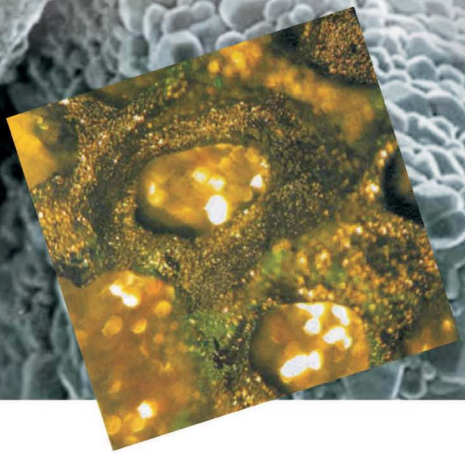
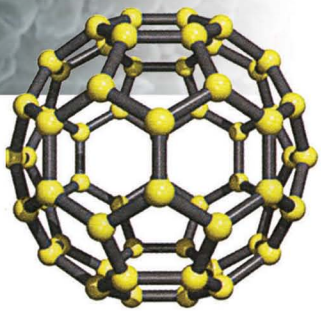
НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

ТЕХНОЛОГИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ





НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ТЕХНОЛОГИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

Под общей редакцией
академика НАН Беларуси П. А. Витязя
и академика РАН К. А. Солнцева



Минск
«Беларуская навука»
2011

УДК 539.2+536.75

Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П. А. Витязь [и др.] ; под общ. ред. П. А. **Витязя** и К. А. Солнцева. – Минск : Беларус. навука, 2011. – 283 с. – ISBN 978-985-08-1292-6.

Показано развитие представлений о наноструктурных материалах различной размерности и проведен анализ основных подходов к их классификации. Указаны физические особенности формирования специфических свойств конструкционных наноструктурных материалов, покрытий, пленок, волокон и частиц. Рассмотрены основные направления и перспективы их использования с учетом существующих ограничений и расширяющихся возможностей. Изложены традиционные и перспективные методы исследования наноструктур. Представлен комплекс методов системного анализа строения материалов: физико-химический, мультифрактальный и вейвлет-анализ. Дан обзор основных направлений получения конструкционных наноструктурных материалов и покрытий: порошковая металлургия, интенсивная физико-химическая поверхностная обработка, лазерное и ионно-лучевое формирование покрытий.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников, преподавателей, студентов и аспирантов, специализирующихся в области материаловедения, обработки конструкционных материалов, проектирования и эксплуатации изделий.

Табл. 17. Ил. 118. Библиогр.: 400 назв.

А в т о р ы:

П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, М. Л. Хейфец, С. А. Чижик
(Национальная академия наук Беларуси);
К. А. Солнцев, А. Г. Колмаков, М. И. Алымов, С. М. Баринов
(Российская академия наук)

Р е ц е н з е н т ы:

академик НАН Беларуси, доктор технических наук,
профессор А. П. Достанко,
академик НАН Беларуси, доктор технических наук,
профессор О. В. Роман,
доктор физико-математических наук Б. Б. Хина

ISBN 978-985-08-1292-6

© Оформление. РУП «Издательский дом «Беларуская навука», 2011

ВВЕДЕНИЕ

Завершилось первое десятилетие XXI века. Научная общественность вошла в этот век под знаком нанотехнологий. Почему закрепился именно этот термин, ведь XX век начался как атомный, продолжился как космический, а завершился как век информатизации? Нанометровый масштаб (10^{-9} м) превышает на порядок атомарный: размеры атомов составляют несколько ангстрем. Почему же ученые в прошлом веке не рассматривали наноявления?

Дело в том, что изучение макромолекул, атомарных и молекулярных кластеров и структур происходит на наноуровне и привлекает фундаментальные знания не только атомной физики, супрамолекулярной химии, других естественных наук, но и информатики, позволяющей моделировать компьютерными средствами взаимодействия большого количества малых частиц и их различных образований. Кроме того, исследование формирующихся структур потребовало создания новых методов и приборов для нанодиагностики и наноструктурного анализа. В результате такого симбиоза знаний нанотехнологии стали внедрятся в материаловедение и электронику, биологию и медицину, использоваться при изучении недр, освоении космоса и во многих других областях человеческой деятельности.

Развитие направлений материаловедения, тем или иным образом связанных с наноструктурными материалами, началось еще в начале XX в., хотя и не употреблялось в то время с приставкой «нано». В первую очередь это были технологии в области керамики, тонких пленок и покрытий.

Бурное развитие этого направления началось с 1959 г., когда нобелевский лауреат Р. Фейнман предложил создавать новые материалы путем сборки малоразмерных объектов (атомов, молекул или их групп) [1]. В 1974 г. японец Н. Танигучи впервые ввел термин «нанотехнология» [2, 3]. Немецкий ученый Г. Глейтер в 1981 г. предложил создавать материалы с размерами зерен менее 100 нм, которые должны обладать многими интересными и полезными дополнительными свойствами по сравнению с традиционными микроструктурными материалами [5–7]. Г. Глейтер и независимо от него советский ученый И. Д. Морохов ввели в научную литературу представления о нанокристаллах [6–8]. Позднее Г. Глейтер ввел в научный обиход такие термины, как нанокристаллические, наноструктурные, нанофазные, нанокомпозитные и тому подобные материалы [9–11].

