка сокращается по оси и радиально. Осевое сокращение может быть оценено следующим уравнением:

$$\Delta L \approx d_{31} L U / d, \quad (8.7)$$

где d_{31} — коэффициент деформации (по нормали к направлению поляризации) (м/В); L — длина пьезокерамической трубки (м); U — управляющее напряжение (В); d — толщина стенки (м).

Радиальное смещение в результате суперпозиции увеличения толщины стенок

$$\Delta r / r \approx d_{31} U / d, \quad (8.8)$$

где r — радиус трубки.

Тангенциальное сжатие:

$$\Delta d \approx d_{33} U, \quad (8.9)$$

где Δd — изменение толщины стенки (м); d_{33} — коэффициент деформации (поле и смещение в направлении поляризации) (м/В); U — приложенное напряжение.

Трубочные актюаторы не могут создавать или воспринимать большие усилия. Это накладывает ограничения на их применение. В качестве примера применения можно привести модели нанопозиционеров РТ120, РТ130, РТ140 производства компании PI, использующие трубчатые пьезокерамические трубки (рис. 8.10).



Рисунок 8.10 Пьезокерамические трубки

Магнитострикционные актюаторы по своим возможностям незначительно уступают пьезоэлектрическим, а по ряду характеристик имеют даже преимущества.

Теоретические исследования показывают, что магнитострикционные актюаторы вполне способны конкурировать с пьезокерамическими по своим потребительским характеристикам. К числу достоинств магнитострикционных преобразователей относятся работа при намного более низких напряжениях, возможность создания больших сил и др. Главным недостатком являются существенно большие затраты энергии (низкое КПД).

Несмотря на конкурентоспособность магнитострикционных наноактюаторов в настоящее время они промышленно не производятся. Главным образом это связано с тем, что наноиндустрия находится на стадии становления и большинство производств в ней не имеют и десятилетней истории. В последние годы интерес к созданию суперпрецизионных наноактюаторов заметно вырос. Наибольший интерес к практическому освоению производства суперпрецизионных магнитострикционных наноактюаторов проявляет французская корпорация CEDRAT Group (г. Мейлан) — один из мировых лидеров в производстве актюаторов.

8.3.2. Нанопозиционеры

Нанопозиционирование — одна из ключевых технологий, определяющих развитие нанотехнологий. Задача нанопозиционирования (вкуче с наноизмерениями) заключается в обеспечении максимальной точности, скорости и гибкости управления различными технологическими системами.



Рисунок 8.11 Нанопозиционер серии P-752.11C

Среди ведущих мировых производителей актюаторов (и нанопозиционеров) доминируют американские компании: PI — Physik Instruments (г. Обурн, Массачусетс), MCL —

Mad City Labs, Inc. (г. Мэдисон, Висконсин), DTI-Nanotech (г. Саратога, Флорида), ThorLabs Inc. (г. Ньютон, Нью-Джерси).

Точность и надежность устройств нанопозиционирования (нанопозиционеров) ведущих мировых фирм достаточно высокие. Наибольшее развитие в настоящее время получили системы позиционирования с диапазоном перемещения порядка 100 мкм. При этом удается достичь достаточно высокой точности позиционирования. В частности, нанопозиционирующий предметный стол серии P-752 (см. рис. 8.11) производства PI обеспечивает перемещение по оси x в диапазоне 30 мкм с дискретностью 0,1 нм.

В настоящее время выпускаются нанопозиционеры с различным число осей (до 6) в зависимости от предполагаемого использования устройства. В качестве примера можно привести нанопозиционирующий (сканирующий) стол с пьезоприводом и 6-осевыми цифровым контроллером (рис. 8.12). Диапазон линейных перемещений $800 \times 800 \times 200$ мкм, диапазон вращательных движений $3 \times 3 \times 10$ мрад, погрешность позиционирования определяется используемым пьезоэлектрическим контроллером.



Рисунок 8.12 Нанопозиционер серии P-587

В последнее время все большее распространение получает создание интегрированных систем, работающих с наноразмерной погрешностью в пределах области в десятки и сотни миллиметров. Одним из наиболее перспективных направлений одно время считалось использование шаговых пьезоприводов. Однако их точность резко снижается при увеличении диапазона перемещения. Обычно погрешность нанопозиционирования посредством шаговых пьезоприводов при перемещении на 10–100 мм не менее 0,1 мкм. Кроме того, наблюдается большой дрейф показаний — примерно на 1–2 мкм/час.

Возможным решением задачи увеличения диапазона перемещения в нанопозиционерах является использование в одном устройстве микрометрической (грубой) и нанометрической (тонкой) настройки. В качестве примера можно привести двухосевой мик-

ро/нанопозиционер серии Nano-View/M 100-2 производства MCL (рис. 8.13). Позиционер имеет диапазон микропозиционирования (по XY) — 25 мм, диапазон нанопозиционирования (по XY) — 100 мкм, разрешение — 0,2 нм.

Принципиальным решением задачи повышения диапазона перемещения нанопозиционеров является отказ от использования в системе опор трения. Наиболее предпочтительно использование различных гибких направляющих. В этом случае удастся совместить высокую точность позиционирования и значительный диапазон перемещения.



Рисунок 8.13 Микро/нанопозиционер Nano-View/M 100-2



Рисунок 8.14 Нанопозиционер NTC-10

Например, нанопозиционеры NTC-10 (рис. 8.14), NTC-25 и NTC-100 производства DTI обеспечивают позиционирование в диапазоне 10–100 мм с разрешением около 5 нм. Дрейф положения при 20°C не превышает 2 нм/час. Эффективность данных нанопозиционеров также обусловлена применением высокоточных систем оптического кодирования, позволяющих отслеживать перемещение за большое число перемещений отсчетного устройства. Получаемая в результате система позиционирования по принципу действия близка к шаговому приводу, однако обладает намного большей точностью.

Использование гибких направляющих повышает точность позиционирования и при малых перемещениях. Поэтому большинство выпускаемых нанопозиционеров, даже име-

ющих малый диапазон перемещения (например, нанопозиционеры P-752, см. рис. 8.11), созданы без использования пар трения.

Некоторые нанопозиционеры могут быть использованы в качестве актюаторов. Например, модель P-753.11C LISA (linear stage & actuator — линейный позиционер и актюатор) фирмы PI (рис. 8.15).



Рисунок 8.15 P-753.11C LISA — нанопозиционер (слева) / наноактюатор (справа)

8.3.3. Наноманипуляторы

Термин «наноманипулятор» в настоящее время используется для устройств, весьма различных по своему назначению и конструкции. Можно выделить два основных типа наноманипуляторов.

Наноманипуляторы первого типа представляют собой устройства для манипуляций с нанообъектами — наночастицами, молекулами и отдельными атомами.

Наиболее известной практической реализацией таких наноманипуляторов являются наноманипуляторы на базе сканирующих зондовых микроскопов, главным образом, атомно-силовых (АСМ-наноманипуляторы). Такие наноманипуляторы позволяют перемещать любые объекты вплоть до атомов.

В качестве примера можно привести АСМ-наноманипулятор, разработанный в Институте механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси для экспериментов по манипулированию атомами.

АСМ-манипулятор (рис. 8.16) [81] оснащен сканером на пакетных пьезоэлементах. Для контроля перемещения используются емкостные датчики. В работе применялся зонд NSC14 (Micromash) с жесткостью консоли $k_c = 5$ Н/м. Перемещение частиц осуществлялось при амплитуде колебаний 50–100 нм, а их визуализация — при амплитуде 2–10 нм.

Фазовый сдвиг служил индикатором преобладающего влияния сил отталкивания (в случае перемещения частиц) или сил притяжения (в случае визуализации положения частиц на поверхности) между зондом и образцом. Объектом манипулирования в проведенных экспериментах явились серебряные наночастицы, покрытые полимером, с диаметром порядка 800 нм, осажденные на кремниевую подложку, покрытую слоем OTS толщиной 2 нм.

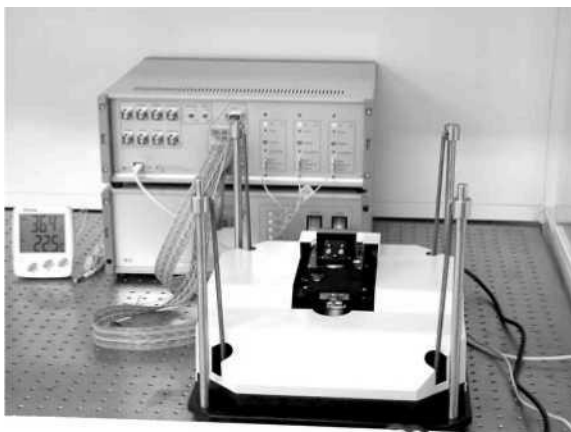


Рисунок 8.16 АСМ-наноманипулятор

Наряду с наноманипуляторами на базе сканирующих зондовых микроскопов, в последние годы получили распространение и другие устройства, позволяющие манипулировать нанообъектами. В частности, в настоящее время созданы прототипы нескольких вариантов «нанопинцета».



Рисунок 8.17 Нанопинцет (Korea Advanced Institute of Science and Technology)

Сотрудники Korea Advanced Institute of Science and Technology изготовили нанопинцет (рис. 8.17) с монтажом углеродных нанотрубок (УНТ) на двух отдельных ножках пинцета. Длину нанотрубок регулировали электрохимическим травлением. Ножки пинцета изготовлены из вольфрамовых стержней диаметром 500 мкм, заточенных электрохимическим травлением до диаметра 1 мкм. Многостенные УНТ растили из паровой фазы на

алундовой подложке до среднего диаметра 100 нм, затем очищали ультразвуком (600 Вт) в течение 120 мин в изопропиловом спирте. Каплю раствора с УНТ наносили на стеклянную пластину, после испарения спирта УНТ наносили на концы вольфрамовых ножек пинцета, покрытых клейкой краской вручную при 2000-кратном увеличении. Затем УНТ укорачивали до нужной длины электрохимическим травлением. Сближение ножек пинцета для захвата микрообъектов проводили электростатической манипуляцией. Расстояние сближения регулировали изменением приложенного напряжения, а раздвижение — внешним макроактюатором. Изготовленные нанопинцеты с УНТ диаметром ~ 100 нм и длиной 6,5 мкм на каждой из двух ножек использовали для захвата наноразмерных объектов.

Однако манипулятор для нанообъектов может и отличаться своим устройством от макроинструментов. Так, возможно перемещать нанообъекты с помощью луча лазера. Лазерный (или оптический) пинцет представляет собой устройство, использующее сфокусированный луч лазера для передвижения микроскопических объектов. Вблизи точки фокусировки лазерного луча возникает область притяжения.

Существуют две причины возникающего притяжения.

Первая причина заключается в том, что величина и градиент напряженности электрического поля вблизи фокуса очень велики. Большой градиент напряженности электрического поля вызывает поляризацию частиц (из диэлектрика). В результате поляризованные частицы втягиваются в электрическое поле, т.е. движутся по направлению к фокусу.

Вторая причина заключается в том, что преломление света удерживает частицу в центре луча. Если диаметр частицы гораздо больше длины волны света, то для такой частицы становятся справедливы законы геометрической оптики, а именно, частица может преломлять свет, т.е. изменять его направление. В то же время, согласно закону сохранения импульса сумма импульсов света (фотонов) и частицы должна оставаться постоянной. Другими словами, если частица преломляет свет, например, направо, то сама она должна двигаться налево.

Следует отметить, что интенсивность света в лазерном луче максимальна вдоль его оси и постепенно падает при удалении от неё. Поэтому, если частица находится на оси светового пучка, то число фотонов, отклоняемых ею налево и направо, одинаково. В результате, частица остаётся на оси. В случае, когда частица смещена относительно оси светового луча, число фотонов, отклоняемых налево и направо, оказывается неодинаковым. В результате возникает сила, направленная к оси луча. Под ее действием частица перемещается в направлении фокуса.

Обязательным условием реализации оптического пинцета является то, чтобы диэлектрическая постоянная среды, в которой находится частица, была больше диэлектрической

постоянной вещества частицы. В противном случае частица будет стремиться «убежать» из области фокуса. Так, например, ведут себя воздушные пузырьки, плавающие в глицерине.

Сила, с которой свет действует на окружающие объекты, невелика, но ее оказывается достаточно, чтобы «ловить» наночастицы в фокус лазерного луча. Как только частица оказалась в фокусе, ее можно двигать вместе с лазерным лучом. С помощью оптического пинцета можно передвигать частицы размером от 10 нм до 10 мкм и собирать из них различные структуры. По мнению экспертов, в дальнейшем лазерный пинцет может стать одним из важнейших инструментов нанотехнологий.

Наноманипуляторы второго типа представляют собой нанопозиционеры с большим числом степеней подвижности, оснащенные для работы с инструментами.

Примером такого наноманипулятора является трехосный наноманипулятор NM3D фирмы DTI. Диапазон (XYZ) перемещений данного наноманипулятора составляет 10 мм, разрешение 0,4 нм. Температурный дрейф при 20°C составляет менее 2 нм/час. В основе устройства наноманипулятора пьезоэлектрический мотор, управляемый через процессор командами с джойстика. Время реакции (в зависимости от скорости) — до 0,3 мкс, время отклика — 10 мкс. При отключенном питании такой мотор фиксирует сдвиг и не создает дрейфа или люфта. Регулируемая скорость перемещения от 0,5 нм/с до 500 мкм/с.

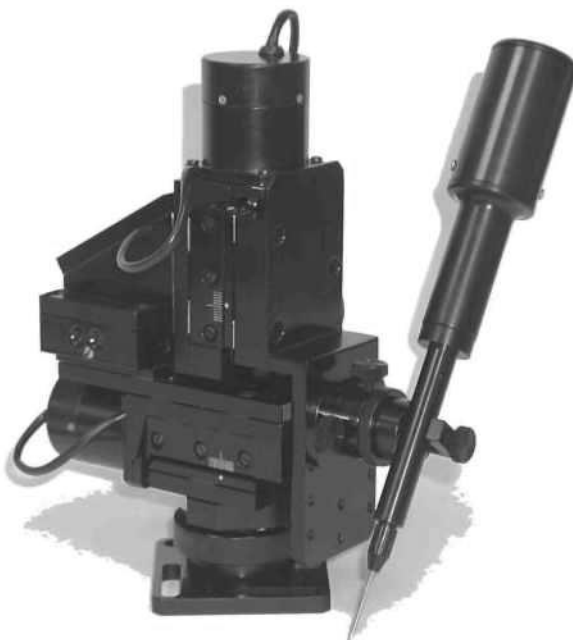


Рисунок 8.18 NM3D-наноманипулятор

Рабочий инструмент (датчик, микроэлектрод и т.д.) зажимается в универсальный держатель, крепящийся на манипулятор. Зажим удерживает инструмент с размерами от 3 до 15 мм, а также вращается по вертикали (вручную) на 90 градусов. NM3D устанавливается на вращающуюся подставку, обеспечивающую горизонтальное вращение на 360 градусов. Крепления в основании манипулятора совместимы с множеством подставок, столиков и диаметров винтов.

Управление осуществляется джойстиком. Скорость и направление движения пропорциональны степени отклонения ручки джойстика. Максимальное отклонение ручки джойстика соответствует наибольшей скорости сдвига 500 мкм/с. Джойстик может управлять всеми тремя осями отдельно или одновременно.

Работа NM3D основана на преобразовании вращения особого пьезоэлектрического моторчика (своего для каждой оси) в линейное смещение. Точность позиционирования определяется шагом поворота пьезоэлектрического мотора, который может быть от 5 мкрад/с до 60 оборотов/мин. Конструкция предусматривает исключение рассеивания тепла, использование неметаллических и немагнитных компонентов, низкий электромагнитный шум и низкое энергопотребление (12 В), что позволяет применять NM3D в очень чувствительных экспериментах.

9. Размерная нанообработка

9.1. Классификация методов размерной нанообработки

В отличие от нанесения нанопокровов, поверхностного и объемного наноструктурирования изделий и других методов изменения свойств материала, методы размерной нанообработки (nanomachining / super precision machining / ultra-high-precision machining) направлены на изменение размера и формы изделий посредством локального инструментального воздействия. При этом погрешность обрабатываемых размеров должна лежать в наноразмерном диапазоне (1–100 нм). Таким образом, размерная нанообработка — это размерная обработка изделий с наноразмерной погрешностью.

Существуют следующие основные группы методов суперпрецизионной обработки:

- размерная нанообработка объемных изделий (лезвийная, абразивная, электроэрозионная, лазерная и др.);
- нанообработка сканирующими зондами;
- нанолитография.

9.2. Размерная нанообработка объемных изделий

9.2.1. Лезвийная нанообработка

Наиболее распространенной формой лезвийной нанообработки является в настоящее время алмазное наноточение. Алмазное наноточение применяют при изготовлении деталей из цветных сплавов, например, металлических зеркал, магнитных дисков ЭВМ и др. Этот вид обработки по сравнению с обработкой свободным абразивом позволяет повысить в 5–10 раз производительность процесса и исключает шаржирование (насыщение поверхности инструментов (притиров) абразивным порошком или пастой).

При точении алмазный резец перемещается по траектории, соответствующей осевому сечению обрабатываемой поверхности (прямая, дуга окружности, парабола, гипербола и т.д.), поэтому траектория движения резца должна соответствовать расчетной траектории с точностью до долей микрометра. Точность вращения шпинделя или стола с обрабатываемой деталью должна быть того же порядка.

Минимально возможный параметр шероховатости R_z определяют как высоту выступов, образующихся при точении радиусным резцом с радиусом R . При небольших значениях подачи $S < 2\sqrt{2Rt}$, где t — глубина резания:

$$R_z = \frac{S^2}{8R}. \quad (9.1)$$

Таким образом, параметр R_z прямо пропорционален квадрату подачи и обратно пропорционален радиусу резца. В соответствии с этой зависимостью можно использовать увеличение R для уменьшения R_z лишь до некоторого предела, так как дальнейшее увеличение R может привести к возникновению неустойчивого режима резания. Зависимость $R_z(S)$ приведена на рис. 9.1 для резца с $R = 5$ мм.

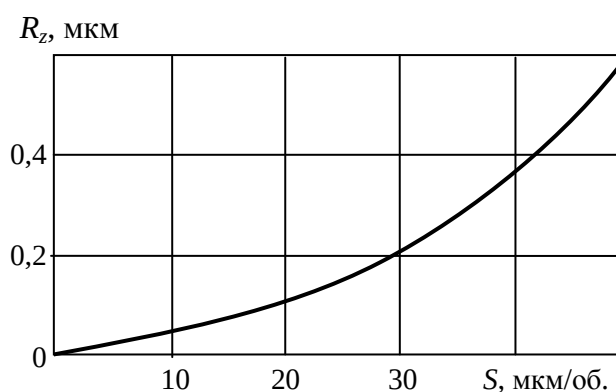


Рисунок 9.1 Зависимость $R_z(S)$

При наноточении на режущей кромке алмазного резца могут развиваться локально зоны повышенной температуры. При достаточно малом радиусе кривизны ($\rho = 0,1$ мкм) повышение температуры приводит к окислению режущей кромки резца кислородом воздуха и, как следствие, к ее обгоранию, росту ρ . При этом изменяется длина резца, что снижает точность обработки. Поэтому большое значение имеет определение критического температурного режима резца.

Для получения высококачественных поверхностей таких изделий, как основы магнитных дисков (ОМД) и зеркала лазерных отражателей применяются алмазные резцы с прямолинейной режущей кромкой (фацеткой), например резец типа ИР 227. Процесс обработки поверхностей фацеточным резцом состоит из двух составляющих: резания и выглаживания. При перемещении вдоль обрабатываемой поверхности при подаче, намного меньшей, чем длина, фацетка многократно проходит по обрабатываемой поверхности, либо подрезая, либо приминая неровности, возникающие в процессе резания. Совмещение этих двух процессов позволяет получить поверхность с $R_a < 0,01$ мкм.

В России созданы особо точные станки моделей МК6511, МК6512, МК6513, МК6514, МК6561, МК6562, МК6516, МК6501, МК6502, МК6521Ф3, МК6522Ф3 и др., обеспечивающие точность формы на длине 100 мм не менее 0,2 мкм и шероховатость 3–5 нм. Созданные модели станков позволяют обрабатывать плоские, цилиндрические, конусные, сферические и асферические поверхности диаметром до 500 мм и высотой 150 мм.

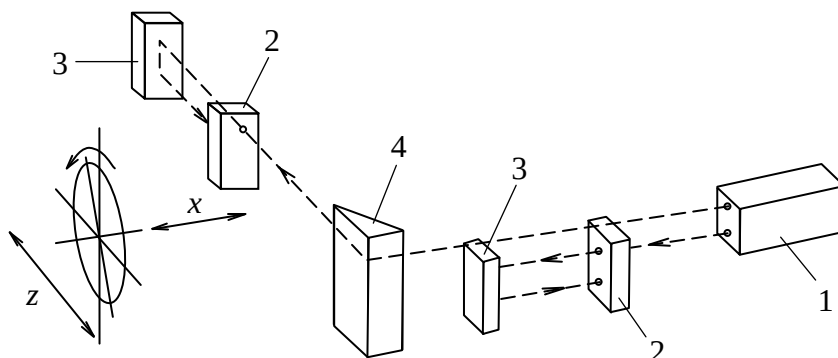


Рисунок 9.2 Кинематика рабочих движений токарного центра МК6521Ф3.04: 1 — гелий-неоновый лазер; 2 — интерферометр; 3 — уголкового отражателя; 4 — поворотное зеркало

На базе станка МК6521Ф3 был создан сверхточный станок МК6521Ф3.04 с ЧПУ для обработки наружных и внутренних поверхностей тел вращения, а также сферических и асферических поверхностей (рис. 6.5), имеющий следующие параметры обработки:

- Наибольший диаметр заготовки: 300 мм
- Наибольшая длина заготовки: 200 мм
- Дискретность обработки перемещений по осям x и z : 10 нм
- Шероховатость обрабатываемой поверхности R_z : менее 25 нм
- Погрешность формы обработанной поверхности: 0,5 мкм

Станок скомпонован следующим образом. На станине Т-образной формы установлены два суппорта. Один перемещается по оси x (инструментальный суппорт), другой — по оси z (суппорт шпиндельного узла). Т-образное расположение суппортов позволяет уменьшить высоту расположения оси шпинделя над станиной, более равномерно распределить нагрузки на суппорты, перемещающиеся по осям x и z , увеличить жесткость несущей системы станка. Т-образная станина установлена на пневматических опорах. В исполнительных органах станка использованы аэростатические опоры, бесконтактные магнитные передачи винт-гайка, а также демпферы, основанные на сверхвязких жидкостях. Для отсчета координат использован двухкоординатный лазерный датчик линейных перемещений, для управления станком — многопроцессорная специализированная система ЧПУ с устройством подготовки управляющих программ.

Наиболее точные (ультрапрецизионные) станки алмазного точения в настоящее время производятся в США и Японии.



Рисунок 9.3 Ультрапрецизионная станочная система Nanoform 700 Ultra

Компания AMETEK Precitech Inc. (США) — один из мировых лидеров в производстве ультрапрецизионных станков алмазного точения. Среди выпускаемых моделей можно выделить Nanoform 200 UPx и самую последнюю модель Nanoform 700 Ultra, предназначенную для обработки сферических, асферических поверхностей и поверхностей произвольной формы.

Система Nanoform 700 Ultra (рис. 9.3) имеет гранитное основание, гидростатические направляющие, самоустанавливающуюся двухкамерную пневматическую антивибрационную систему. Рабочая зона станочной системы ($x \times z$) — 350×300 мм. Шероховатость по параметру R_a обработанной поверхности не превышает 2 нм, погрешность формы — не более 150 нм.

Компания Sodick Ltd.(Япония) — крупнейшая в Японии и одна из крупнейших в мире компаний — производителей оборудования для нанообработки. Наряду с электроэрозионными станками, в производстве которых компания является абсолютным мировым лидером, она также выпускает оборудование для ультрапрецизионного алмазного точения: обрабатывающие центры NANO-100 (2000 г.) и Ultra NANO 100 (2004 г.) (рис. 9.4). Погрешность контурной обработки на данных обрабатывающих центрах, в зависимости от размера изделия и материала, составляет 10–50 нм. Погрешность модели Ultra NANO 100, при прочих равных условиях, в несколько раз меньше, чем у модели NANO-100.



Рисунок 9.4 Ультрапрецизионные обрабатывающие центры NANO-100 (а) и Ultra NANO 100 (б)

Обрабатывающий центр NANO-100 имеет двоянные бессердечниковые линейные сервомоторы по каждой из 3 осей, закрытые аэростатические направляющие, бесконтактные линейные датчики и собственную систему управления. Конструкция обрабатывающего центра — полнокерамическая, на гранитной станине. Осевые перемещения — $100 \times 100 \times 50$ мм, дискретность подач — 1 нм.

Еще большую точность позиционирования имеет обрабатывающий центр Ultra NANO 100, предназначенный для изготовления матриц оптических компонентов машин и других изделий, требующих предельно высокой размерной и поверхностной точности. Сверхвысокоточная обработка реализуется за счет контроля линейных перемещений с дискретностью 0,07 нм. Обрабатывающий центр Ultra NANO 100 выполняется из корундовой керамики, имеет сервомоторы по трем осям, зона осевых перемещений — $100 \times 100 \times 55$ мм.

9.2.2. Наношлифование

В наноразмерном масштабе (<100 нм), на первый взгляд, нет различия между полированием и шлифованием. Действительно, допустимая погрешность размера при наношлифовании соизмерима с допустимым значением шероховатости. Различие между нанополированием и наношлифованием заключается в том, что при нанополировании допустимая погрешность размеров не обязательно лежит в наноразмерном диапазоне. Тогда как целью наношлифования является не только снижение шероховатости, но и достижение суперпрецизионной точности размеров.

Достижение суперпрецизионной точности при наношлифовании требует суперпрецизионной точности базирования (позиционирования) обрабатываемой заготовки. В силу этого, многие технологические подходы, применяемые при нанополировании, оказываются неприменимыми для наношлифования. В частности, неприменимы технологии, связанные с напылением и распылением материала.

Монопольное положение среди всех методов nanoшлифования в настоящее время занимает обработка связанным абразивным материалом (кругами). До последнего времени обработка связанным абразивом применялась в основном для предварительных нанотехнологических операций. Однако в последние годы появились новые модели суперпрецизионного шлифовального оборудования для nanoобработки.



Рисунок 9.5 Станок модели Fritz Studer S12

В качестве примера можно привести круглошлифовальный станок модели S12 (рис. 9.5) фирмы Fritz Studer (Германия) для высокоэффективной обработки с погрешностью около 10 нм. Высокие точность и скорость обработки обеспечиваются за счёт новой комбинации привод/направляющие — линейные двигатели, которые обеспечивают скорость холостых перемещений до 30 м/мин при ускорении до 3 м/с², а также за счёт уникальной станины из гранита с высокими демпфирующими свойствами. Термическая стабильность конструкции гарантировано сохраняется благодаря встроенным агрегатам охлаждения.

Также можно отметить ультрапрецизионные крупногабаритные профилешлифовальные станки UPG-DXNC (рис. 9.6) фирмы Okamoto (Япония). Станки оснащены гидростатическими направляющими. Давление масла в гидросистеме регулируется в зависимости от нагрузки на рабочий стол, что позволяет достичь прямолинейности продольного хода 0,5 мкм на 1000 мм и поперечного хода 0,4 мкм на 800 мм. Дискретность вертикальной подачи — 10 нм. Разрешающая способность линеек обратной связи — 2 нм. Зона шлифования — от 600×400 до 6000×800 мм.



Рисунок 9.6 Станок модели UPG-DXNC

9.2.3. Электроэрозионная нанообработка

В соответствии с ГОСТ 25331-82 электроэрозионная обработка заключается в изменении формы, размеров, шероховатости и свойств поверхности заготовки под воздействием электрических разрядов в результате электрической эрозии.

Электроэрозионная обработка основана на вырывании частиц материала с поверхности импульсом электрического разряда. Если задано напряжение (расстояние) между электродами, погруженными в жидкий диэлектрик, то при их сближении (увеличении напряжения) происходит пробой диэлектрика — возникает электрический разряд, в канале которого образуется плазма с высокой температурой.

Так как длительность используемых в данном методе обработки электрических импульсов не превышает 10^{-2} сек, выделяющееся тепло не успевает распространиться в глубь материала и даже незначительной энергии оказывается достаточно, чтобы разогреть, расплавить и испарить небольшое количество вещества. Кроме того, давление, развиваемое частицами плазмы при ударе об электрод, способствует выбросу (эрозии) не только расплавленного, но и просто разогретого вещества. Поскольку электрический пробой, как правило, происходит по кратчайшему пути, то прежде всего разрушаются наиболее близко расположенные участки электродов. Таким образом, при приближении одного электрода заданной формы (инструмента) к другому (заготовке) поверхность последнего примет форму поверхности первого (рис. 9.7). Производительность процесса, качество получаемой поверхности в основном определяются параметрами электрических импульсов (их длительностью, частотой следования, энергией в импульсе).

Для получения высоких температур в зоне разряда необходима большая концентрация энергии. Для достижения этой цели используется генератор импульсов. Процесс ЭЭО происходит в рабочей жидкости, которая заполняет пространство между электродами; при этом один из электродов — заготовка, а другой — электрод-инструмент.

Под действием сил, возникающих в канале разряда, жидкий и парообразный материал выбрасывается из зоны разряда в рабочую жидкость, окружающую его, и застывает в

ней с образованием отдельных частиц. В месте действия импульса тока на поверхности электродов появляются лунки.

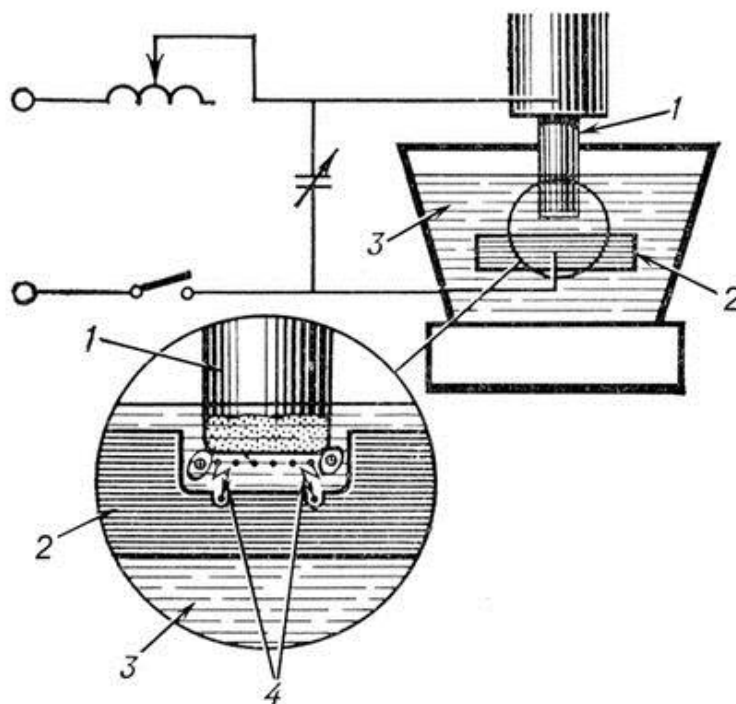


Рисунок 9.7 Схема электроэрозионного метода обработки: 1 — инструмент; 2 — заготовка; 3 — жидкий диэлектрик; 4 — электрические разряды

Материалы, из которых изготавливается электрод-инструмент, должны иметь высокую эрозионную стойкость. Наилучшие показатели в отношении эрозионной стойкости ЭИ и обеспечения стабильности протекания электроэрозионного процесса имеют медь, латунь, вольфрам, алюминий, графит и графитовые материалы.

В качестве рабочей среды при электроэрозионной обработке применение получили низкомолекулярные углеводородистые жидкости различной вязкости; вода и в незначительной степени кремнийорганические жидкости, а также водные растворы двухатомных спиртов.

Для каждого вида ЭЭО применяют рабочие жидкости, обеспечивающие оптимальный режим обработки. На черновых режимах рекомендуется применять рабочие жидкости с вязкостью $(5 \div 6) \times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ (смесь керосин-масло промышленное), а на чистовых — $(0,03 \div 3) \times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ (керосин, сырье углеводородное).

При обработке углеродистых, инструментальных сталей и жаропрочных сплавов на никелевой основе используют графитовые и медные электроды-инструменты (ЭИ). При обработке твердых сплавов и тугоплавких материалов на основе вольфрама, молибдена и ряда других материалов широко применяют ЭИ из композиционных материалов, так как

при использовании графитовых ЭИ не обеспечивается высокая производительность из-за низкой стабильности электроэрозионного процесса, а ЭИ из меди имеют большой износ, достигающий десятка процентов, и высокую стоимость. Износ ЭИ зависит от материала, из которого он изготовлен, от параметров рабочего импульса, свойств РЖ, площади обрабатываемой поверхности, а также от наличия вибрации.

В последние годы наблюдается быстрый рост точности электроэрозионной обработки. Электроэрозионные станки в настоящее время являются одним из основных средств размерной нанообработки.

Sodick Co., Ltd. (Япония) — одна из ведущих компаний мира в производстве суперпрецизионных станков с дискретностью подач в 1 нанометр и менее и лазерными линейками с разрешением 0,07 нанометра. Компания Sodick фактически монополист в производстве электроискровых (электроэрозионных) наностанков.

Среди выпускаемых в настоящее время суперпрецизионных электроэрозионных станков фирмы Sodick можно выделить электроэрозионные станки AE 05 и электроискровой вырезной станок EXC-100L.

Все наностанки Sodick имеют сдвоенные бессердечниковые линейные двигатели, изготовлены практически полностью из специальной керамики с коэффициентом теплового расширения в 2 раза меньшим, чем у гранита, некоторые узлы термостатируются. Столы и другие рабочие органы наностанков перемещаются по закрытым аэростатическим направляющим (воздушные подушки), используются антиинерционные механизмы.



а)



б)

Рисунок 9.8 Суперпрецизионные электроэрозионные станки Sodick: а — станок EA05; б — вырезной станок EXC-100L

Модель Nano EDM AE 05 (рис. 9.8, *а*) появилась в начале 2005 г. Станок имеет ход стола ($X \times Y \times Z$) $50 \times 50 \times 25$ мм. Минимальный диаметр обрабатываемого отверстия менее 2,9 мкм. Вес станка: 800 кг.

Впервые станок EXC-100L (рис. 9.8, *б*) демонстрировался на международной выставке JIMTOF'2002 в Токио. EXC-100L заменяют в производственной линейке отлично зарекомендовавшие себя нелинейные EXC100, которые выпускались с 1995 года и пользовались, несмотря на цену, большим спросом. Только в Японии в 2000 – 2002 годах было продано более 90 таких станков.