Наноструктурными материалами в СССР, а затем в России, Беларуси и Украине занимаются известные научные школы, сформированные под руководством В. И. Трефилова, Г. Ф. Самсонова, Н. В. Новикова, О. В. Романа, В. А. Лабунова, А. П. Достанко, Н. П. Лякишева, Ю. К. Ковнеристого, Ю. Д. Третьякова, Ю. В. Цветкова, В. Е. Панина, Н. З. Ляхова, Р. А. Андриевского и др.

Надо отметить, что научным направлением, обозначенным в настоящее время как «наноматериалы и нанотехнологии», ученые стали интересоваться очень давно (из времен античности это ученые Платон и Тит Лукреций Кар). Использовать отдельные сверхмелкие частицы для создания нужных предметов и материалов предлагали как средневековые алхимики, так и выдающиеся ученые XVII–XVIII вв. – русский ученый М. В. Ломоносов и француз П. Гассенди.

В настоящее время интерес к новому классу материалов как в фундаментальной и прикладной науке, так в промышленности и бизнесе постоянно увеличивается [6–8, 12]. Это обусловлено следующими основными причинами:

стремлением к миниатюризации изделий;

уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии;

необходимостью разработки и внедрения новых материалов с качественно и количественно новыми свойствами;

развитием новых технологических приемов и методов, базирующихся на принципах самосборки и самоорганизации;

практическим внедрением современных приборов исследования и контроля наноматериалов зондовой микроскопией, рентгеновскими и другими методами;

развитием и внедрением новых технологий обработки поверхности и созданием тонких слоев и пленок, представляющих собой последовательность процессов литографии, гальваники и формовки, технологий получения и формования нанопорошков и др.

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

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

В развитых странах осознание ключевой роли, которую уже в недалеком будущем будут играть результаты работ по нанотехнологиям, привело к разработке широкомасштабных программ по их развитию на основе государственной поддержки. Так, в 2000 г. в США принята приоритетная долгосрочная комплексная программа, названная Национальной нанотехнологической инициативой и рассматриваемая как эффективный инструмент, способный обеспечить лидерство США в первой половине текущего столетия. Бюджетное финансирование этой программы достигло в 2003 г. 0,7 млрд долл., а с 2005-го на четыре года было выде-

лено еще 3,7 млрд долл. Аналогичные программы приняты уже более чем в тридцати странах мира, в том числе в Европейском союзе, Японии, Китае, Бразилии и ряде других стран [14–17]. Новейшие открытия в этой области затрагивают важнейшие проблемы физики, биологии и техники. Ключевую роль в финансировании программ образования и профессиональной подготовки в областях, прямо или косвенно связанных с нанотехнологиями, в США играет Национальный научный фонд совместно с Министерством обороны, Национальным институтом стандартов и технологии, Национальным институтом здоровья и рядом других федеральных агентств [19].

Достаточно показательный факт – очень большая доля научных работ, приходящихся на публикации, затрагивающие проблематику наноматериалов и нанотехнологий. Полностью эту долю определить довольно сложно, так как по разным данным только за несколько последних лет опубликовано порядка 50 тыс. статей по данной проблематике. Промышленные круги постепенно убедились в том, что нанотехнология создает новые возможности для развития бизнеса и конкуренции. В соответствии с существующими прогнозами мировой объем производства в области нанотехнологий через 10–15 лет должен превысить 1 трлн долл., что приведет к созданию 2 млн новых рабочих мест [18].

Особенностью современного этапа науки о наносостоянии являются высокий технологический уровень исследований [14, 15], тщательное описание полученных веществ по составу и структуре, обеспечение высокой селективности по размеру наночастиц, защита поверхности наночастиц от примесей. За рубежом основное направление наноструктурных исследований почти полностью сместилось от изучения и применения нанокристаллических веществ и материалов в область нанотехнологии, т. е. создания изделий и устройств с наноразмерными элементами. Основные области применения наноразмерных элементов – это электроника, медицина, химическая фармацевтика и биология.

В последних трех областях проводимые сейчас исследования еще недавно выглядели фантастикой – создание микронасосов и микросредств для доставки лекарств непосредственно к больным клеткам того или иного органа и других искусственных биологических наноструктур разного функционального назначения.

По фундаментальным исследованиям как Россия, так и Беларусь пока не сильно отстают от развитых стран, а в ряде случаев и опережают их. В то же время по приборному обеспечению и технологиям отставание уже наметилось [8, 13–15].

Необходимо отметить, что изучение нанотехнологий играет особо важную роль для подготовки специалистов, связанных с науками о материалах. Это обусловлено междисциплинарным характером проблемы развития нанотехнологий [6, 7]. Во многих странах считается [15–20], что одним из важнейших условий быстрого и успешного развития нанотехнологий является разработка учебных курсов и программ, которые позволят профессионально подготовить новое поколение исследователей, способных работать в этой новой, мультидисциплинарной и достаточно сложной области науки и техники.

Для развития науки о материалах на наноструктурном уровне в Беларуси, России и Украине ведется активная совместная работа. С 2000 г. НПЦ по материаловедению НАН Беларуси совместно с ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН проведено четыре белорусско-российских семинара по наноматериалам, которые с 2008 г. переросли в международную конференцию «Наноструктурные материалы: Беларусь–Россия–Украина». С 2008 г. в России ежегодно проводится международный форум «РОСНАНО».

Научные результаты, представленные в книге, – реализация многолетних исследований, в том числе и по выполняемым совместным российско-белорусским проектам:

Фондов фундаментальных исследований по проекту БРФФИ №Т10Р-067 и РФФИ 10-08-90015-Бел_а «Синтез наноструктурных алмазных и подобных материалов и определение рациональных

условий их применения на основе комплексного анализа и параметризации неравновесных процессов формирования фаз»;

Программы Союзного государства «Нанотехнологии-СГ» по проекту 2.1.4/10 «Разработать технологический процесс создания наноструктурированных высокотвердых коррозионностойких покрытий на внутренних поверхностях корпусных деталей из алюминиевых сплавов» и др.

Глава 1

ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ И ТИПЫ СТРУКТУР НАНОМАТЕРИАЛОВ

1.1. Основы классификации наноматериалов

Терминологические подходы к понятию наноматериалов в настоящее время только устанавливаются. Существует несколько подходов к определению наноматериалов (рис. 1.1).

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

Выбор такого диапазона размеров не случаен, а определяется существованием ряда размерных эффектов и совпадением размеров кристаллитов с характерными размерами для различных физических явлений. Нижний предел считается связанным с нижним пределом симметрии нанокристаллического материала [21, 22]. Дело в том, что по мере снижения размера кристалла, характеризующегося строгим набором элементов симметрии, наступает такой момент, когда начинается потеря ряда элементов симметрии. Для наиболее широко распространенных кристаллов с ОЦК и ГЦК решеткой [21, 22] такой критический размер равен трем координационным сферам, что для случая железа составляет около 0,5 нм, а для никеля – около 0,6 нм. Величина верхнего предела обусловлена тем, что заметные с технической точки зрения изменения физико-механических свойств материалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) начинаются при снижении размеров зерен именно ниже 100 нм [2, 3, 11].

Второй подход [5, 11, 23] связан с огромной ролью многочисленных поверхностей раздела при наноматериалах в фор-

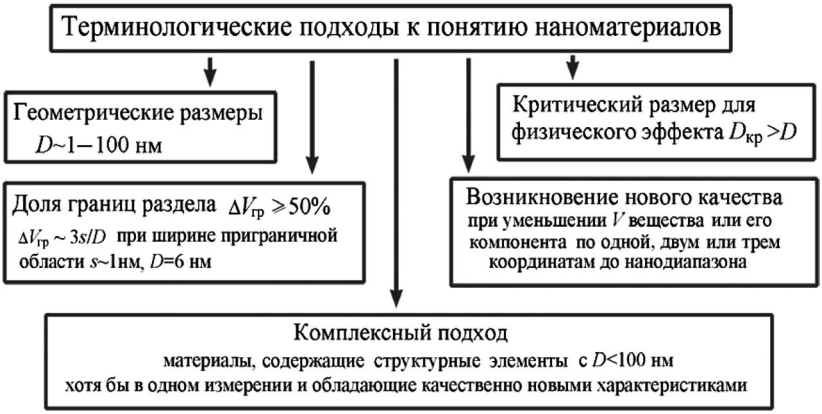


Рис. 1.1. Терминологические подходы к понятию наноматериалов

мировании их свойств. В соответствии с ним размер зерен (D) в наноматериалах определялся несколькими нанометрами, т. е. в интервале, когда объемная доля поверхностей раздела в общем объеме материала (ΔV) составляет примерно 50% и более. Эта доля приблизительно оценивается из соотношения $\Delta V \sim 3s/D$, где s – ширина приграничной области. При значении $s \sim 1$ нм 50%-ная доля поверхностей раздела достигается при $D = 6$ нм.

Существует также подход [7], в соответствии с которым для наноматериалов наибольший размер одного из структурных элементов должен быть равен или меньше размера, характерного для определенного физического явления. Так, для прочностных свойств – это размер бездефектного кристалла, для магнитных свойств – размер однодоменного кристалла, для электропроводности – длина свободного пробега электронов. Существенными недостатками такого подхода являются [7, 24], во-первых, несоответствие размеров структурных элементов для разных свойств и материалов и, во-вторых, разница характерных размеров для разных состояний одного и того же материала (например, отдельных частицы нанопорошка и зерна в поликристалле (табл. 1.1)).