Вырезной станок EXC-100L имеет следующие основные характеристики:

- Ход стола X / Y и ход оси Z : $100 \times 120 \times 100$ мм
- Дискретность подачи привода (5 осей): 10 нм (X, Y, U, V) / 100 нм (Z)
- Достижимая точность обработки: ± 0.8 мкм
- Наилучшая шероховатость: $R_a = 30$ нм ($R_{\max} = 230$ нм)
- Минимальная ширина реза: 38 мкм (проволока $d = 0,03$ мм)
- Макс. размеры заготовки (ДхШхВ) / вес: $150 \times 150 \times 60$ мм / 10 кг
- Диаметр проволоки: $d = 0,03 - 0,1$ мм
- Объем бака диэлектрика (масло): 140 л (масло 30 Neutral или аналогичное)
- Размеры станка (ДхШхВ) / вес: $2280 \times 1830 \times 1975$ мм / 1600 кг

9.2.4. Лазерная нанообработка

Лазерная нанообработка представляет собой суперпрецизионную обработку, осуществляемую посредством лазерной абляции, т.е. удаления вещества с поверхности материала с помощью лазерного импульса. Лазерная обработка осуществляется на специальной технологической установке (см. рис. 9.9).

Качество лазерной обработки определяется погрешностью фокусировки луча, постоянством мощности лазерного импульса и его продолжительностью. Теоретический анализ процессов, происходящих при лазерной обработке, показывает, что для повышения точности обработки необходимо точно фокусировать лазерный луч и предельно уменьшить длительность лазерного импульса.

Для фокусировки лазерного луча используются устройства нанопозиционирования, главным образом, пьезоэлектрические. Длительность лазерного импульса, как показали исследования, должна быть порядка 100–200 фемптосекунд ($1\text{фс} = 10^{-15}$ с). Такие короткоимпульсные лазеры называют фемптосекундными лазерами. На практике для лазерной нанообработки используются фемптосекундные Ti-сапфир-лазеры.

с помощью оригинальной программы «Nanosculptor». В качестве приводов системы лазерного сканирования использованы пьезоактюатор (диапазон сканирования $100 \times 100 \times 200$ мкм), гальваническое зеркало (500×500 мкм), аэроэстатический подшипник ($100 \times 100 \times 10$ мм) и шаговый мотор ($100 \times 100 \times 10$ мм).



Рисунок 9.10 Фемтосекундная микро-нанообработывающая система FLS-100 (демонстрационная компоновка): оптическая система (а), контрольная система (б)

9.3. Нанообработка сканирующими зондами

Методы создания наноразмерных структур с применением сканирующих точечных зондов берут свое начало от сканирующей туннельной микроскопии и произошедшей от нее атомной силовой микроскопии.

Помимо исследовательских приложений сканирующий туннельный микроскоп получил широкое применение для направленного манипулирования атомами на поверхности твердого тела, а также локального окисления и локального химического осаждения из газовой фазы.

Манипулирования атомами на поверхности. В зависимости от специфики используемых закономерностей выделяют параллельные и перпендикулярные процессы переноса атомов. В параллельных процессах атомы или молекулы заставляют двигаться вдоль поверхности. В перпендикулярных процессах атомы переносят с поверхности на острие зонда и обратно. В обоих случаях конечной целью является перестройка поверхности на атомном уровне.

Параллельные процессы. Перемещение атомов параллельно поверхности подложки может быть осуществлено в процессе полевой диффузии или скольжения (рис. 9.11). В обоих случаях связи между перемещаемыми атомами и подложкой не разрываются. Ад-

сорбированный атом всегда находится в потенциальной яме. Энергия, необходимая для его перемещения, соответствует энергетическому барьеру для диффузии по поверхности. Она обычно находится в пределах от 1/10 до 1/3 от энергии адсорбции, что соответствует диапазону 0,01–1,0 эВ.

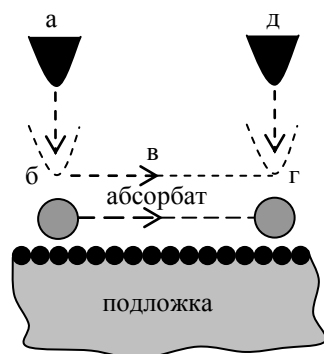


Рисунок 9.11 Схема манипулирования атомами посредством скольжения: а и д – наблюдение; б – связывание с зондом; в – скольжение; г – отделение от зонда

Первоначально зонд устанавливается в позиции наблюдения адсорбированного атома по обычной процедуре. Затем зонд приближают к атому на расстояние, необходимое для проявления сил межатомного взаимодействия. Это достигается заданием большей величины туннельного тока. Поддерживая его постоянным, зонд перемещают вдоль поверхности в новую позицию, после чего, уменьшая контролируемый туннельный ток, отводят от поверхности на прежнее расстояние.

Перпендикулярные процессы. В этой группе процессов отдельные атомы, молекулы или их группы переносятся с поверхности подложки на острие зонда и обратно. В зависимости от эффективности действия электрического поля манипуляция атомами может быть осуществлена с помощью контактного, почти контактного переноса, полевого испарения и электромиграции.

Контактный перенос представляет собой простейшую реализацию перпендикулярных процессов. Он осуществляется путем сближения зонда и предназначенного для переноса атома до расстояния, при котором потенциальные ямы для адсорбции на зонде и на подложке не сольются. Атом в такой ситуации оказывается одновременно связанным и с зондом, и с подложкой. Зонд затем отводят от поверхности вместе с адсорбированным на нем атомом. Безусловно, что такое поведение перемещаемого атома может иметь место лишь в случае, когда его связь с подложкой слабее сил адсорбции на зонде.

Перемещение атомов данным способом может быть осуществлено и без обязательного их отрыва от подложки. При этом расстояния от зонда до подложки выбирают таким образом, чтобы разность в потенциальной энергии атома на зонде и на подложке имела

величину, сравнимую с тепловой энергией, благодаря чему и осуществляется перенос атомов. Такой процесс называют *почти контактным переносом*. Как контактный, так и почти контактный перенос осуществляют без приложения электрического поля. Это делает их трудно управляемыми с помощью внешних воздействий.

Полевое испарение использует свойство атомов переходить с подложки на зонд при приложении между ними электрического поля. Его рассматривают как термически активируемый процесс, в котором поверхностные атомы ионизируются приложенным электрическим полем, испаряются и, дрейфуя в этом поле, легче преодолевают потенциальный барьер, отделяющий их от зонда.

Электромиграция в зазоре зонд – подложка. Поток носителей заряда увлекает за собой отдельные атомы благодаря как зарядовому взаимодействию, так и в результате передачи части кинетической энергии от движущихся электронов атомам при прямых соударениях. Атомная электромиграция обратима и не имеет пороговых ограничений по величине напряженности электрического поля в зазоре. Для эффективного наблюдения электромиграции плотность электронного тока должна быть достаточной для «разогрева» переносимых атомов, т.е. для перевода их в более высокоэнергетичные колебательные состояния.

Локальное окисление металлов и полупроводников. Сканирующие зонды позволяют производить локальное окисление материала подложки. Окисление осуществляется на воздухе с использованием зонда сканирующего туннельного микроскопа или зонда атомного силового микроскопа, изготовленного из проводящего материала. Процесс во многом идентичен обычному электрохимическому анодному окислению. В режиме анодного окисления на зонд подается отрицательное смещение относительно подложки. Влага из окружающей среды служит электролитом. Вследствие капиллярного эффекта и сильного электрического поля вода конденсируется на кончике зонда и обволакивает его. Там молекулы воды диссоциируют: $\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, находясь в равновесии с продуктами диссоциации H^+ и OH^- . Электрическое поле разделяет эти ионы, направляя OH^- группы к подложке. Там они вступают в химическую реакцию с материалом подложки, неизбежно приводя к его окислению. Толщина образующегося окисного слоя зависит от напряженности электрического поля, которое понижает потенциальный барьер для диффузии отрицательных ионов через растущий оксид, и от скорости сканирования зонда. Индуцированная высокой плотностью тока атомная перестройка поверхности и локальный разогрев также могут влиять на окисление.

Локальное химическое осаждение из газовой фазы. Зондовое локальное химическое осаждение материалов из газовой фазы обычно осуществляют при комнатной темпе-

ратуре в сканирующих туннельных микроскопах, оснащенных газовым инжектором, сопло которого располагают в непосредственной близости от острия зонда. Метод опробован на металлах и полупроводниках. В качестве исходных реагентов обычно используют те же соединения, что и при традиционном осаждении материалов из газообразных металлоорганических соединений.

Процесс осаждения материала под зондом регулируется несколькими механизмами, связанными с действием электрического поля в зазоре зонд-подложка. Вначале происходит диссоциация исходных реагентов в сильном электрическом поле или за счет электронной бомбардировки. Молекулы газа могут также ионизироваться за счет присоединения электронов. Продукты диссоциации адсорбируются на поверхности подложки исключительно под острием зонда, поскольку неоднородное электрическое поле под зондом заставляет их мигрировать в область максимальной напряженности поля, т.е. к проекции оси зонда на подложку. Этот метод обеспечивает нанесение полосок материала толщиной несколько нанометров при их ширине 3–5 нм. Скорость осаждения составляет порядка 3 нм³/с.

9.4. Нанолитография

Нанолитография (литография наноразмерного рисунка или рисунка с наноразмерной погрешностью) имеет следующие основные типы:

- лучевая нанолитография (лучевая: оптическая, рентгеновская, электронно-лучевая, ионно-лучевая и др.);
- микроконтактная печать;
- наноимпринтинг.

Для генерации рисунка на подложке посредством лучевой нанолитографии имеются два основных пути: одновременное экспонирование всего изображения целиком (проекционная литография) и последовательное экспонирование острофокусным лучом (сканирование) отдельных участков подложки от точки к точке (сканирующая литография). Для нанолитографии (литографии с наноразмерным рисунком или рисунком с наноразмерной погрешностью) применима как проекционная, так и сканирующая литография.

Для проекционной литографии используются практически все методы лучевой литографии, для сканирующей литографии наиболее часто используют электронно-лучевые методы.

Наиболее часто в нанолитографии используется лучевой способ переноса рисунка с шаблона на поверхность подложки (рис. 9.12). Изготавливается шаблон с необходимым рисунком. Затем на поверхность пластины наносится фоточувствительный слой — резист.

С помощью ультрафиолетового, рентгеновского или др. источника резист экспонируется через фотошаблон. Фотошаблон может лежать на поверхности резиста (контактная печать) или находиться на расстоянии от него. Во втором случае изображение фотошаблона проецируется на поверхность резиста с уменьшением в несколько раз с помощью оптической системы (проекционная печать). Размеры всех элементов на фотошаблоне могут быть в 4–5 раз больше чем на изготавливаемой микросхеме.

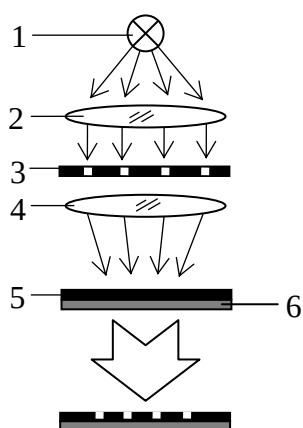


Рисунок 9.12 Лучевая проекционная нанолитография:
1 — источник излучения; 2,4 — оптические (фокусирующие) элементы; 3 — маска-шаблон; 5 — резист; 6 — подложка

Далее на фоторезист действуют селективным химическим травителем. Прозэкспонированные участки резиста стравливаются со скоростью, во много раз отличающейся от неэкспонированной (если с большей — то получается позитивное изображение шаблона, если с меньшей — то негативное). При длительном травлении рисунок начинает вытравливаться и на подложке.

Для нанолитографии с разрешением менее 100 нм необходим переход к жесткому излучению. Наиболее перспективным в настоящее время представляется использование жесткого ультрафиолета (EUV, вакуумная литография). Однако ввиду постоянных отсрочек появления коммерческих аппаратов для EUV-литографии, предпочтительным становится использование комплексных методов получения изображения, например двойного экспонирования. В основе литографии с двойным экспонированием и двойным шаблоном (double exposure and double patterning, DE/DP) лежит вытравливание одного слоя фоторезиста с помощью последовательного применения двух фотомасок, формирующих смежные элементы. Эта технология может быть использована для 32-нм технологического процесса.

Существенное повышение точности наносимого рисунка удается достичь в случае использования иммерсионной литографии. В иммерсионной литографии между оптическими линзами и экспонируемой пластиной помещают слой жидкости, приводящей к увели-

чению числовой апертуры линз с 1 до 1,5. Использование этого метода позволит создавать с помощью 193-нм лазеров рисунки размером до 45 нм.

Рентгеновская нанолитография. Осуществляется с помощью пучка фотонов с длиной волны около 1 нм. Ввиду невозможности сфокусировать рентгеновский пучок аналогично оптическому приходится создавать маски в масштабе 1:1. Кроме того, приходится использовать громоздкий и мощный рентгеновский источник.

Электронно-лучевая нанолитография. Осуществляется проекционным методом, при котором используется расфокусированный пучок, облучающий всю подложку сразу, либо точечным методом посредством хорошо сфокусированного (магнитным полем) пучка. В первом случае необходимо использовать маску-шаблон. Разрешение обычно составляет порядка 50 нм и 20 нм, соответственно. Главным недостатком точечного метода является крайне низкая производительность, достоинством — возможность повышения разрешения до 10 нм и менее.

При проекционной электронно-лучевой литографии используется широкий расфокусированный пучок электронов с диаметром большим диаметра подложки и П-образным распределением плотности тока по сечению пучка. В качестве оригиналов, с которых снимается изображение, используют электроношаблоны или эмиссионные катоды.

Использование электроношаблонов аналогично использованию рентгеношаблонов в рентгеновской литографии. В качестве шаблонов наиболее часто используют кремниевые мембраны толщиной 3..6 мкм.

Другим направлением проекционной электронно-лучевой литографии связано с использованием эмиссионных катодов. Наиболее перспективными являются фотокатоды, представляющие собой прозрачную для УФ-излучения пластину, на которую нанесен слой фотоэмиттера (например, палладий) и создан соответствующий рисунок. При облучении фотокатода УФ-излучением с тыльной стороны палладий эмитирует электроны с энергией в несколько электрон-вольт. Приложенное электрическое поле ускоряет их до необходимых значений, а электронно-оптическая система формирует на подложке соответствующий рисунок.

Для непосредственного создания рисунка на шаблоне или подложке используются специальные программно-управляемые сканирующие системы, задающие перемещение остросфокусированного пучка электронов по поверхности подложки, управляет электронно-оптической системой формирования и настройки луча и обеспечивает прецизионное совмещение фрагментов изображения.

Перемещение сфокусированного пучка осуществляется либо растровым, либо векторным способом. В первом случае осуществляется полная развертка луча по плоскости с

тушением в необходимых местах. При векторном способе луч передвигается только в пределах экспонируемых участков, перескакивая с одного на другой. Точность отклоняющей системы при векторном способе снижается и возникает необходимость в дополнительной коррекции положения пучка.

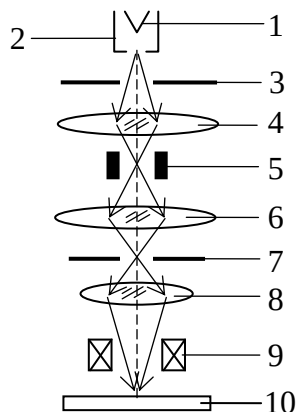


Рисунок 9.13 Электронно-оптическая система нанолитографии: 1 — термоэмиссионный катод; 2 — управляющий электрод; 3 — ограничивающая диафрагма; 4, 6 — уменьшающие линзы; 5 — гасящие электроды; 7 — диафрагма анода; 8 — проекционная линза; 9 — электронно-лучевая отклоняющая система; 10 — подложка

Формирование электронного пучка осуществляется посредством электронно-оптической системы (рис. 9.13, [82]). Для создания электронного потока используются либо термоэмиссионные, либо автоэмиссионные катоды. Термоэмиссионные катоды представляют собой либо V-образную вольфрамовую проволочку 1, нагреваемую протекающим через нее электрическим током до температуры, обеспечивающей термоэмиссию электронов, либо остро заточенный стержень из специального материала (гексаборида лантана), каким-либо способом нагреваемый до температуры эмиссии. Автоэмиссионные катоды представляют собой металлический монокристалл, выполненный в виде заостренного цилиндра, с поверхности острия которого при приложении электрического поля осуществляется эмиссия электронов.

Формируемый электронный пучок может иметь различную форму. Самая простая — круглый с гауссовским распределением плотности тока по сечению. При перемещении пучка от точки к точке необходимо учитывать коэффициент заполнения, поэтому стараются использовать либо квадратные пучки с П-образным распределением плотности тока по сечению пучка, либо прыгающие пучки с изменяемой геометрией.

В систему катодного узла входит также управляющий электрод 2, называемый венельтом, который служит для формирования прикатодного облака электронов. Между катодом и анодом 7 прикладывается ускоряющее напряжение, с помощью которого электронный поток приобретает необходимую энергию. Ограничивающая диафрагма 3 формирует электронный луч требуемой формы (круглый или квадратный), уменьшающая линза 4 создает его уменьшенное изображение, гасящие электроды 5 осуществляют выключение электронного пучка в необходимый момент времени. Уменьшающая линза 6 и

диафрагма анода 7 создают окончательное изображение луча. Проекционная линза 8 и электронно-лучевая отклоняющая система (ЭОС) 9 осуществляют развертку электронного луча по поверхности подложки 10.