Ряд специалистов [12] считают, что если при уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем коорди-

натам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество (например, резкое изменение механических или физических свойств, проявление квантовых эффектов и др.) или это качество возникает в композиции из таких объектов, то эти образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними – к нанотехнологиям.

Таблица 1.1. **Расчетные значения размеров частиц и зерен, не содержащих дислокационных петель, нм [7]**

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

Достаточно полноценная на сегодняшний момент терминология предложена в работах [13, 20], где используются следующие термины:

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

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

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

Близкой терминологии придерживается стандарт США (Standard Terminology Relating to Nanotechnology E 2456-06 // ASTM Int'l

Wed Jan 24 09:15:54 EST 2007), в котором предусмотрены, в частности, следующие термины:

наночастица – частица, имеющая размеры в двух или трех измерениях больше чем 0,001 мкм и меньше чем ~ 0,1 мкм. При этом свойства частицы могут зависеть от ее размеров, а могут и не быть с ними связаны. Также выделяют наночастицы нетранзитивные (non-transitive), когда свойства материала такой частицы могут быть плавно экстраполированы из свойств материала в частицах больших размерных диапазонов, и наночастицы транзитивные (transitive), когда имеется четкая связь свойств материала с размером частицы, т. е. материал имеет особые свойства, проявляющиеся только в нанодиапазоне размеров частиц;

ультрадисперсная частица – частица размерами в диапазоне 1–100 нм (термин используется чаще всего применительно к описанию частиц в аэрозолях и парах);

наноструктурный – качество, отражающее свойство материала содержать физически или химически различимые компоненты, по крайней мере один из которых имеет размеры в нанодиапазоне в одном или более измерениях;

нанотехнология – технология, которая сама отличается размерами в нанодиапазоне, управляет или включает в себя материалы и/или компоненты, имеющие размеры в диапазоне приблизительно 1–100 нм, и при этом использует свойства, отличные от свойств в макро- и микродиапазонах, или компоненты нанодиапазона.

В соответствии с Концепцией национальной системы мониторинга исследований и разработок в сфере нанотехнологий, утвержденной приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 31 января 2008 г. № 34, введена следующая терминология:

наноиндустрия – интегрированный комплекс производственных, научных, образовательных и финансовых организаций различных форм собственности, осуществляющих целенаправленную деятельность по созданию интеллектуальной и промышленной конкурентоспособной продукции, относящейся к сфере нанотехнологий. Продукция наноиндустрии – интеллектуаль-

ная и промышленная конкурентоспособная продукция с ранее недостижимыми технико-экономическими показателями, создаваемая с широким применением наноматериалов, процессов нанотехнологий и методов нанодиагностики, ориентированная на решение задач обеспечения обороноспособности, безопасности и технологической независимости государства, реализацию социально и экономически значимых национальных проектов, повышение качества и разнообразия современных товаров и услуг;

национальная нанотехнологическая сеть – совокупность организаций различных организационно-правовых форм, выполняющих фундаментальные и прикладные исследования, обеспечивающих развитие инфраструктуры наноиндустрии, осуществляющих процесс коммерциализации технологий, а также организаций, ведущих подготовку кадров в области нанотехнологий;

нанотехнологии – совокупность методов и приемов (технологий), позволяющих создавать и модифицировать объекты, размер которых не превышает 100 нм.

Следует отметить, что наряду с термином «наноматериалы», который к настоящему времени находит все более широкое применение, получили распространение также близкие по смыслу или равноправные термины «ультрадисперсные материалы», «ультрадисперсные системы» и «наноструктурные материалы».

В соответствии с приведенной терминологией наноматериалы можно разделить на четыре основные категории (рис. 1.2).

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

Вторая категория включает в себя материалы в виде малоразмерных изделий размером примерно от 1 мкм до 1 мм. Обыч-



Рис. 1.2. Классификация наноматериалов

но это проволоки, ленты, фольги. Такие материалы содержат уже значительное число структурных элементов, и их можно классифицировать как наноматериалы с большим числом структурных элементов (кристаллитов) или наноматериалы в виде микроизделий.

Третья категория представляет собой массивные (или иначе объемные) наноматериалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких миллиметров). Такие материалы состоят из очень большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов) и фактически являются поликристаллическими материалами с размером зерна 1–100 нм. Третью категорию наноматериалов можно разделить на два класса. К первому классу относятся однофазные материалы (в соответствии с терминологией [7] – микроструктурно-однородные материалы), структура и/или химический состав которых изменяются по объему материала только на атомном уровне. Их структура, как правило, находится в состоянии, далеком от равновесия. Это, например, стекла, гели, пересыщенные твердые растворы. Ко второму классу можно отнести микроструктурно-неоднородные материалы, ко-

торые состоят из наноразмерных элементов (кристаллитов, блоков) с различной структурой и/или составом. Это многофазные материалы, например, на основе сложных металлических сплавов.