В качестве практической реализации системы электронно-лучевой нанолитографии можно привести установку точечной ультрапрецизионной лучевой нанолитографии RAITH150-TWO компании Raith GmbH (Германия, США, Гонконг). Размер лучевого пятна составляет около 2 нм, нестабильность положения луча — не более 200 нм за 8 часов, нестабильность тока пучка $\leq 0,5\%$ за 8 часов, минимальный размер элемента детали < 10 нм. Разрешение оптической системы лазерной интерферометрии — 1 нм.

Ионно-лучевая нанолитография. Подобна электронно-лучевой, однако благодаря меньшей длине волны для ионов по сравнению с электронами, можно достичь большей резкости изображения и использовать большее увеличение при проекционном способе. В результате существенно повышается производительность. Разрешение — менее 5 нм [19].

Примером системы ионно-лучевой нанолитографии является установка ionLiNE компании Raith GmbH (рис. 9.14). Разрешение установки составляет (XYZ) $1 \times 1 \times 2,5$ нм, минимальный размер элемента — около 10 нм.



Рисунок 9.14 Установка ионно-лучевой нанолитографии ionLiNE

Микроконтактная печать. Метод похож на типографскую печать со свинцовых матриц. Требуется высокоточные шаблоны, специфических полимерных материалов для переноса рисунка с матрицы на подложку. Разрешение около 100 нм [19].

Наноимпринтинг. По своей идее метод напоминает производство грампластинок в середине прошлого века. Метод заключается во вдавливании металлической матрицы в разогретую поверхность полимера. Разрешение около 10 нм [19].

Наиболее перспективной технологией наноимпринга является наноимпринтлитография с пошаговой штамповкой в жидкий мономер и последующим его отверждением (полимеризацией) ультрафиолетовым (УФ) излучением (Step and flash imprint lithography (S-FIL)) [83].

Примером технологического оборудования для наноимпринтинга являются системы S-FIL наноимпринтлитографии фирмы Molecular Imprints Inc. (табл. 9.1).

Таблица 9.1 Системы S-FIL наноимпринтлитографии серии IMPRIO фирмы Molecular Imprints Inc.

	Imprio 250+	Imprio-HVM
Разрешение нанштампа*, нм	45/32/22	32/22/16
Точность воспроизведения минимального размера, нм, 3σ	5	5
Точность совмещения слоев на пластине, нм	20	7
Производительность при обработке 300-мм пластин, пластин/ч	5	20

* – лимитируется разрешением электронно-лучевой литографии

10. Квантово-размерные полупроводниковые структуры

10.1. Основные понятия

До недавнего времени физики и инженеры-электронщики в своих расчетах использовали только законы классической физики. И это было вполне оправдано, т.к., например, электроны в кинескопе движутся так же, как классические материальные точки. Таких примеров можно привести очень много. Однако ситуация меняется. Интегральные схемы становятся все более сложными и объединяют в себе все большее количество элементов, следовательно, должны уменьшаться размеры этих элементов. Эти размеры достигли долей микрона. В этот момент описание на языке классической физики теряет всякий смысл и создатели вынуждены обратиться к квантовой механике.

В классической физике электроны, как и все другие частицы, движутся по траекториям. В любом случае, задав начальную координату и импульс, можно вычислить траекторию.

В квантовой механике картина движения совершенно иная. Эта теория не описывает движение по траектории. В ней накладывается ограничение на точность, с которой могут быть заданы начальная координата и импульс электрона. Если координата электрона известна с точностью Δx , то его импульс можно определить не точнее, чем $\Delta p \geq h/(2\pi) \Delta x$. Это соотношение неопределенностей Гейзенберга. Из этого соотношения видно, что очень точное задание координаты электрона приводит к большой неопределенности импульса и, значит, направление, по которому будет двигаться электрон, предвидеть невозможно.

Физики уже накопили большой опыт в разработке приборов, действие которых основано на квантовомеханических принципах. Укладывая атомы с точностью до одного-двух слоев, можно создавать искусственные кристаллы, молекулы и атомы с заданными свойствами. Такие полупроводниковые структуры имеют размеры порядка нескольких нанометров.

Можно выделить несколько основных типов полупроводниковых наноструктур.

Структуры с двумерным электронным газом (квантовые ямы). Одним из примеров таких структур являются тонкие пленки. В такой структуре одно из направлений (z) очень мало, следовательно, энергетический спектр в этом направлении можно описать форму-

лой $E_n = (hn/a)^2 / (8m)$, где m — эффективная масса электрона, a — толщина пленки, т.к. в данном направлении образуется потенциальная яма. В оставшихся двух направлениях электроны могут передвигаться свободно. Толщина пленки должна составлять несколько нанометров.

Структуры с одномерным электронным газом (квантовые нити). В такой структуре два направления (y и z) очень малы, следовательно, энергетический спектр в каждом направлении можно описать формулой $E_n = (hn/a)^2 / (8m)$, где a — толщина пленки в данном направлении, т.к. в этом направлении образуется потенциальная яма. В оставшемся направлении (x) электроны могут передвигаться свободно. Толщина нити должна составлять несколько нанометров.

Структуры с нуль-мерным электронным газом (квантовые точки). В такой структуре все направления (x , y и z) очень малы, следовательно, энергетический спектр в каждом направлении можно описать формулой $E_n = (hn/a)^2 / (8m)$, где a — толщина пленки в данном направлении, т.к. в этом направлении образуется потенциальная яма. Размер квантовой точки порядка нанометра. Такие структуры особенно интересны тем, что их свойства аналогичны свойствам дискретного атома, поэтому их иногда называют искусственными атомами.

Структуры с вертикальным переносом (квантовые сверхрешетки). Реальные экспериментальные образцы содержат большое количество одинаковых или почти одинаковых квантовых объектов. Как правило, это не меняет физической картины, т.к. вклады от всех объектов просто суммируются. Ситуация резко меняется, если отдельные объекты находятся так близко друг к другу, что носители заряда могут туннелировать между ними.

Подобные структуры принято называть структурами с вертикальным переносом. Подобные структуры служат основой для ряда приборов нанoeлектроники.

Если число параллельных слоев в структурах с вертикальным переносом велико (как минимум, несколько десятков), мы имеем искусственную периодическую структуру, или сверхрешетку. Наиболее важным свойством сверхрешеток, определяющим все их уникальные физические свойства, является видоизменение их энергетического спектра по сравнению со спектром одиночной квантовой ямы.

Для получения квантово-размерных структур используют методы осаждения пленок (метод химического осаждения из газовой фазы и молекулярно-лучевая эпитаксия), методы, использующие сканирующие зонды, методы нанолитографии и др.

10.2. Простейшие полупроводниковые наноструктуры

10.2.1. Квантовые ямы

Структура энергетического спектра полупроводников состоит из разрешенных и запрещенных энергетических зон, которые сформированы из дискретных уровней атомов, образующих кристалл. Самая высокая энергетическая зона называется зоной проводимости. Ниже зоны проводимости расположена валентная зона, а между ними лежит запрещенная зона энергий. Квантовые ямы создают, помещая тонкий слой полупроводника с узкой запрещенной зоной между двумя слоями материала с более широкой запрещенной зоной. В результате электрон оказывается запертым в одном направлении, что и приводит к квантованию энергии поперечного движения. В то же время в двух других направлениях движение электронов будет свободным, поэтому можно сказать, что электронный газ в квантовой яме становится двумерным. Таким же образом можно приготовить и структуру, содержащую квантовый барьер, для чего следует поместить тонкий слой полупроводника с широкой запрещенной зоной между двумя полупроводниками с узкой запрещенной зоной [84].

Для изготовления подобных структур разработано несколько совершенных технологических процессов, однако наилучшие результаты в приготовлении квантовых структур достигнуты с помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии. Для того чтобы с помощью этого метода вырастить тонкий слой полупроводника, нужно направить поток атомов или молекул на тщательно очищенную подложку. Несколько потоков атомов, которые получаются испарением вещества из отдельных нагретых источников, одновременно летят на подложку. Чтобы избежать загрязнения, выращивание структуры производят в глубоком вакууме. Весь процесс управляется компьютером, химический состав и кристаллическая структура выращиваемого слоя контролируются в процессе роста. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет выращивать совершенные монокристаллические слои толщиной всего несколько периодов решетки (напомним, один период кристаллической решетки составляет около $2 \text{ \AA}$).

Периоды кристаллических решеток двух соседних слоев, имеющих различный химический состав, должны быть близкими по величине. Тогда слои будут точно следовать друг за другом и кристаллическая решетка выращенной структуры не будет содержать дефектов. С помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии можно получить очень резкую (с точностью до монослоя) границу между двумя соседними слоями, причем по-

верхность получается гладкой на атомном уровне. Квантовые структуры можно выращивать из различных материалов, однако наиболее удачной парой для выращивания квантовых ям являются полупроводник GaAs — арсенид галлия и твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, в котором часть атомов галлия замещена атомами алюминия. Величина x — это доля атомов галлия, замещенных атомами алюминия, обычно она изменяется в пределах от 0,15 до 0,35. Ширина запрещенной зоны в арсениде галлия составляет 1,5 эВ, а в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ она растет с ростом x . Так, при $x = 1$, то есть в соединении AlAs, ширина запрещенной зоны равна 2,2 эВ. Чтобы вырастить квантовую яму, необходимо во время роста менять химический состав атомов, летящих на растущий слой. Сначала нужно вырастить слой полупроводника с широкой запрещенной зоной, то есть $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, затем слой узкозонного материала GaAs и, наконец, снова слой $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Энергетическую схему приготовленной таким образом квантовой ямы мы видим на рис. 10.1. Эта яма имеет глубину в несколько десятых долей электрон-вольта. В ней находятся только два дискретных уровня, а волновые функции на границе ямы не обращаются в нуль. Значит, электрон можно обнаружить и за пределами ямы, в области, где полная энергия меньше потенциальной. Конечно, такого не может быть в классической физике, а в квантовой физике это возможно.

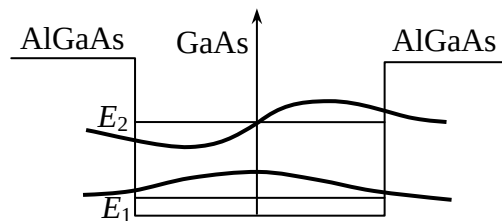


Рисунок 10.1 Квантовая яма

10.2.2. Квантовые нити

В полупроводниковых структурах, где движение электронов по одной из координат ограничено, начинают проявляться эффекты квантования вдоль этой координаты. В результате свободное движение электронов из трехмерного становится двумерным, что кардинально меняет большинство электронных свойств и является причиной новых интересных эффектов.

Вполне естественно сделать еще один шаг на этом пути и создать одномерные электронные системы, называемые квантовыми нитями [85]. Для этого необходимо иметь нечто действительно напоминающее тонкую нить, где движение электронов резко ограничено в двух направлениях из трех и лишь вдоль оси нити (будем называть ее осью x) оста-

ется свободным. При этом за счет малых поперечных размеров нити движение в плоскости yz квантуется, и его энергия может принимать лишь некоторые дискретные значения E_i , $i = 1, 2, \dots$, так что полный закон дисперсии имеет вид

$$E = E_i + \frac{p_x^2}{2m}, \quad (10.1)$$

где m — эффективная масса электронов.

Как можно видеть, каждому дискретному уровню E_i соответствует набор возможных состояний, отличающихся импульсом p_x . При этом обычно говорят не об уровне, а о подзоне размерного квантования с номером i .

К тому времени, когда экспериментальные исследования квантовых нитей начали разворачиваться во многих лабораториях мира, технология получения двумерных электронных систем методом молекулярно-лучевой эпитаксии уже достигла высокой степени совершенства. Поэтому большинство способов изготовления квантовых нитей основываются на том, что в системе с двумерным электронным газом (как правило, на основе гетероструктур) тем или иным способом ограничивается движение электронов еще в одном из направлений. Для этого есть несколько способов.

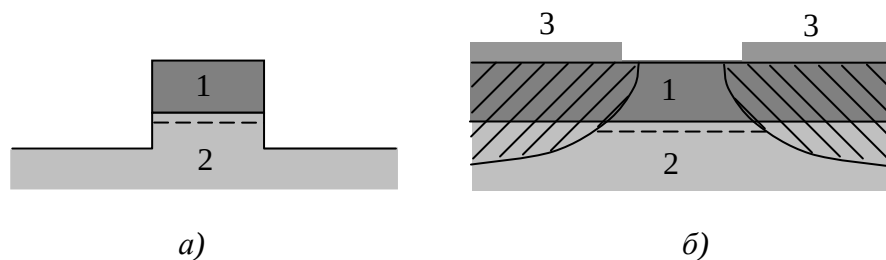


Рисунок 10.2 Полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми нитями, полученные с помощью субмикронной литографии за счет вытравливания узкой полоски из самой структуры (а) или щели в затворе Шоттки (б): 1 — полупроводник с широкой запрещенной зоной (например, AlGaAs), 2 — полупроводник с узкой запрещенной зоной (например, GaAs), 3 — металлический затвор. Образующийся вблизи гетерограницы узкий электронный канал показан штриховой линией. Заштрихованы области обеднения электронами

Наиболее очевидный из них — это непосредственное «вырезание» узкой полоски с помощью литографической техники (рис.10.2, а). При этом для получения электронных нитей шириной в сотни ангстрем, где квантование энергий электронов будет заметным, необязательно делать полоски именно такой ширины, что требует литографической техники сверхвысокого разрешения. Дело в том, что на боковых гранях вытравленной полоски, как и на свободной поверхности полупроводника, образуются поверхностные состояния, создающие, как правило, слой обеднения. Этот слой вызывает дополнительное суже-

ние проводящего канала, в результате чего квантовые эффекты можно наблюдать и в полосках большей ширины — порядка десятой доли микрона.

Можно поступить и иначе. Поверхность полупроводниковой структуры покрывают металлическим электродом, создающим с полупроводником контакт Шоттки и имеющим узкую щель (рис. 10.2, б). Если гетерограница находится достаточно близко от поверхности, в слое обеднения, то двумерные электроны на границе будут отсутствовать всюду, кроме узкой области под щелью. Такой тип одномерной структуры обладает дополнительным преимуществом: меняя напряжение на затворе, мы можем управлять эффективной шириной квантовой нити и концентрацией носителей в ней.

Кроме указанных выше методов получения квантовых нитей, они могут быть сформированы по линии, проходящей через нижние точки V-образной канавки, образованной на полупроводниковой подложке. Если в основание этой канавки осадить полупроводник с меньшей шириной запрещенной зоны, то электроны этого полупроводника будут заперты в двух направлениях [84].

10.2.3. Квантовые точки

Полупроводниковые квантовые точки представляют собой размерами порядка нанометра, гигантские молекулы, состоящие из $10^3 - 10^5$ атомов, созданные на основе обычных неорганических полупроводниковых материалов Si, InP, CdSe и т.д.

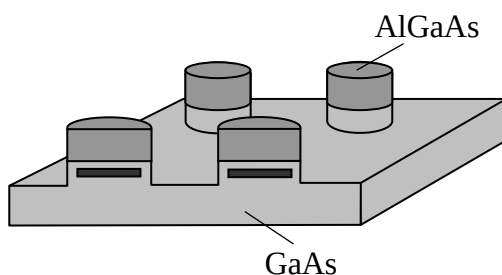


Рисунок 10.3 Квантовые точки, сформированные в двумерном электронном газе на границе двух полупроводников

На рис. 10.3 показаны квантовые точки, созданные границе раздела арсенида галлия GaAs и арсенида алюминия-галлия AlGaAs. В процессе роста в полупроводник AlGaAs были введены дополнительные примесные атомы. Электроны с этих атомов уходят в полупроводник GaAs, то есть в область с меньшей энергией. Но они не могут уйти слишком далеко, так как притягиваются к покинутым ими атомам примеси, получившим положительный заряд. Практически все электроны сосредотачиваются у самой гетерограницы со

стороны GaAs и образуют двумерный газ. Процесс формирования квантовых точек начинается с нанесения на поверхность AlGaAs ряда масок, каждая из которых имеет форму круга. После этого производится глубокое травление, при котором удаляется весь слой AlGaAs и частично слой GaAs (это видно на рис. 10.3). В результате электроны оказываются запертыми в образовавшихся цилиндрах (на рис. 10.3 область, где находятся электроны, окрашена в черный цвет). Диаметры цилиндров имеют порядок 500 нм [84].

В квантовой точке движение ограничено в трех направлениях и энергетический спектр полностью дискретный, как в атоме. Поэтому квантовые точки называют еще искусственными атомами, хотя каждая такая точка состоит из тысяч или даже сотен тысяч настоящих атомов. Размеры квантовых точек (можно говорить также о квантовых ящиках) порядка нескольких нанометров. Подобно настоящему атому, квантовая точка может содержать один или несколько свободных электронов. Если один электрон, то это как бы искусственный атом водорода, если два — атом гелия и т.д.

Кроме простого нанесения рисунка на поверхность полупроводника и травления для создания квантовых точек можно использовать естественное свойство материала образовывать маленькие островки в процессе роста. Такие островки могут, например, самопроизвольно образоваться на поверхности растущего кристаллического слоя. Существуют и другие технологии приготовления квантовых ям, нитей и точек, которые на первый взгляд кажутся очень простыми. Не нужно, однако, забывать, что речь идет о необычных масштабах — все фигурирующие здесь размеры значительно меньше длины световой волны.

10.3. Применение квантовых полупроводниковых структур

10.3.1. Резонансный туннельный диод

Одним из наиболее эффективных устройств, построенных на базе квантово-размерных полупроводниковых наноструктур, является резонансный туннельный диод.

В основе туннельного эффекта лежит отличие поведения квантовой частицы от классического. В классической физике, если полная энергия частицы меньше потенциальной энергии в области барьера, то эта частица отражается и затем движется в обратном направлении. В том случае, когда полная энергия превышает потенциальную, барьер будет преодолен. Квантовая частица обладает свойствами волны вероятности. Даже если полная энергия меньше потенциальной, вероятность преодолеть барьер остается больше нуля. Это квантовое явление получило название «туннельный эффект».

Энергетическая схема этого прибора показана на рис. 10.4. [84]. Он состоит из двух барьеров, разделенных областью с малой потенциальной энергией. Область между барьерами — это как бы потенциальная яма, в которой есть один или несколько дискретных уровней. Характерная ширина барьеров и расстояние между ними составляют несколько нанометров. Области слева и справа от двойного барьера играют роль резервуаров электронов проводимости, к которым примыкают контакты. Электроны занимают здесь довольно узкий энергетический интервал. В приборе используется следующая особенность двойного барьера: его туннельная прозрачность имеет ярко выраженный резонансный характер. Поясним природу этого эффекта. Для этого предположим, что прозрачность каждого барьера мала. Это, однако, не означает, что одновременно будет мала и вероятность туннелирования через двойной барьер. Оказывается, что в том случае, когда энергия электронов, налетающих на барьеры, равна энергии дискретного уровня, туннельная прозрачность резко возрастает. Механизм резонансного туннелирования таков: электрон, проникший в область между барьерами, надолго задерживается там, в результате многократного отражения от левого и правого барьеров существенно возрастает вероятность туннелирования. Одновременно можно сказать, что при резонансе из-за интерференции волн во внутренней области гасится волна, отражающаяся от двойного барьера. Следовательно, волна, упавшая слева, полностью проходит направо.

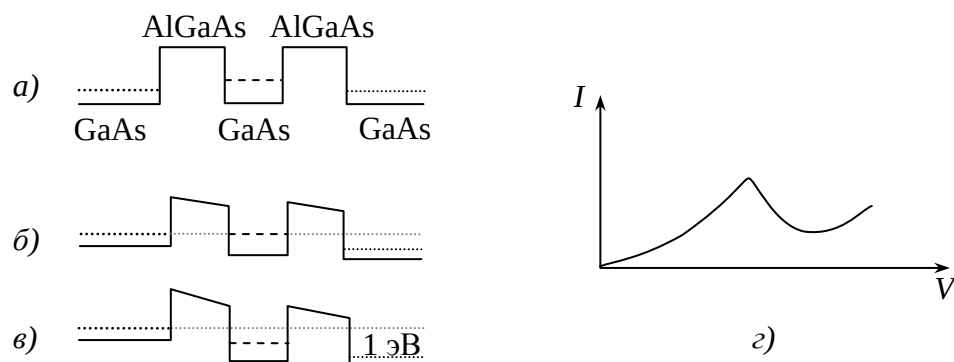


Рисунок 10.4 Схема работы и вольтамперная характеристика резонансного туннельного диода: а — разность потенциалов равна нулю; б — на прибор подано резонансное напряжение, при котором ток максимальный; в — напряжение больше резонансного; з — вольтамперная характеристика. Штриховой линией показан энергетический уровень в области между двумя барьерами, пунктирной — уровни электронов в области контактов

Посмотрим теперь, как работает резонансный диод [84]. Ток, протекающий через двойной барьер, зависит от величины приложенного напряжения. Заметим, что потенциал в нашем приборе падает главным образом в области двойного барьера, так как области

слева и справа от него обладают высокой проводимостью. Если приложенное напряжение мало и энергия электронов, налетающих на барьер слева, меньше энергии дискретного уровня, то прозрачность барьера и, следовательно, протекающий ток будут малы. Ток достигает максимального значения при таких напряжениях, когда энергия электронов равна энергии дискретного уровня (см. рис. 10.4, б). При более высоких напряжениях энергия налетающих электронов станет больше энергии дискретного уровня, и туннельная прозрачность барьера уменьшится (см. рис. 10.4, в). При этом ток также уменьшится. Вольт-амперная характеристика резонансного туннельного диода показана на рис. 10.4, г. Мы видим, что на вольт-амперной характеристике имеется максимум (если в области между барьерами не один, а несколько дискретных уровней, то и максимумов будет несколько). Справа от максимума кривая $I(V)$ имеет падающий участок, где ток убывает с ростом напряжения. Можно еще сказать, что на вольт-амперной характеристике имеется участок отрицательного дифференциального сопротивления. Благодаря этому в электронных схемах резонансный диод может использоваться не только как выпрямитель, но и выполнять самые разнообразные функции. Если к центральной области резонансного диода подвести контакт, через который можно управлять положением дискретного уровня, получится новый прибор — транзистор. Из таких транзисторов, по-видимому, и будут строиться интегральные схемы новых поколений.

10.3.2. Лазерные устройства на квантовых ямах

Одним из наиболее успешных применений квантово-размерных полупроводниковых наноструктур является создание лазеров на квантовых ямах. В настоящее время лазерные устройства на квантовых ямах уже нашли практическое применение в волоконно-оптических линиях связи. Рассмотрим устройство и работу этих устройств [84].

Для работы любого лазера необходимо создать инверсную населенность энергетических уровней. Другими словами, на более высоком уровне должно находиться больше электронов, чем на низком, в то время как в состоянии теплового равновесия ситуация обратная. Кроме того, лазеру необходим оптический резонатор или система зеркал, которая запирает электромагнитное излучение в рабочем объеме.

Для того чтобы квантовую яму превратить в лазер, нужно ее подсоединить к двум контактам, через которые электроны могут непрерывно поступать в рабочую область. Пусть через один контакт электроны поступают в зону проводимости. Далее, совершая скачки из зоны проводимости в валентную зону, они будут излучать кванты, то есть порции электромагнитного излучения (рис.10.5) [84]. Затем через валентную зону носители

тока должны уходить на другой контакт. В квантовой механике доказывается, что частота излучения ω определяется условием

$$\hbar\omega = E_g + E_1^e + E_1^u, \quad (10.2)$$

где E_1^e и E_1^u — энергии первых энергетических уровней соответственно в зоне проводимости и валентной зоне, E_g — ширина запрещенной зоны.

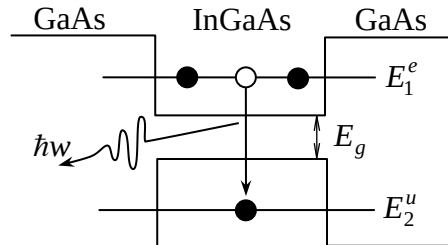


Рисунок 10.5 Энергетическая схема лазера на квантовой яме

Электромагнитное излучение, генерируемое лазером, нужно сконцентрировать в центральной, рабочей области прибора. Для этого показатель преломления внутренних слоев должен быть больше, чем внешних. Можно еще сказать, что внутренняя область играет роль волновода. На границах этого волновода нанесены зеркала, которые образуют резонатор.

Лазеры на квантовых ямах обладают преимуществами по сравнению с обычными полупроводниковыми лазерами. Очень важно, что эти приборы можно перестраивать, управляя параметрами энергетического спектра. Так, при уменьшении размеров ямы минимальные энергии электронов E_1^e в зоне проводимости и E_1^u в валентной зоне увеличиваются и частота, генерируемая лазером, возрастает. Подбирая толщину квантовой ямы, можно добиться, чтобы затухание волны в оптической линии связи, в которую поступает излучение, было минимальным. Кроме того, в двумерном электронном газе легче создать инверсную населенность. Поэтому лазеры на квантовых структурах очень экономны, они питаются меньшим током, нежели другие полупроводниковые лазеры, и дают больше света на единицу потребляемой энергии — до 60% электрической мощности преобразуется в свет. В последнее время во многих лабораториях мира ведутся работы по созданию лазеров на квантовых точках.

10.3.3. Фотоприемники на квантовых ямах

Процессы оптической ионизации квантовых ям могут использоваться для создания новых типов приемников инфракрасного излучения. Принцип приемника весьма прост:

выброс носителей в зону проводимости широкозонного полупроводника (потенциального барьера) увеличивает проводимость в направлении, перпендикулярном слоям гетероструктуры.

По своему действию такой приемник напоминает примесный фоторезистор, где в роли центров выступают квантовые ямы [84]. Поэтому в качестве времени жизни неравновесных носителей выступает характерное время захвата в квантовую яму τ_q . По сравнению с обычным временем жизни, связанным с захватом на рекомбинационные центры, τ_q обладает двумя важными отличиями.

Во-первых, τ_q значительно (на несколько порядков) меньше времени захвата на центры. Причина в том, что акт захвата связан с необходимостью передачи решетке от носителя достаточно большой энергии, равной энергии связи центра или же величине ΔE при захвате в квантовую яму. Наиболее эффективный механизм передачи энергии — это испускание оптических фотонов с энергией $\hbar\omega_0/(2\pi)$. Однако энергия связи центров отнюдь не совпадает с $\hbar\omega_0/(2\pi)$, и потому такой процесс невозможен. Электрон должен отдавать энергию в ходе значительно более медленного каскадного процесса испускания многих акустических фононов. В случае квантовой ямы наличие непрерывного спектра движения в плоскости ямы существенно меняет ситуацию. Становится возможным переход на связанное состояние в яме при испускании оптического фонона с одновременной передачей оставшейся избыточной энергии в движение в плоскости ямы (рис.10.6 [84]). Если исходный электрон имел энергию, близкую к краю зоны в широкозонном материале, то из рис. 10.6 видно, что испускаемый фонон должен иметь достаточно большой импульс

$$q = \sqrt{2m(\Delta E - E_1 - \hbar\omega_0/(2\pi))} \quad (10.3)$$

в плоскости квантовой ямы. Значительно большая величина взаимодействия электронов с оптическими фононами, нежели с акустическими, определяет малость τ_q по сравнению со временем захвата из центра.

Во-вторых, τ_q немонотонным, осциллирующим образом зависит от параметров ямы. Это связано со свойствами волновой функции электронов в делокализованных состояниях над квантовой ямой ψ_q . Если яма не является резонансной, то амплитуда этой волновой функции в непосредственной окрестности ямы при малой энергии электрона весьма мала. Собственно, τ_q будет относительно велико. Для резонансных квантовых ям вероятность захвата возрастает, т. е. τ_q падает.

Фотопроводимость рассматриваемой структуры, так же как и обычного фоторезистора, определяется произведением трех факторов: скорости оптической генерации, которая в

свою очередь пропорциональна коэффициенту поглощения α , времени жизни в делокализованном состоянии τ_q и эффективной подвижности в нем $\mu_{\text{эф}}$, которая, очевидно, должна быть пропорциональна квантово-механическому коэффициенту прохождения электрона над квантовой ямой. Первый и третий факторы максимальны для резонансных квантовых ям, а τ_q , напротив, минимально для них. Однако совокупное действие всех факторов оказывается таковым, что фотоприемники на квантовых ямах будут иметь лучшие параметры в случае резонансных ям.

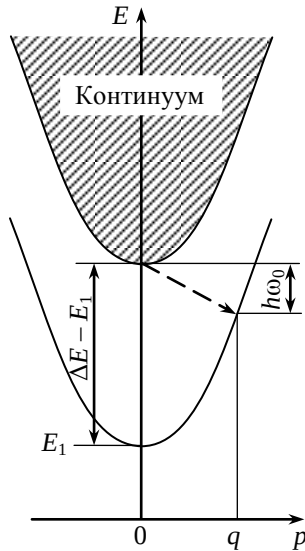


Рисунок 10.6 Процесс захвата неравновесного электрона в квантовую яму с испусканием оптического фонона.

Для самой распространенной гетеросистемы $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ с $x = 0,2-0,25$ условие резонанса выполняется для ям с толщиной a , кратной 40–45 Å. Если $a = 40-45$ Å, то диапазон фоточувствительности структуры лежит в области длин волн порядка 8 мкм, соответствующей одному из окон атмосферной прозрачности и потому очень важной для практических применений. Приемники на основе квантовых ям могут составить конкуренцию фоточувствительным структурам на основе твердых растворов CdHgTe — важнейшему типу приемников для данного спектрального диапазона. Основным достоинством структур на квантовых ямах является большая стабильность и меньший разброс параметров, что особенно важно для матричных фоточувствительных структур.

Путем сравнительно небольших изменений состава широкозонных слоев и толщины ямы можно менять положение максимума и ширину полосы фоточувствительности. Последнее обстоятельство связано с тем, что по мере нарушения точного условия резонанса спектр фотоионизации квантовой ямы становится более плавным и имеет менее резкий максимум.

Поскольку оптическая ионизация квантовых ям может вызываться лишь светом, поляризованным по нормали к квантовым слоям, описанные фотоприемники должны содержать специальные приспособления, поляризующие падающий свет требуемым обра-

зом. Есть два основных способа сделать это. Свет может направляться в фоточувствительную структуру под углом через скошенный торец подложки. В другом варианте свет проходит через подложку по нормали, а должную поляризацию приобретает после дифракции на решетке, специально нанесенной на верхнюю поверхность структуры.

Возможно альтернативное решение проблемы поляризации, позволяющее избежать описанных выше конструктивных усложнений. Речь идет о выращивании квантовых структур из полупроводников с анизотропным энергетическим спектром. При наличии анизотропии электрическое поле нормально падающей световой волны, лежащее в плоскости слоев, придает электронам импульс под некоторым углом к этой плоскости. С позиций квантовой механики это означает возможность переходов между различными квантово-размерными уровнями или между уровнем и континуумом состояний над квантовой ямой, что и требуется для работы приемника. На практике для реализации этой идеи чаще всего используют гетероструктуры на основе той же, наиболее освоенной технологически, системы GaAs-Al_xGa_{1-x}As, но имеющие не *n*-, а *p*-тип легирования. При этом сложный характер энергетического спектра валентной зоны обеспечивает фоточувствительность при нормальном падении света.

11. Наномашины и супрамолекулярные структуры

11.1. Наномашины

11.1.1. Основные понятия

В настоящее время нет удовлетворительного определения термина «наномашина». В частности, иногда наномашинами называют устройства, позволяющие создавать наноразмерные структуры. В этом случае наномашинной оказывается, например, установка на базе сканирующего зондового микроскопа, применяемая для манипулирования атомами на поверхности заготовки.

Наиболее простым определением термина «наномашина» является следующее: наномашина — это машина, общие габариты или габариты всех деталей которой лежат в наноразмерном диапазоне. Наиболее сложные наномашины могут иметь размер до нескольких микрометров.

Машиной, вне зависимости от ее размера, называют устройство, выполняющее механические движения для преобразования энергии, материалов или информации.

Для того чтобы образованная из атомов или небольшого числа молекул наноразмерная структура — наносистема была наномашинной, т.е. обладала управляемым движением (как единое целое или движением одних частей наносистемы относительно других), она должна удовлетворять следующему условию. Закон ее трения (или трения между какими-либо ее составляющими) должен иметь плато постоянной скорости. Ширина и положение этого плато должны таким образом регулироваться внешними воздействиями, чтобы система (или какая-либо ее составляющая) приводилась в движение в произвольном требуемом направлении.

Для управляемости наномашины в ней должна быть обеспечена возможность полного устранения плато постоянной скорости. При этом наномашина полностью теряет устойчивость и спонтанно приходит в движение. Направление движения в симметричной системе определяется начальными флуктуациями и не является однозначно определимым. В случае полностью управляемой машины должна иметься также возможность изменять ширину плато, соответствующих движению в противоположных направлениях, независимо друг от друга таким образом, чтобы устойчивое движение соответствовало только движению в желаемом направлении.

Использование нами термина «плато постоянной скорости» свидетельствует о том, что наномашина представляет собой трибологическую систему.

Физический «механизм» возникновения плато постоянной средней скорости в трибологических системах состоит в следующем [86]. Если тело движется с постоянной скоростью в присутствии периодического (в пространстве) потенциала, то его мгновенная скорость и действующая на него сила в общем случае являются периодическими функциями времени с некоторой частотой, зависящей от средней скорости движения. Средние по времени значения силы и скорости при этом, очевидно, не зависят от «начальной фазы» этих периодических функций, которая может быть произвольной. Ситуация качественно изменяется, если на периодические колебания скорости (или силы) наложить дополнительное внешнее периодическое воздействие с частотой, равной собственной частоте осцилляций скорости и силы. Ввиду нелинейности системы наложение внешнего периодического возмущения приведет к появлению в динамике системы произведений членов с равной частотой, которые при усреднении по времени не исчезают, причем среднее значение зависит от начальной фазы колебаний. Эта зависимость от начальной фазы приводит к тому, что среднее значение силы может изменяться путем подстройки фазы при неизменной средней скорости движения.

Наномашина — это наносистема, находящаяся в состоянии неустойчивого равновесия, причем заранее известно, какое внешнее воздействие необходимо приложить для того, чтобы вывести систему из равновесия и привести ее в требуемое состояние (движение).