Вторая и третья категории наноматериалов подпадают под более узкие определения «нанокристаллические или нанофазные материалы» [5–8].

К *четвертой категории* относятся композиционные материалы, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов. При этом в качестве компонентов могут выступать наноматериалы, отнесенные к первой категории (композиты с наночастицами и/или нановолокнами, изделия с измененным ионной имплантацией поверхностным слоем или тонкой пленкой) и второй категории (например, композиты, упрочненные волокнами и/или частицами с наноструктурой, материалы с модифицированным наноструктурным поверхностным слоем или покрытием). Можно выделить также композиционные материалы со сложным использованием нанокомпонентов.

1.2. Типы структур наноматериалов

Свойства наноматериалов в значительной степени определяются характером распределения, формой и химическим составом кристаллитов (наноразмерных элементов), из которых они состоят. В связи с этим целесообразно классифицировать структуры наноматериалов по этим признакам (рис. 1.3).

По форме кристаллитов наноматериалы можно разделить на слоистые (пластинчатые), волокнистые (столбчатые) и равноосные [4–7]. Разумеется, толщина слоя, диаметр волокна и размер зерна при этом принимают значения порядка 100 нм и менее.

Исходя из особенностей химического состава кристаллитов и их границ, обычно выделяют четыре группы наноматериалов [5–7]. К первой относят материалы, у которых химический состав кристаллитов и границ раздела одинаков. Их называют также однофазными. Примерами таких материалов являются чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой и слоистые поликристаллические полимеры. Во вторую группу входят

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

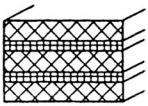
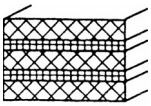
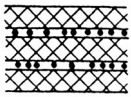
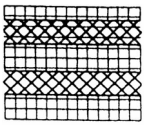
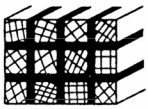
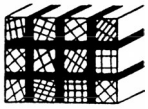
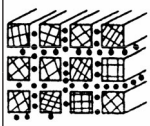
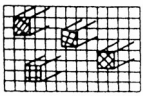
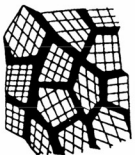
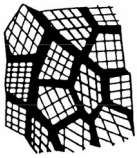
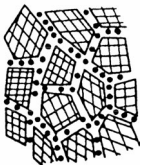
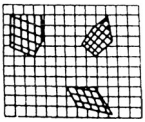
Характер распределения	Кристаллитное			Матричное
Химический состав	состав кристаллитов и границ одинаков	состав кристаллитов различен при одинаковом составе границ	состав кристаллитов и границ различен	кристаллиты распределены в матрице другого состава
Форма кристаллитов:				
слоистая				
волокнистая				
равноосная				

Рис. 1.3. Основные типы структуры наноматериалов [4, 7]

Классифицировать структуры в наноматериалах можно также и по характеру геометрической размерности основных структурных элементов. Так, было предложено [25] выделять группы структур нанокристаллических материалов, представленные на рис. 1.4.

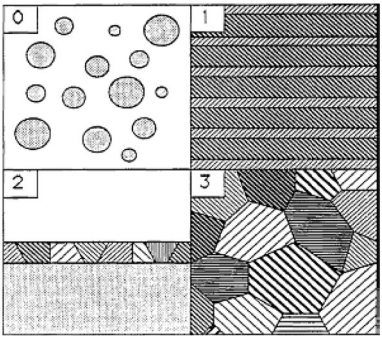


Рис. 1.4. Группы структур нанокристаллических материалов в зависимости от их размерности: 0 – нульмерные кластерные и атомные материалы; 1 – одномерные модулированные мультислои; 2 – двухмерные поверхностные слои с тонкой структурой; 3 – трехмерные нанокристаллические структуры [25]

1.2.1. Фуллерены, фуллериты, нанотрубки

В первую очередь рассмотрим примеры структур однокомпонентных наноматериалов [1–25]. Углерод является достаточно распространенным элементом. В твердом состоянии в природе он присутствует в виде графита и алмаза. Искусственно были созданы такие модификации углерода, как карбин и лонсдейлит [26]. Последний был также обнаружен в составе метеоритов. В 1985 г. при исследовании паров графита, полученных испарением лазерным лучом при длительности лазерного импульса 5 нс с поверхности вращающегося графитового диска, было обнаружено наличие кластеров (или многоатомных молекул) углерода (рис. 1.5) [27, 28].

При последующих исследованиях этих образований выяснилось, что наиболее стабильными из обнаруженных соединений оказались молекулы с большим четным числом атомов, в первую очередь состоящие из 60 и 70 атомов – C_{60} и C_{70} [27–32]. Соединение C_{60} имеет сферическую форму, схожую с футбольным мячом, а C_{70} – форму ближе к форме дыни (рис. 1.6).