В живой природе многие наномшины способны перемещаться и без внешнего воздействия. Например, бактерии имеют жгутиковый двигатель, представляющий собой наномашину, который приводится во вращательное движение химической трансформацией молекул аденозин трифосфата (АТФ). Вращение жгутика позволяет бактерии перемещаться в водной среде.

Создание искусственных наномашин, для функционирования которых не требуется внешнего воздействия, представляет большой теоретический и практический интерес. Работы по созданию таких наномашин уже ведутся. При этом нельзя не отметить, что создание полностью автономных, особенно самореплицирующихся (т.е. обладающих способностью создавать себе подобных), наномашин — тема, весьма привлекательная для околонуточных спекуляций.

Большинство обсуждающихся в литературе способов генерации направленного движения молекулярных объектов основаны на взаимодействиидвигаемого объекта с неоднородной, обычно периодически структурированной «подложкой». Подложка может быть либо асимметричной, либо симметричной. В первом случае направление движения фиксируется взаимодействием «подложки» и объекта по принципу «храповик-собачка». Во

втором случае направление движения изначально не фиксировано и определяется динамически.

Подобно обычным машинам, наномашин могут быть разделены на энергетические и рабочие. Энергетические машины служат для преобразования тепловой или электрической энергии в механическую или, гораздо реже, механической энергии в тепловую или электрическую. Рабочие машины предназначены для выполнения работы: преобразования свойств материала и формы обрабатываемого объекта (технологические рабочие машины), либо изменения его или своего положения в пространстве (транспортные рабочие машины). Рабочая машина также может быть одновременно технологической и транспортной.

Еще одним в высшей степени интересным типом наномашин являются нанороботы. Нанороботы — машины, созданные из наноматериалов и размером сопоставимые с молекулой, обладающие функциями движения, обработки и передачи информации, исполнения программ. Таким образом, наномашин может сочетать в себе все типы машин: быть одновременно энергетической машиной и рабочей (технологической и транспортной). В настоящее время нанороботы не существуют.

11.1.2. Атомные и молекулярные машины

До недавнего времени под наномашинами подразумевались машины, компонентами (детальками) которых являются атомы. Т.е. предполагалось, что наномашин представляет собой одну молекулу.

На пути создания таких наномашин (назовем их атомными машинами), особенно машин сложного функционального назначения с многообразным относительным движением составных частей, имеются преграды, обусловленные физическими свойствами материала на атомном уровне. Наиболее значимой преградой является достаточно интенсивное взаимодействие компонентов машины (в виде атомов) как между собой, так и с внешними атомами. В результате необходимости периодического разрывания атомных связей резко снижается управляемость машины и теряется ее способность осуществлять тонкие манипуляции с окружающей материей.

Можно предположить, что технологии создания атомных машин будут и далее развиваться, однако, в силу указанных объективных ограничений, это развитие будет сопряжено с большими сложностями, и на быстрый прогресс в данной области рассчитывать не приходится. Значительно более перспективным направлением на ближайшие десятилетия является создание молекулярных машин и других супрамолекулярных структур.

Молекулярные машины — это машины, построенные из молекул и представляющие собой огромную супрамолекулярную структуру (супермолекулу).

Молекулярные машины имеют по сравнению атомными машинами некоторые очевидные преимущества:

1. силы взаимодействия, действующие между молекулами, значительно слабее сил, действующих между атомами, благодаря чему управление молекулярными машинами более тонкое (точное) и требует менее активного внешнего воздействия;
2. молекулы являются объектами, уже обладающими четкими формами и имеющими свойства, необходимые для работы таких машин (например, свойства, которыми можно манипулировать фотохимическими и электромеханическими методами);
3. молекулы могут собираться самостоятельно или же их можно соединять для образования более крупных структур и др.

11.2. Супрамолекулярные структуры

11.2.1. Объекты супрамолекулярной химии

Супрамолекулярная (надмолекулярная) химия (Supramolecular chemistry) — междисциплинарная область науки, включающая химические, физические и биологические аспекты рассмотрения более сложных, чем молекулы, химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий[87].

Объекты супрамолекулярной химии — супрамолекулярные ансамбли, строящиеся самопроизвольно из комплементарных, т. е. имеющих геометрическое и химическое соответствие фрагментов, подобно самопроизвольной сборке сложнейших пространственных структур в живой клетке. Одной из фундаментальных проблем современной химии является направленное конструирование таких систем, создание из молекулярных «строительных блоков» высокоупорядоченных супрамолекулярных соединений с заданной структурой и свойствами.

Супрамолекулярные образования характеризуются пространственным расположением своих компонентов, их архитектурой, «супраструктурой», а также типами межмолекулярных взаимодействий, удерживающих компоненты вместе. В целом межмолекулярные взаимодействия слабее, чем ковалентные связи, так что супрамолекулярные ассоциаты менее стабильны термодинамически, более лабильны кинетически и более гибки динамически, чем молекулы [88].

Согласно терминологии супрамолекулярной химии, компоненты супрамолекулярных ассоциатов принято называть рецептор (ρ) и субстрат (σ), где субстрат — меньший по размеру компонент, вступающий в связь.

Термины соединение включения, клатрат и соединение (комплекс) типа гость—хозяин характеризуют соединения, существующие в твёрдом состоянии и относящиеся к твёрдым супрамолекулярным ансамблям.

Селективное связывание определённого субстрата σ и его рецептора ρ с образованием супермолекулы $\sigma\rho$ происходит в результате процесса молекулярного распознавания. Если помимо центров связывания рецептор содержит реакционноспособные функциональные группы, он может влиять на химические превращения на связанном с ним субстрате, выступая в качестве супрамолекулярного катализатора. Липофильный, растворимый в мембранах рецептор, может выступать в роли носителя, осуществляя транспорт, перенос связанного субстрата.

Таким образом, молекулярное распознавание, превращение, перенос — это основные функции супрамолекулярных объектов.

Супрамолекулярную химию можно разделить на две широкие, частично перекрывающиеся области, в которых рассматриваются соответственно:

- супермолекулы — хорошо определённые, дискретные олигомолекулярные образования, возникающие за счёт межмолекулярной ассоциации нескольких компонентов (рецептора и субстрата(ов)) в соответствии с некоторой «программой», работающей на основе принципов молекулярного распознавания;
- супрамолекулярные ансамбли — полимолекулярные ассоциаты, возникающие в результате спонтанной ассоциации неопределённо большого числа компонентов в специфическую фазу, характеризующуюся более или менее определённой организацией на микроскопическом уровне и макроскопическими свойствами, зависящими от природы фазы (плёнка, слой, мембрана, везикула, мезоморфная фаза, кристалл и т. д.).

В супрамолекулярных структурах действуют типы взаимодействий, различающиеся своей силой, направленностью, зависимостью от расстояний и углов:

- координационные взаимодействия с ионами металлов,
- электростатические силы, водородные связи,
- ван-дер-ваальсовы взаимодействия,
- донорно-акцепторные взаимодействия и т. д.

11.2.2. Применение супрамолекулярных структур

Существует две наиболее перспективные области применения супрамолекулярных структур.

1. Молекулярное распознавание и образования новых структур за счет так называемых «самопроцессов» (самосборки, self-assembling, и самоорганизации, self-organization).

При синтезе сложных ковалентных частиц супрамолекулярная химия может быть использована для нужного размещения компонентов, например путем самосборки. Это открывает новые возможности в области синтеза сложных систем, причем в последние годы это направление стало одним из ведущих.

В частности, синтезируя наноструктуры из органических молекул, можно получать наносистемы с заданными оптическими и фотохимическими свойствами, что открывает широкие возможности развития нанофотоники.

2. Создание молекулярных и супрамолекулярных устройств.

Можно выделить фотонные, электронные или ионные устройства, в зависимости от того, являются ли компоненты фотоактивными, электроактивными или ионоактивными соответственно, т.е. участвуют в поглощении или испускании фотонов, являются донорами или акцепторами электронов или участвуют в ионном обмене.

Можно выделить два основных типа компонентов, входящих в такие устройства: активные компоненты, которые осуществляют заданную операцию (принимают, отдают или передают фотоны, электроны, ионы и т.д.), и структурные компоненты, которые участвуют в создании супрамолекулярной архитектуры, задавая необходимое пространственное расположение активных компонентов, в частности, за счет процессов распознавания. Кроме того, в состав устройства могут быть введены вспомогательные компоненты, назначение которых состоит в модифицировании свойств активных и структурных компонентов.

Главным является то, что в отличие от обычных материалов компоненты и состоящие из них устройства должны выполнять свои функции на молекулярном и супрамолекулярном уровнях. Включение молекулярных устройств в супрамолекулярные системы позволяет получать функциональные супермолекулы или ансамбли (слои, пленки, мембраны и т.д.).

В последнее время удалось создать переключающиеся молекулярные ансамбли, изменяющие свою пространственную структуру в зависимости от действия таких внешних факторов, как pH среды или ее электрохимический потенциал (например, ротаксан).

11.2.3. Простейшие супрамолекулярные структуры

Как уже было сказано, супрамолекулярные структуры бывают двух основных типов: супермолекулы и супрамолекулярные ансамбли.

К числу **супермолекул** в частности относятся комплексы типа гость-хозяин (соединения включения). *Соединения включения (клатраты)* — соединения, образованные путем включения молекул, называемых гостями, в полости каркаса, состоящего из молекул другого сорта, называемых хозяевами, или в полость одной большой молекулы-хозяина. Часто между гостями и хозяевами нет иных взаимодействий, кроме ван-дер-ваальсовых. Гидраты природных газов — газовые гидраты или клатраты — кристаллические соединения, образуются при определенных термобарических условиях из воды и газа. Примером соединения включения является цеолит стильбит, гидрат $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, циклодекстрины и др.

Интеркалаты (от лат. *intercalatus* — вставленный, добавленный) — соединения включения (клатраты), образующиеся в результате обратимой реакции внедрения (интеркаляции) к.-л. реагентов в межслоевое пространство кристаллических веществ со слоистым типом структуры. Веществом-«хозяином» служат графит, дихалькогениды переходных металлов (напр., TiS_2 , MoS_2), BN, MoO_2 и др., «гостем» — атомы металла (щелочного, Cu, Ag) или нейтральные молекулы, образующие дискретные двухмерные слои, разделенные элементами структуры хозяина. В ходе интеркаляции сохраняется целостность кристаллической структуры хозяина, наблюдается лишь некоторое увеличение межслоевого расстояния и параметров решетки.

Дендримеры — каскадные макромолекулы с ветвистой трехмерной структурой. Дендримеры способны выступать в качестве компонентов-хозяев искусственных ферментов и элементов физических устройств.

Перечислим еще некоторые частные случаи супермолекул:

- *Ротаксаны* — соединения, молекулы которых состоят из цикла и открытой цепи, продетой сквозь цикл. Разъединить такую композицию без разрыва химической связи невозможно.
- *Узлы* — макроциклические молекулы в форме узла.
- *Катенаны* (от лат. *catena* — цепь) — химические соединения, циклические фрагменты которых связаны подобно звеньям цепи. Помимо одномерных (линейных) супрамолекулярных супермолекул (на базе катенан) существуют двухмерные и трехмерные структуры.

Комплексы гость-хозяин состоят из рецепторов и субстратов. Рассмотрим некоторые виды рецепторов.

Краун-эфиры (от crown — корона) — гетероциклические соединения, относящиеся к классу простых эфиров. Их особенностью заключается в наличие нескольких атомов кислорода О, связанных мостиками CH_2CH_2 (рис. 11.1). В названиях краун-эфиров содержатся две цифры: первая обозначает общее число атомов в цикле, вторая — число кислородных атомов.

Прочность комплексов, состав которых обычно отвечает соотношению 1:1, определяется тем, что в них катион металла, попадая во внутреннюю полость цикла, удерживается в ней электростатическим притяжением кислородных атомов, электронные пары которых как раз и ориентированы внутрь.

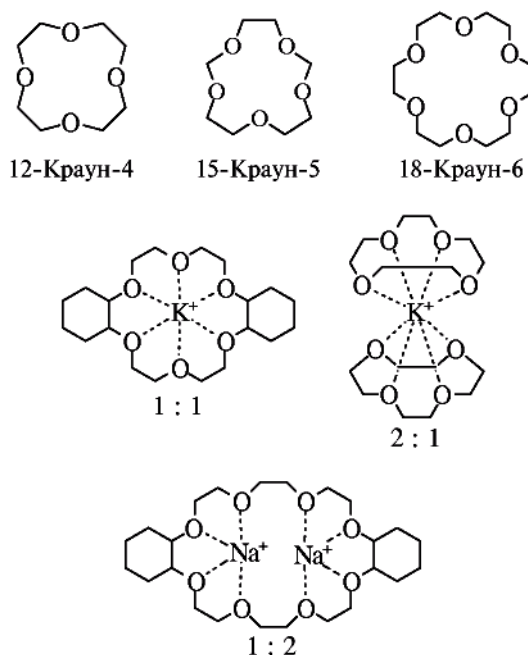


Рисунок 11.1 Краун-эфиры и их комплексы различного состава

Прочность комплексов краун-эфиров сильно зависит от соответствия размера полости макроцикла радиусу катиона.

Из табл. 11.1 видно, что с этой точки зрения 12-краун-4 больше всего подходит для комплексации иона Li^+ , 15-краун-5 — для Na^+ , 18-краун-6 — для ионов K^+ и NH_4 и т.д. Это не означает, что, когда такого соответствия нет, комплекс вообще не образуется. Если полость для катиона слишком мала, как, например, в случае иона K^+ и 12-краун-4, возможно образование комплекса состава 2:1 сандвичевого типа, в котором катион координирует с двумя молекулами краун-эфира. Когда же макроцикл слишком велик, внутрь его могут проскочить сразу два катиона, то есть комплекс будет иметь состав 1:2 (рис. 11.1). Кроме того, большой макроцикл может обернуться вокруг катиона. Но в любом из этих

случаев прочность комплексов будет существенно ниже, чем при оптимальном соответствии размеров катиона и краун-эфира [89].

Таблица 11.1 Соответствие диаметров катиона и краун-эфира

Катион	Диаметр, Å	Краун-эфир	Диаметр полости, Å
Li ⁺	1,36	12-Краун-4	1,2–1,5
Na ⁺	1,90	15-Краун-5	1,7–2,2
K ⁺	2,66	18-Краун-6	2,6–3,2
NH ₄ ⁺	2,86	18-Краун-6	2,6–3,2
Rb ⁺	2,94	18-Краун-6	2,6–3,2
Cs ⁺	3,38	21-Краун-7	3,4–4,3

Краун-эфиры нашли применение во многих сферах. Прежде всего, с их помощью весьма эффективно разделяют ионы щелочных и щелочноземельных металлов, что имеет важное значение в аналитических исследованиях, а также в технологии их выделения и очистки.

Открытие краун-эфиров стимулировало постановку множества новых исследований. В частности, была проявлена немалая изобретательность, чтобы придать внутренней полости макроциклической молекулы большую емкость и организованность. Исследователи рассуждали: если уподобить краун-эфир тарелке, то почему бы не получить, образно говоря, молекулярные чаши, кувшины и прочие емкости, содержимое которых удерживалось бы в них намного лучше? Так постепенно стала формироваться и претворяться в жизнь идея того, что теперь называется «контейнерной химией» или химией «гость-хозяин».

*Криптан*ды (рис. 11.2, а) — трехмерные аминоэфиры. Внутренняя полость у них защищена с трех сторон атомами кислорода, соединенными между собой и с мостиковыми азотами группами CH₂CH₂. Внутренняя полость у них защищена с трех сторон атомами кислорода, соединенными между собой и с мостиковыми азотами группами CH₂CH₂.

Больше других изучен криптанд с $m = n = q = 2$ или [2.2.2] криптанд (б). Его полость хорошо подходит для размещения небольших катионов, в том числе протона, ионов Na⁺ и K⁺. Они удерживаются внутри как стенками, то есть пространственно, так и электростатическим притяжением электронных пар шести атомов кислорода и двух атомов азота. Неудивительно, что прочность соответствующих комплексов на 4–5 порядков выше, чем у комплексов краун-эфиров.

Другой разновидностью криптандов является соединение (в), напоминающее по форме мяч. Объем его полости лучше всего приспособлен для размещения ионов Cs⁺ и NH₄⁺. И действительно, соответствующий цезиевый комплекс — самый устойчивый из всех известных комплексов этого катиона. Прочность комплекса (г) возрастает за счет того, что

водородные атомы тетраэдрического иона NH_4 направлены в сторону атомов азота криптанда, образуя с ними водородные связи.

Криптанды можно приспособить и для комплексации анионов, если окружить полость положительно заряженными центрами. Например, внутри протонированного криптанда (з) хорошо входит анион хлора, образуя комплекс (д), где хлор удерживается и водородными связями, и электростатически.

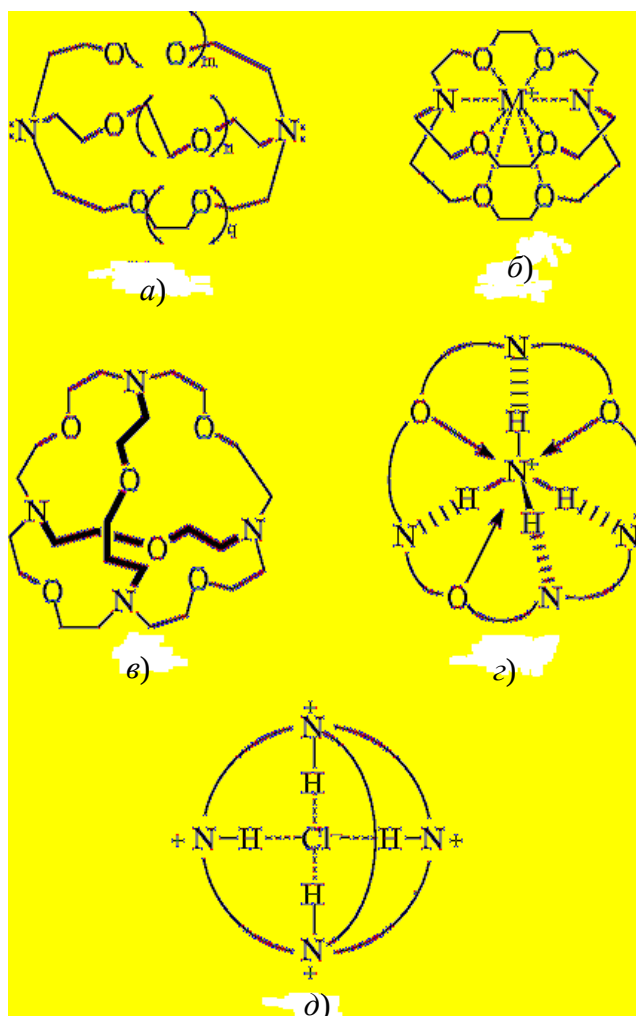


Рисунок 11.2 Криптанды и их комплексы

Сферанды и кавитанды (рис. 11.3) — своего рода молекулярные чаши, стенки которых выложены ароматическими ядрами, а углубления, куда попадает частица-гость, — кислородными атомами. В чашу кавитанда могут попадать и прочно там удерживаться и небольшие нейтральные молекулы, такие, как CH_2Cl_2 , CH_3CN , SO_2 .

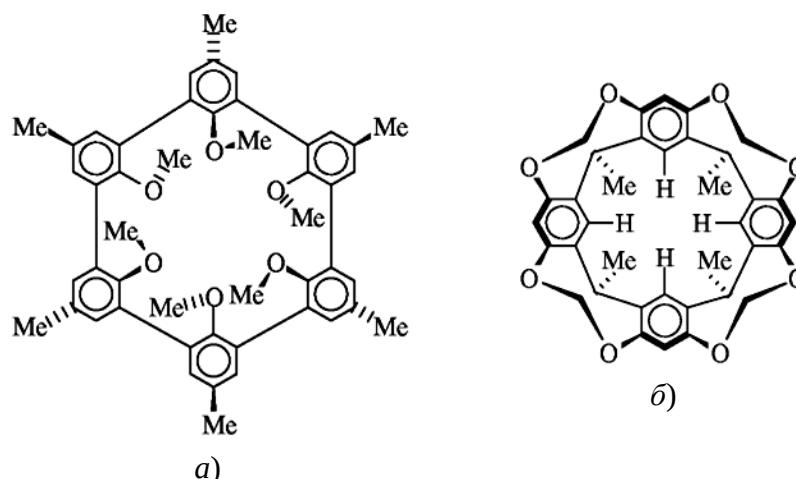


Рисунок 11.3 Сферанды (а) и кавитанды (б)

Карцеранды — соединения, молекулярная структура которых похожа на две сдвинутые отверстия чаши. Их получали из двух различных кавитандов, один из которых имел на противоположных краях кромки чаши группы CH_2SH , а другой — CH_2Cl (рис. 11.4). Хотя между краями чаш все же остается зазор, он слишком мал, чтобы оказавшиеся внутри молекулы могли выскочить оттуда; аналогично туда не могут проникнуть и молекулы извне. Учитывая сходство таких структур с клеткой или карцером, их называли карцерандами.

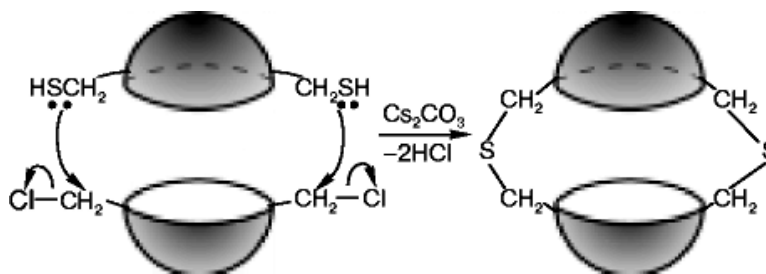


Рисунок 11.4 Принцип сшивания двух молекул кавитанда, приводящий к образованию карцеранда

Каликсарены — это макроциклические соединения⁴, продукты циклической олигомеризации⁵ фенола с формальдегидом. В результате, каликсарены представляют собой циклические олигомеры, состоящие из фенольных фрагментов, связанных метиленовыми мостиками[90].

⁴ Макроциклические соединения — циклодекстрины, краун-эфиры, каликс- и резорцинарены — основа для создания синтетических рецепторов.

⁵ Олигомеры (от греч. *oligos*-малый, маленький и *meros*-часть) — молекулярные структуры, занимающие по размеру молекул область между мономерами и высокомолекулярными соединениями.

Термин «каликс[n]арен» был введен в литературу Гютше с сотр. в 1978 г. «Каликс» — от греческого «чаша, кубок» — говорит о специфической, корзиноподобной форме молекулы, «арен» свидетельствует о наличии ароматических циклов в макроциклическом ансамбле, цифра в квадратных скобках указывает на размер макроцикла, а природа и положение заместителей в ароматическом ядре уточняется соответствующими цифрами и дескрипторами (рис. 11.5).

Например, соединение I_n , где $n = 4$, $R = \text{трет-бутил}$, по этой номенклатуре будет называться 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]ареном или, сокращенно, n -трет-бутил-каликс[4]ареном, нумерация атомов в котором, приведена на рис. 11.5.

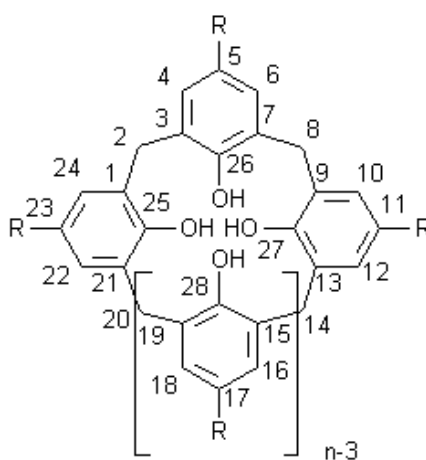


Рисунок 11.5 Каликсарен

К числу **молекулярных ансамблей** относятся, в частности, *жидкие кристаллы* (сокращённо ЖК) — вещества, обладающие одновременно свойствами как жидкостей (текучесть), так и твердых тел (анизотропия). По структуре ЖК представляют собой жидкости, состоящие из молекул вытянутой формы, определенным образом упорядоченных во всем объёме этой жидкости. Наиболее характерным свойством ЖК является их способность изменять ориентацию молекул под воздействием электрических полей, что открывает широкие возможности для применения их в промышленности.

Еще одним типом молекулярных ансамблей являются *мицеллы* — частицы в коллоидных системах, состоят из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя.

11.2.4. Молекулярные машины

Молекулярное устройство можно определить как соединение дискретного количества молекулярных компонентов, предназначенных для выполнения специальных функций. Каждый молекулярный компонент выполняет одно действие, в то время как вся супрамолекулярная конструкция выполняет более сложную функцию, которая реализуется в результате взаимодействия различных компонентов. Молекулярная машина — это особый вид молекулярного устройства, в котором компоненты могут менять свое положение относительно друг друга в результате воздействия какого-либо внешнего фактора.

Молекулярные устройства и машины представляют собой химические системы и поэтому функционируют с помощью химических реакций, в основе которых лежат, главным образом, перенос электронов или изменение их энергии.

Энергия, необходимая для функционирования молекулярного устройства или машины, может поставляться в виде химического реактива, поглощенного фотона, или добавления или удаления электрона.

Управление и контроль молекулярных устройств и машин осуществляется путем изменения состояния какого-либо компонента молекулярной системы. Для этого используются различные химические и физические методы. Среди физических методов наиболее часто используется воздействие на молекулярную систему посредством ядерного магнитного резонанса (ЯМР), поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра, люминесценции и т.д. Среди химических методов, применяемых для систем, основанных на донорно-акцепторном взаимодействии, наиболее эффективны электрохимические методы.

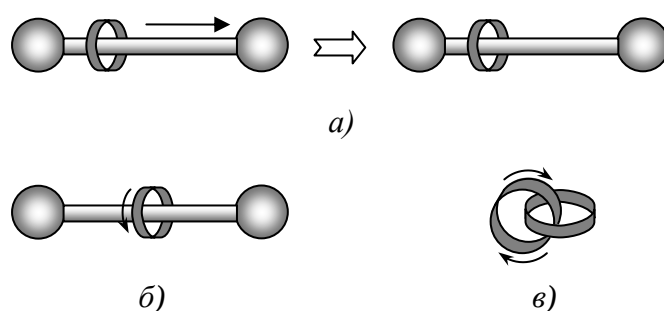


Рисунок 11.6 Схематическое изображение межкомпонентного движения, которое можно получить с помощью простых архитектур взаимосвязанных молекул: круговое челночное движение в ротаксанах (а), кольцевое движение в ротаксанах (б) и катенанах (в)

Большинство сконструированных на сегодняшний день искусственных систем основано на взаимосвязанных молекулярных соединениях, таких как ротаксаны, катенаны и

родственные им соединения. Эти компаунды получили свое название от латинских слов *rota* и *axis*, что означает «колесо» и «ось», а также *catena*, что означает «цепь». Ротаксаны состоят из гантелеобразной молекулы, с большими группами («ограничителями») на концах, которые предотвращают соскальзывание макроциклического соединения («кольца»), рис. 11.6, *а* и 11.6, *б*. Катенаны создаются по крайней мере из двух сцепленных вместе макроциклов, рис. 11.6, *в*. Источником существенных отличий в свойствах этих систем являются нековалентные взаимодействия между компонентами, которые содержат комплиментарные центры узнавания. К числу таких взаимодействий, которые также отвечают за эффективные управляемые матрицей синтеза ротаксанов и катенанов, относятся: способность к переносу заряда, образование водородной связи, гидрофобно-гидрофильные взаимодействия, π - π стэкинг, силы электростатического взаимодействия и в дополнение к пределу сильного взаимодействия образование связи металл-лиганд.

Ротаксаны и катенаны являются очень привлекательными системами для построения молекулярных машин, поскольку:

- (1) механическая связь предоставляет большие возможности для создания взаимных расположений молекулярных компонентов, придавая, в то же время, стабильность системе;
- (2) взаимосвязанная архитектура ограничивает амплитуду межкомпонентного движения в трех направлениях;
- (3) стабильность специального расположения определяется прочностью межкомпонентных взаимодействий;
- (4) такие взаимодействия могут регулироваться внешним стимулированием.

Одной из наиболее сложных молекулярных машин, существующих в настоящее время, является нанолифт, разработанный коллективом ученых из Италии (В. Бальзани, А. Креди и М. Вентури, Университет Болоньи) и США (коллектив под руководством Дж. Стоддарта, Университет штата Калифорния) [91].

Нанолифт размером 2,5 нанометров в высоту и 3,5 нанометра в ширину состоит из двух компонент — «платформы» и «направляющей», каждая из которых представляет собой отдельную молекулу (рис. 11.7).

«Направляющая» имеет плоское основание, расположенное на трех вертикальных ногах-опорах, и отдаленно напоминает по форме табуретку. Плоская «платформа» присоединена по краям к трем кольцевым группам с атомами кислорода, которые надеты на ноги платформы. Платформа может перемещаться вдоль «ног» направляющей вверх-вниз за счет энергии химических реакций с участием кислот. Управление платформой осуществляется следующим образом. В кислотной среде группа атомов, расположенная в верхней

части опор и имеющая в своем составе азот, приобретает положительный заряд и электрически притягивает к себе кольцевые группы по краям платформы, а с ними и саму платформу, благодаря поляризации атомов кислорода в них. Платформа при этом поднимается в верхнее положение. При добавлении в окружающую среду основания азотная группа теряет заряд, и кольца начинают притягиваться атомами, расположенными в нижней части ног-опор. Платформа опускается в свое нижнее положение.

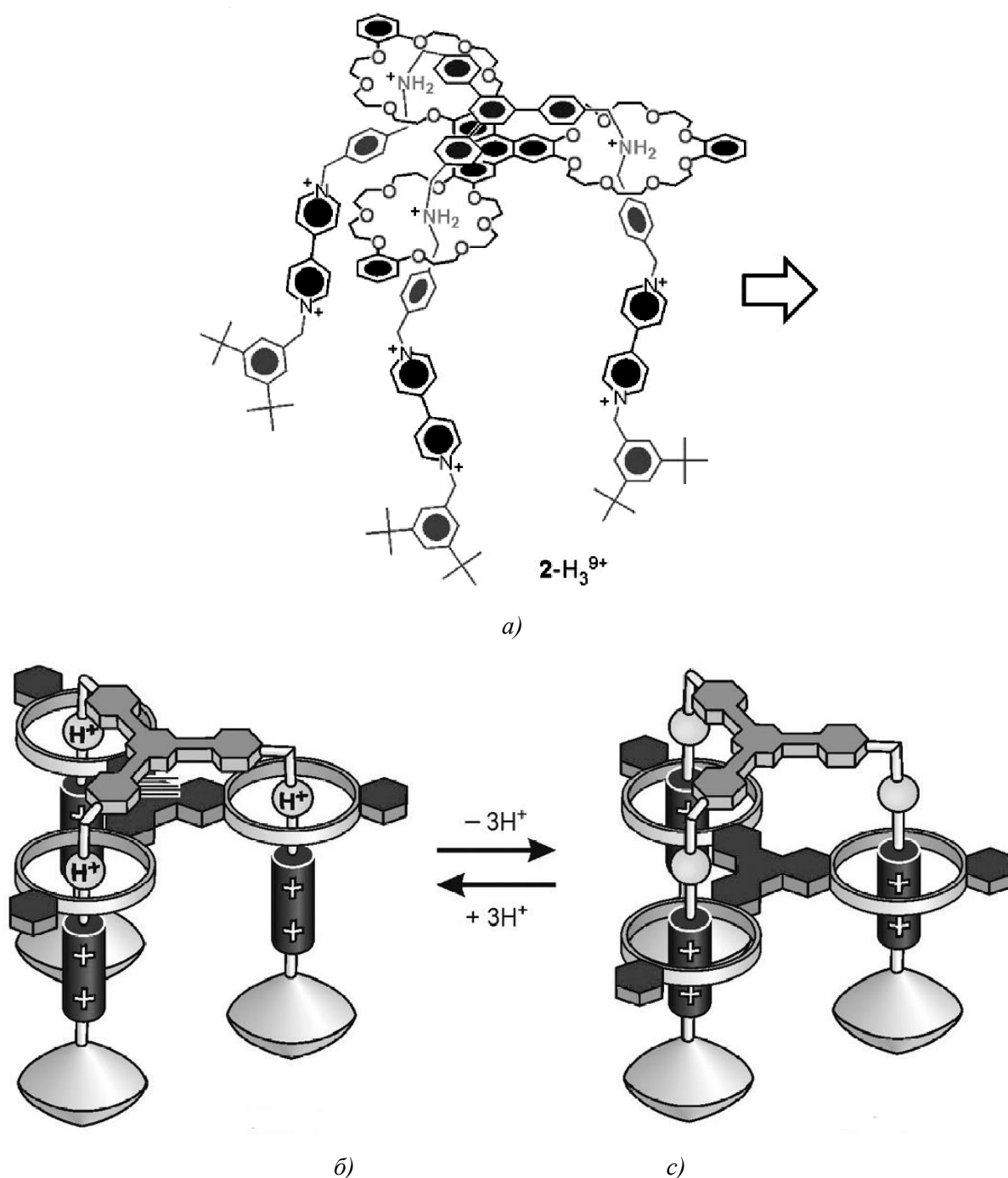


Рисунок 11.7 Химическое строение (a) и схема работы в растворе CH_3CN (b, c) молекулярного лифта 2-H_3^{9+} .

Наряду с ротоксанами и катенанами при создании молекулярных машин могут быть использованы и другие супрамолекулярные структуры. В частности, перспективным направлением является создание пористых нанокапсул. Уже созданы пористые нанокапсулы из гидроксиапатита и других материалов с полыми молекулами, нанокапсулы из дендримеров, предназначенные для доставки лекарств в требуемую зону организма. Способность этих капсул распадаться и выпускать лекарственное средство под действием внешнего воздействия позволяет отнести их также к технологическим рабочим наномашинам. В качестве внешнего воздействия может выступать химическое воздействие со стороны жидкости в организме, электромагнитное или рентгеновское облучение зоны концентрации нанокапсул и т.д. Если нанокапсулы не обладают способностью самостоятельно двигаться, доставка нанокапсул в требуемую зону может осуществляться бактериями и другими биологическими объектами.

Заключение

Нанотехнологии – новое направление науки и технологий, которое развивается особенно активно в последние годы.

Передовые страны мира включаются в программы исследований и практических разработок технологий, устройств и технических систем, связанных с производством материалов, изделий на основе наноструктур. Затраты составляют сотни миллиардов долларов США.

Одним из наиболее значимых направлений развития нанотехнологий является создание новых материалов: ультрадисперсных или нанопорошков, поверхностных и пленочных наноструктур, объемных наноструктурных материалов. За последние несколько лет номенклатура наноизделий многократно расширилась: она пополнилась водо- и грязеотталкивающими нанопокрывтиями на стекла, суперпрочными тканями из нановолокон, антифрикционными гелями и смазками на основе нанопорошков и т.д.