Фуллерены представляют собой замкнутые молекулы углерода, в которых все атомы расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Название фуллеренов связано с именем известного американского архитектора и математика Фуллера. Как архитектор он предложил строительные конструкции в виде многогранных сфероидов, предназначенные для

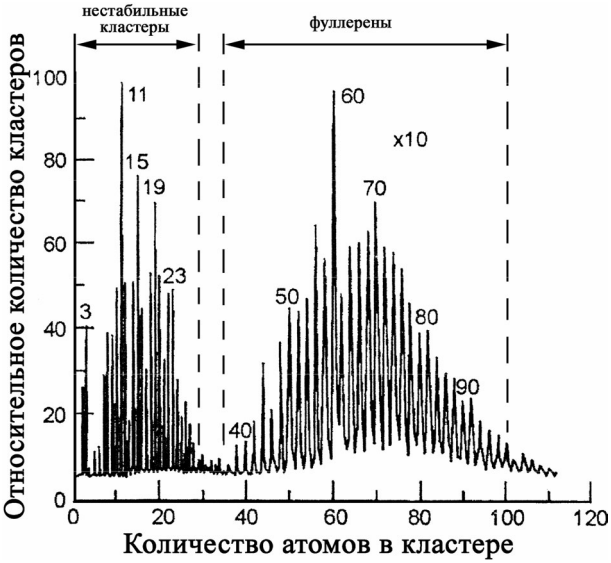


Рис. 1.5. Времяпролетный масс-спектр углеродных кластеров, получаемых при лазерном испарении графита [28, 31]

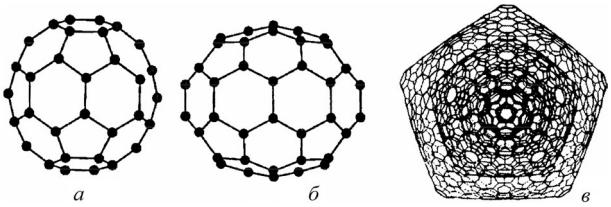


Рис. 1.6. Фуллереновые молекулы: *а* – C_{60}; *б* – C_{70}; *в* – прогноз молекулы фуллерена, содержащей более 100 атомов углерода [27–29]

перекрытия помещений большой площади, а как математик использовал системный подход к анализу структур различного происхождения и показал, что структура является самостабилизирующейся системой [30]. Фуллерены отличаются необычной кристаллографической симметрией и уникальными свойствами [32]. Все ковалентные связи у них насыщены, поэтому отдельные молекулы между собой могут взаимодействовать только по-

средством слабых сил Ван-дер-Ваальса. Однако последних хватает, чтобы построить из сферических молекул кристаллические структуры. Такие материалы называются *фуллеритами.* Стабильные молекулы характеризуются цепными конфигурациями, формирующимися из пяти- и шестичленных колец. В большинстве случаев углеродные атомы у них имеют три пространственные связи (подобно фрагментам решетки алмаза). Длина и углы между связями также характерны для структуры алмаза.

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

Классическим способом получения фуллеренов среди ряда других [27, 30] является испарение в вакууме углерода с получением перегретого (до 10^4 К) углеродного пара [28, 29], который затем интенсивно охлаждают в струе инертного газа (например, гелия). В результате происходит осаждение порошка, в котором присутствует значительное количество кластеров (молекул) двух групп – малого размера с нечетным числом атомов углерода (до C_{25}) и большого размера с четным числом атомов (C_{60} и C_{70}). Далее с использованием, например, методов порошковой металлургии происходит их разделение, тем более что кластеры, относящиеся к первой группе, не являются стабильными образованиями. Подбирая параметры процесса, можно получить молекулы и с большим числом атомов (C_{100} и более).

Для получения тонких композитных пленок толщиной 200–600 нм на базе фуллереновой матрицы используется метод вакуумного термического напыления смеси заданного состава на основу, например на GaAs (рис. 1.7) [33]. Смесь порошка C_{60} чистотой 99,98% и CdTe была приготовлена путем их совместного размельчения до 1 мкм и спекания при температуре 300 °С. Напыление проводили в вакууме при давлении 10^{-6} Торр и температуре подложки около 160 °С. Полученные пленки не имели

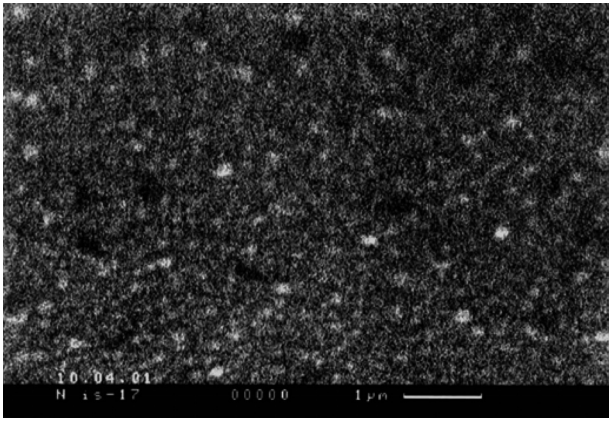


Рис. 1.7. Поверхность пленки фулерен C_{60} – 40% CdTe [33]

заметных пространственных неоднородностей химического состава.