Наряду с созданием новых, более качественных материалов, а отчасти и вследствие их создания, все большее значение приобретают технологии размерной нанообработки: электроэрозионной, лазерной, лезвийной и др. При этом погрешность обработки должна лежать в наноразмерном диапазоне. Это определит быстрый рост потребности в наноизмерениях и обуславливает создание системы метрологического обеспечения таких измерений — нанометрологической системы.

Одним из наиболее перспективных направлений развития нанотехнологий было и остается создание наноэлектронных, в частности, нанополупроводниковых систем. Наноэлектроника уверенно входит в нашу жизнь: разрабатываемые в настоящее время компьютеры уже комплектуются с использованием нанотехнологий.

Многие из нанотехнологий, практическое освоение которых сегодня уже делает первые шаги, еще совсем недавно представлялись совершенно фантастическими. Одной из таких нанотехнологий является создание молекулярных наномашин — устройств, размером с макромолекулу, но представляющую собой механизм. Наномашина — искусственно созданное устройство, способное совершать заданную работу по транспортировке или преобразованию энергии (главным образом, химической или световой в механическую).

Область применения нанотехнологий чрезвычайно обширна: полупроводниковые транзисторы и лазеры, фотодетекторы, солнечные элементы, сенсоры, устройства для записи и хранения информации, телекоммуникации, информационные технологии, видеотехника, электронные устройства нового поколения, нанолитография, наноустройства,

наномашины, нанороботы, нанохимия, авиация и космос, контрольные устройства, медицина, биохимия, сельское хозяйство.

Необходимо отметить, что в нашей стране новой отрасли уделяется серьёзная государственная поддержка, а по данным лондонской исследовательской фирмы Cientifica «Отчёт о перспективах нанотехнологий» за 2008 г., по ряду разработок Российская Федерация занимает ведущее место.

В качестве примера можно привести разработки по проектированию одноэлектронных приборов, работы по созданию атомно-силовой и сканирующей зондовой микроскопии, а также получение ультрадисперсных наноматериалов.

Данное учебное пособие позволит студентам, будущим специалистам в области техники и технологий, получить исчерпывающие сведения о технологиях нанообработки, о тенденциях и направлениях их развития.

Отечественной науке и разработчикам технологий в ближайшие годы потребуются невероятные усилия для получения результатов, которые позволят Российской Федерации занять ведущее место в мире по всему фронту создания метаматериалов, нанотехники и нанотехнологии, развитию новых научных течений.

Список литературы

- [1] Стрельникова Л. Нано по-американски // «Химия и жизнь» №3, 2008, с. 38-40
- [2] Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res., № 7, 1992, pp. 1564-1583
- [3] Binning G., Quate C. F., and Gerber C. Atomic force microscopy // Phys. Rev. Lett., 1986, v. 56, No 9, pp. 930-933.
- [4] Simmons J. G. Generalized formula for the electronic tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film // J. Appl. Phys., 1963, v. 34, pp. 1793-1803
- [5] Бахтизин Р.З. Сканирующая туннельная микроскопия — новый метод изучения поверхности твердых тел // Соросовский образовательный журнал, 2000, №11, с. 83-89.
- [6] Hamaker H. C. // Physica, -1937, - v. 4, - pp. 1058
- [7] London F. // Z. Phys. Chem., -1930, - v. B11, - pp. 222.
- [8] М.И. Петржик, Д.В. Штанский, Е.А. Левашов. Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей // Материалы X Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России», Москва, ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 9-11 сентября 2004, с. 311-318
- [9] Todua P.A., Zhelkobaev Zh.E., Kalendin V.V. Fast laser two frequency interferometerphasometer// Proc. V IMEKO-TC-74 Symposium on Dimensional Metrology in Production and Quality Control ISMOS-95. Spain, 1995, pp. 111–113.
- [10] Дарзбек С.А., Желкобаев Ж., Календин В.В., Новиков Ю.А. Лазерный интерферометрический измеритель наноперемещений//Труды Института общей физики им. А.М. Прохорова, 2006, т. 62, с. 14-37
- [11] Ключев В.В., Матвеев В.И. Неразрушающий контроль и диагностика нанотехнологий и наноматериалов// Контроль. Диагностика, 2007, №10, с. 4–12
- [12] Новиков Ю., Тодуа П. Нанотехнология и нанометрология / Наноиндустрия, 2007, №1, с. 20-22

- [13]Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Раков А.В., Тодуа П.А. Линейная мера микрометрового и нанометрового диапазонов для растровой электронной и атомно-силовой микроскопии // Труды Института Общей физики им. А.М. Прохоров, 2006, т. 62, с.36-76
- [14] Новиков Ю.А., Раков А.В. Проблемы РЭМ-измерений размеров субмикронных элементов рельефа поверхности твердого тела // Микроэлектроника, 1996, т. 25, № 6, с. 426–435.
- [15] Новиков Ю.А., Раков А.В. Измерение размеров субмикронных элементов резистивных масок на РЭМ // Микроэлектроника, 1998, т. 27, № 5, с. 346–353.
- [16] Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены — новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства//Успехи химии, 1993, т. 62, № 5, с. 455.
- [17] Кашкина Л.В., Кашкин В.Б., Рублева Т.В., Шikuнова О.А. Изучение физических свойств фуллеренов и фуллерено-содержащих саж. — Красноярск, Красноярский научно-образовательный центр высоких технологий, 2000, 80 с.
- [18] Чурилов Г.Н. Обзор методов получения фуллеренов//Материалы 2 межрегиональной конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы». — Красноярск, КГТУ, 5-7 октября 1999 г., с. 77-87.
- [19] Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. — М.: Машиностроение, 2007, 496 с.
- [20] Запрыгаев С.А. Нанотехнологии на основе углеродсодержащих материалов // Ин-ВестРегион, 2006, №4, с. 45-54
- [21] Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов. — М.: МИФИ, 2004, 32 с.
- [22]Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. — М.: ЭЛИЗ, 2007, 148 с.
- [23] Балаян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие. — М.: АгроПрессДизайн, 2007, 102 с.
- [24] Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник (И.М. Федорченко, И.Н.Францевич, И.Д.Радомысльский и др.; Отв. ред. И. М.Федорченко.) — Киев: Наукова думка, 1985, 624 с.

- [25] Kriechbaum G.W., Kleinschmidt P. Superfine oxide powders – Flame hydrolysis and hydrothermal synthesis // *Angew. Chem. Adv. Mater*, 1989, v.101, №10, pp.1446-1453
- [26] Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. — М.: Металлургия, 1988, 448 с.
- [27] Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф., Ибрагимов И.М. Основы нанотехнологии в технике. — М.: МГОУ, 2006, 241 с.
- [28] 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
- [29] Вишенков С.А. Химические и электрохимические особенности осаждений металлопокрытий. — М.: Машиностроение, 1975, 312 с.
- [30] 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
- [31] 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
- [32] Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. — М.: ИЦ «Академия», 2005
- [33] Gunter B., Kumpmann A. Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation // *Nanostruct. Mater*, 1992, v.1, №1, pp. 27–30
- [34] Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г., Саматов О.М., Платонов В.В., Азаркевич Е.И., Мурзакаев А.М., Медведев А.И. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO₂ лазером // *Журнал технической физики*, 2002, т. 72, вып. 11, с. 76-82
- [35] Манохин А.И., Поживанов А.М., Блинов К.А., и др. Новое в технологии получения материалов / Под ред. Ю.А. Осипьяна и А. Хауффа. — М.: Лейболд АГ, 1990, 448 с.
- [36] 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, pp. 287–290

- [37] Орешкин В. В., Седой В. С., Чемезова Л. И. Применение электрического взрыва проволок для получения наноразмерных порошков // Прикладная физика, 2001, № 3, с. 94–102
- [38] Бурцев В. А., Калинин Н. В., Лучинский А. В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. — М.: Энергоатомиздат, 1990, 288 с.
- [39] Седой В. С., Валевиц В. В. Получение высокодисперсных металлических порошков методом электрического взрыва в азоте пониженного давления // Письма в ЖТС, 1999, т. 25, вып. 14, с. 81–84.
- [40] Глазунов Г. П., Канцедаль В. П., Корниенко Л. А., Косик Н. А., Митин Р. В., Шевстусев А. П. Некоторые свойства дисперсных порошков полученных электрическим взрывом проводников в газе высокого давления // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомное материаловедение. 1978, Вып. 1(1), с. 21–24
- [41] Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов // Поверхность. Физика, химия, механика, 1983, №2, с.150
- [42] 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.
- [43] 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
- [44] 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, pp. 305–308
- [45] Champion Y., Bigot J. Preparation and characterization of nanocrystalline copper powders // Scr. Met., 1996, v.35, №4, pp. 517–522
- [46] 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, pp. 318–326

- [47] Cappellia E., Scilletta C., Orlandob S. at al. Surface characterisation of nano-structured carbon films deposited by Nd:YAG pulsed laser deposition // *Thin Solid Films*, 2005, v. 482, pp. 305–310
- [48] Денисова Н.Е., Шорин В.А., Гонтарь И.Н., Волчихина Н.И., Шорина Н.С. Триботехническое материаловедение и триботехнология: Учебное пособие/ Под общ. ред. Н.Е. Денисовой. — Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006, 248 с.
- [49] Лякишев Н.П., Алымов М.И. Наноматериалы конструкционного назначения // *Российские нанотехнологии*, 2006, т. 1, № 1-2, с. 71-81.
- [50] Юношев А.С., Сильвестров В.В. Ударно-волновой синтез новых сверхтвердых материалов // VIII Забабахинские научные чтения, Снежинск, 5-9 сентября 2005 г.
- [51] Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000, 272 с.
- [52] Лякишев Н.П. Нанокристаллические структуры — новое направление развития конструкционных материалов // *Вестник российской академии наук*, 2003, т. 73, № 5, с. 422-425
- [53] Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*, 2002, т. XLVI, №5, с. 57-63.
- [54] Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: Nanocrystallization, structure, and properties // *Mater.Sci. Eng.*, 1996, v. R16, pp. 161–221
- [55] Palumbo G., Thorpe S.J., Aust K.T. On the contribution of the triple junction to the structure and properties of nanocrystalline materials // *Scripta Met.* 1990, v. 24, pp. 1347-1350
- [56] Лариков Л.Н. Диффузионные процессы в нанокристаллических материалах // *Металлофизика и новейшие технологии*, 1995, т. 17, №1, с. 3-29
- [57] Вакуумное оборудование тонкопленочной технологии производства изделий электронной техники: Учебник для студентов специальности «Электронное машиностроение» / Под ред. Проф. Л.К. Ковалева, Н.В. Василенко. т.1. — Красноярск: НИИ СУВПТ, МГП "Раско", 2001г., 608 с.

- [58] Bennet L. H., Lashmore D.S., Dariel M.P. et al. Magnetic properties of electrodeposited copper-nikel composition-modulated alloys // *Journ. Magn. And Magn. Materials*, 1987, v. 67, No. 1, pp. 239–245
- [59] Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления. — Москва: Металлургия, 1992, 110 с.
- [60] Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. — Москва: Машиностроение, 1991, 208 с.
- [61] Аль-Тибби В.Х., Кабиров Ю.В., Дымочкин Д.Д. О наноразмерном эффекте при упрочнении поверхностей трения методом электроакустического напыления // *Электронный журнал «Исследовано в России»*, 2005, с. 150-158
- [62] Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Облезов Е.А., Штанский Д.В. Эволюция наноструктурных ансамблей в боридонитридных пленках. // *Докл. РАН*, 2002, т. 384, №1, с.36–38
- [63] Levchenko V.A., Buyanovsky I.A., Matveenko V.N. Influence of Diamond-like coatings-orientants on antifriction properties of lubricant environments at boundary greasing. // *J. Friction & Wear*. 2000, v. 6, p. 658–663
- [64] Levchenko V.A., Matveenko V.N., Buyanovsky I.A., Ignatieva Z.V. Influence of carbon coating on lubrication properties of boundary layers // *Journal of Engineering Tribology, Proc. ASME, Part J*, 2004. v. 218, N 6, pp. 1–9.
- [65] Булыгина Е.В., Макаrchук В.В., Панфилов Ю.В., Оя Д.Р., Шахнов В.А. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование.— М.: Сайнс-Пресс, 2006, 80 с.
- [66] Паршин А.С. Физика поверхности и границ раздела: учебный курс. — Красноярск, Сибирская Аэрокосмическая Академия, 2000
- [67] Ежовский Ю.К. Поверхностные наноструктуры — перспективы синтеза и использования // *Соросовский образовательный журнал*, 2000, т. 6, №1, с. 56-63
- [68] Gorbunov A., Tselev A., Pompe W., Cross-beam laser deposition of ultrathin multilayer metal films, in 6th International Conference on Industrial Lasers and Laser Applications'98, Vladislav Ya. Panchenko, Vladimir S. Golubev, Editors, *Proceedings of SPIE* 1999, Vol. 3688, p. 351-358

- [69] Панфилов Ю.В. Нанотехнологии в инженерии поверхности / Справочник. Инженерный журнал, 2007, №1, с. 14-24
- [70] Гончаров А.А., Игнатенко П.И., Петухов В.В., Коновалов В.А., Волкова Г.К., Ступак В.А., Глазунова В.А. Состав, структура и свойства наноструктурных пленок боридов тантала // Журнал технической физики, 2006, т. 76, вып. 10
- [71] Бойченко М.К., Быков Ю.А., Карпухин С.Д., Булыгина Е.В., Осипов А.В., Панфилов Ю.В. Исследования твердости многослойных тонкопленочных покрытий / Вакуумная наука и техника / Материалы 9-ой научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов, Судак, 2002, с. 178-183
- [72] Коротаев А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В. и др. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия // Физическая мезомеханика, 2005, т. 8, вып. 5, с. 103-116
- [73] Коваль Н., Сочугов Н., Батраков А. Поверхностные наноструктуры — от исследований к применениям//Наука в Сибири, 2007, № 3 (2588), с. 5
- [74] Воробьев В.А., Макин В.С., Гуо Чунле. Наноструктурирование поверхности металла и формирование резонансных микроструктур под действием фемтосекундных импульсов поляризованного излучения// Материалы конференции «Прикладная оптика-2006», Санкт-Петербург, с. 196-201
- [75] Григорьев С.Н., Волосова М.А. Нанесение покрытий и поверхностная модификация инструмента. — М.: МГТУ «СТАНКИН», Янус-К, 2007, 324 с.
- [76] Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф., Ибрагимов И.М. Основы нанотехнологии в технике. Учебное пособие — М.: МГОУ, 2006, 241 с.
- [77] Хомич Н.С. Магнитно-абразивная обработка: технология и оборудование. — Мн.: БелНИИНТИ, 1991, с. 3
- [78] Стогний А. И., Новицкий Н.Н., Стукалов О.М. Ионно-лучевое полирование наноразмерного рельефа поверхности оптических материалов// Письма в ЖТФ, 2002, т. 28, вып. 1, с. 39-48
- [79] Афонин С.М. Пьезопривод нано- и микроперемещений. — М.: МЭИТ, 2003, 83 с.
- [80] Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. — Нижний Новгород: РАН, Институт физики микроструктур, 2004, 144 с.

- [81] Дубравин А.М., Комков О.Ю. Контролируемое перемещение наночастиц по поверхности подложки в режиме кратковременного контакта зонда с поверхностью образца/Материалы VII-го Международного семинара «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии – 2006», г. Минск, 1-3 ноября 2006 г., с. 202-204
- [82] Марголин В.И., Тупик В.А. Основы нанотехнологии. Электронная литография и ионная имплантация: Учеб. пособие по дисциплине «Основы нанотехнологии». — Спб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2000, 56 с.
- [83] Бобков С., Врублевский Э., Киреев В., Недзвецкий В., Трепалин А., Томпсон И., Дойл Г., Хуснатдинов Н., Лабрейк Д. Возможности и особенности наноимпринт-литографии для производства интегральных микросхем // Наноиндустрия, 2007, № 3, с. 26–32
- [84] Демиховский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? // Соросовский образовательный журнал, Физика, 1997, № 5, с. 80-86
- [85] Шик А.Я. Квантовые нити // Соросовский образовательный журнал, Физика, 1997, № 5, с. 87-92
- [86] Попов В.Л. Наномашин: общий подход к индуцированию направленного движения на атомном уровне // Журнал технической физики, 2002, том 72, вып. 11, с. 52-63
- [87] Солдатов Д.В., Терехова И.С. Супрамолекулярная химия и инженерия кристаллов // Журнал структурной химии, 2005, т. 46, прил., с. S5-S11
- [88] Зоркий П.М., Лубнина И.Е. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы // Вестник Московского университета, сер.2, Химия, 1999, т.40, №5, с. 300-307
- [89] Пожарский А.Ф. Супрамолекулярная химия. Часть 1. Молекулярное распознавание // Соросовский образовательный журнал, 1997, №9, с. 32-39
- [90] Гютше Ч.Д. Каликсарены. Химия комплексов «гость-хозяин» / под ред. Фегтле Ф. и Вебера В. — М.: Мир, 1988, с. 445
- [91] Celeste Biever. Tiny 'elevator' most complex nanomachine yet // Science, 2004, vol. 303, p. 1845

Авторы:

Григорьев Сергей Николаевич

Грибков Андрей Армович

Алёшин Сергей Викторович