Очень большая твердость фуллеренов позволяет производить из них фуллеритовые микро- и наноинструменты для обработки и испытаний сверхтвердых материалов, в том числе и алмазов. Например, фуллеритовые пирамидки из C_{60} используются в атомно-силовых зондовых микроскопах для измерения твердости алмазов и алмазных пленок. Фуллерены широко исследуются как перспективные материалы для электронно-оптической области применения [32, 34, 35].

Фуллерены и соединения на их основе также перспективны для создания наноструктур. Фуллереновые пленки могут быть использованы для создания двухмерных фотонных кристаллов [35]. Причем оптические свойства фуллереновых пленок можно изменять введением в них добавок полупроводниковых материалов, например CdSe и CdTe [33, 35].

В последнее время научились выращивать однослойные и многослойные углеродные нанотрубки (рис 1.8) [4].

Свойствами таких трубок можно в определенной мере управлять путем изменения их хиральности, т. е. направления закручивания их решетки относительно продольной оси. Поверхность

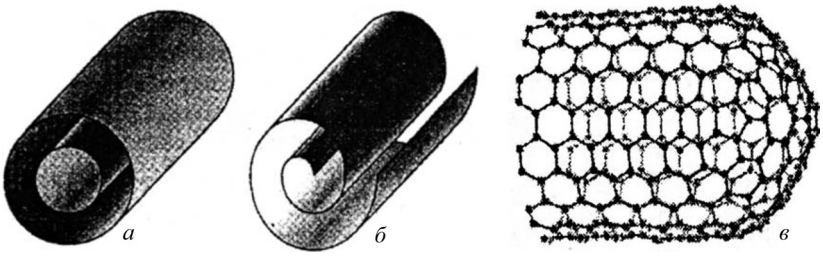


Рис. 1.8. Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок: *а* – «матрешка»; *б* – «сверток»; *в* – атомарная структура однослойной нанотрубки [4]

нанотрубок образована, как и в случае с фуллеренами, из шестиугольников, в вершинах которых располагаются атомы углерода. Получают углеродные нанотрубки как с металлическим типом проводимости, так и с заданной запрещенной зоной. Соединение двух таких трубок образует диод, а трубка, лежащая на поверхности окисленной кремниевой пластины, – канал полевого транзистора. Набор нанотрубок с заданным внутренним диаметром может служить основой для создания молекулярных сит высокой селективности и газопроницаемости. Композиционные материалы с использованием углеродных нанотрубок перспективны в качестве защитных экранов от излучения и в других важных ответственных конструкциях.

1.2.2. Квантовые точки, нанопроволоки и нановолокна

Использование технологии формирования тонких пленок, основанной на методах физического или химического осаждения в вакууме, позволяет получать пленочные наноструктуры малой толщины (до нескольких атомных слоев). При такой толщине пленок подвижность осаждаемых на подложку атомов в плоскости осаждения может быть очень высокой. В результате быстрой диффузии по поверхности, иногда дополнительно стимулируемой ионным облучением, более полно проявляется склонность наноструктур к образованию кластеров. Реализуются процессы самоорганизации, приводящие к возникновению

нанообъектов – нульмерных или одномерных кластеров наночастиц или нанопор [4, 31]. Такие сверхмалые по размерам скопления обладают достаточно выраженными квантовыми свойствами, и в научной литературе для них приняты названия «квантовые точки», «квантовые ямы», «квантовые проволоки» или «нанопроволоки».

Существует возможность создания упорядоченной структуры из квантовых ям или точек. Такую сложную структуру можно получить, например, при чередовании процессов напыления активного материала, при котором имеет место самоорганизация структуры квантовых точек и процессов напыления слоев инертного материала (рис. 1.9) [4].

В работе [36] квантовые точки в слоях InAs, расположенных между слоями GaAs, получали с помощью последовательности циклов напыления островков InAs (рис. 1.10).

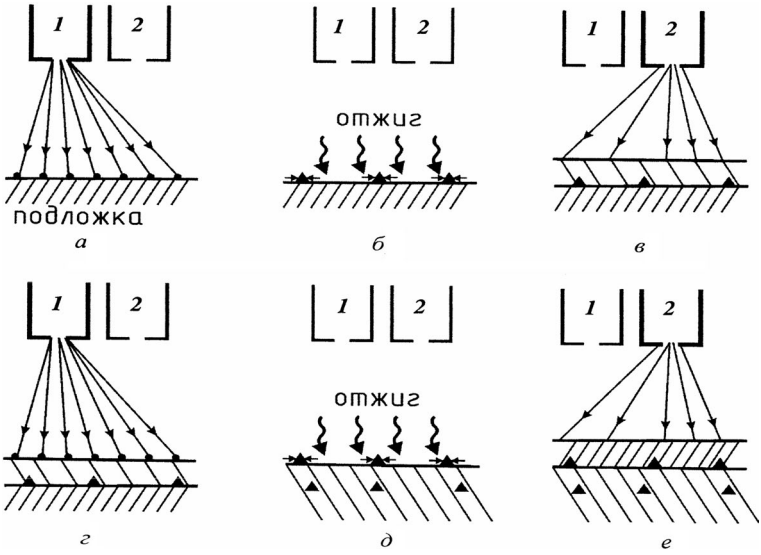


Рис. 1.9. Схема создания наноструктуры с квантовыми точками методом последовательного нанесения слоев инертного и активного материалов: *1* – источник атомов активного вещества; *2* – источник атомов инертного вещества; (*а–е* – последовательность операций) [4]

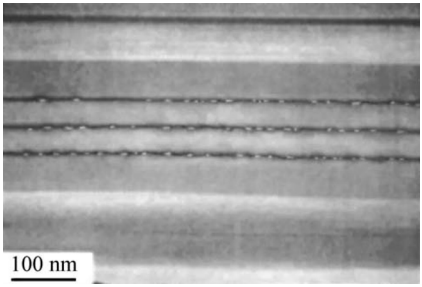


Рис. 1.10. Изображение квантовых точек в слоях InAs, расположенных между слоями GaAs, полученное с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии [36]

Структуры, близкие к структурам квантовых ям и точек [37], могут получаться при нанесении эпитаксиальных слоев GaN толщиной 3–4 мкм на сапфировые подложки методом химического напыления в вакууме с использованием металлорганических соединений (рис. 1.11).

Металлические нанопроволоки для электронных микросхем, а также нанопроволоки из точечных наночастиц («мушек») выращивают методом конденсации из паровой фазы на ступенчатых подложках [8]. Имеется несколько вариантов выращивания. В соответствии с одним из них формирование нанопроволок происходит следующим образом (рис. 1.12). Частицы паровой фазы оседают на плоскости «ступенек». Под влиянием поверхностных сил они диффундируют по плоскости «ступеньки» в ее угол, где действуют силы от двух плоскостей. Процесс позволяет получать нанопроволоки диаметром порядка 3 нм и нанополосы шириной 20–60 нм. При этом необходимым условием для их получения является требование, чтобы поверхностная энергия материала подложки превышала поверхностную энергию материала формирующейся нанопроволоки. Например, медные нанопроволоки можно сформировать на подложке из молибдена. На вольфраме, имеющем еще более высокую поверхностную энергию по сравнению с молибденом, можно сформировать цепочки нано-«мушек».

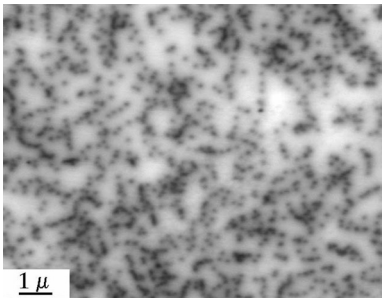


Рис. 1.11. Изображение поверхности эпитаксиального слоя GaN на сапфировой подложке [37]

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

Еще одним вариантом технологии выращивания является метод лазерного облучения мишеней из смесей по схеме пар – жидкость – твердое тело (рис. 1.13). Например, облучением смесей $Si+SiO_2$, $Si+Fe_2O_3$, $Ge+SiO_2$, $Ge+GeO_2$ получают нановолокна кремния и германия в изоляционной оболочке из оксида [8].

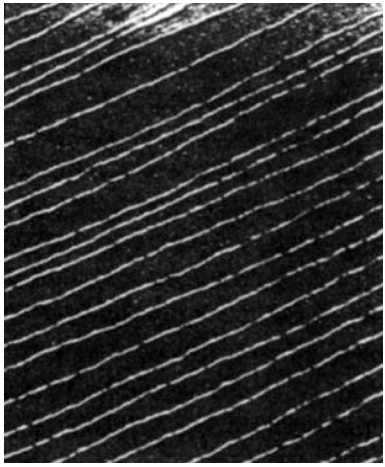


Рис. 1.12. Медные нанопроволоки диаметром 3 нм, полученные осаждением из паровой фазы на ступенчатую подложку из молибдена [8]

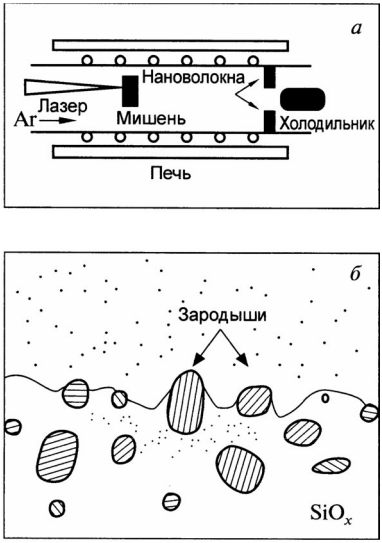


Рис. 1.13. Нановолокна кремния в оболочке из оксида кремния: *а* – схема установки для получения волокон; *б* – схема зарождения волокон; *в* – схема роста волокон [8]