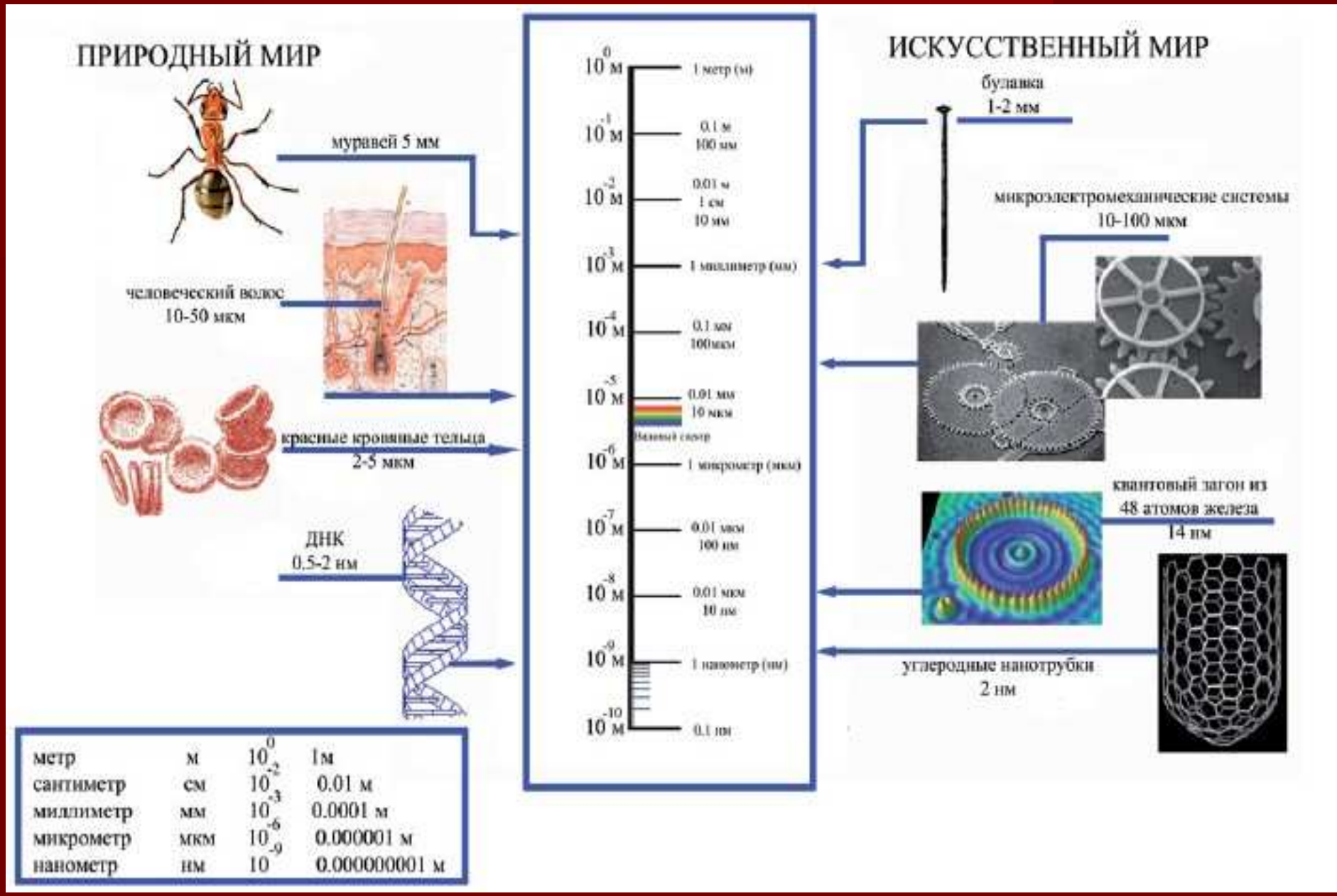
элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками;

Следует отметить, что наряду с термином *наноматериалы*, который к настоящему времени получил широкое распространения, получили такие равноправные термины «*ультрадисперсные материалы*», «*ультрадисперсные системы*» (в отечественной литературе в западных источниках).

Наночастицы называют частицы размер которых ниже 100 нм;
ни состоят из 10^6 или меньшего количества атомов и их свойства отличаются от свойств объемного вещества состоящего из таких же атомов;

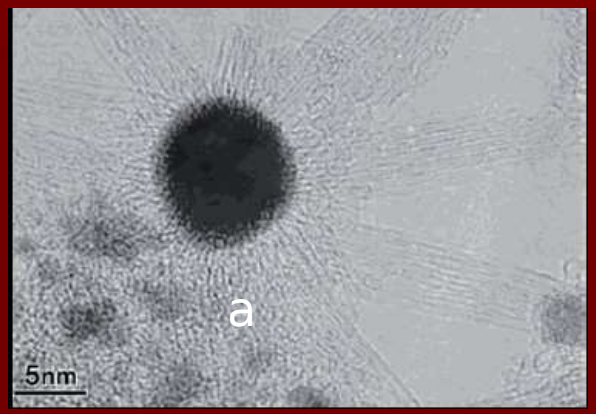
Наночастицы размер которых меньше 1А - 1 нм называют нанокластерами. Обычно в нанокластере содержится до 1000 атомов.

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


ПРИРОДНЫЙ МИР
ИСКУССТВЕННЫЙ МИР
муравей 5 мм
человеческий волос
10-50 мкм
красные кровяные тельца
2-5 мкм
ДНК
0.5-2 нм
булавка
1-2 мм
микроэлектромеханические системы
10-100 мкм
квантовый загон из
48 атомов железа
14 нм
углеродные нанотрубки
2 нм
10^{0} м 1 метр (м)
10^{-1} м 0.1 м 100 мм
10^{-2} м 0.01 м 1 см 10 мм
10^{-3} м 1 миллиметр (мм)
10^{-4} м 0.1 мм 100мкм
10^{-5} м 0.01 мм 10 мкм
Видимый спектр
10^{-6} м 1 микрометр (мкм)
10^{-7} м 0.01 мкм 100 нм
10^{-8} м 0.01 мкм 10 нм
10^{-9} м 1 нанометр (нм)
10^{-10} м 0.1 нм
метр м 10^{0} 1м
сантиметр см 10^{-2} 0.01 м
миллиметр мм 10^{-3} 0.0001 м
микрометр мкм 10^{-6} 0.000001 м
нанометр нм 10^{-9} 0.000000001 м

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ

Размер частицы у которой размер меньше 10 нм – нанокластером. В нанокластере находится 1000 атомов.

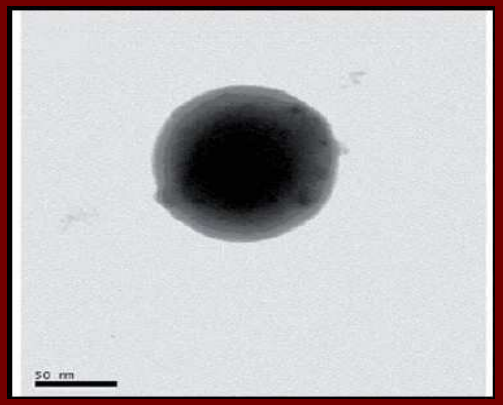


а

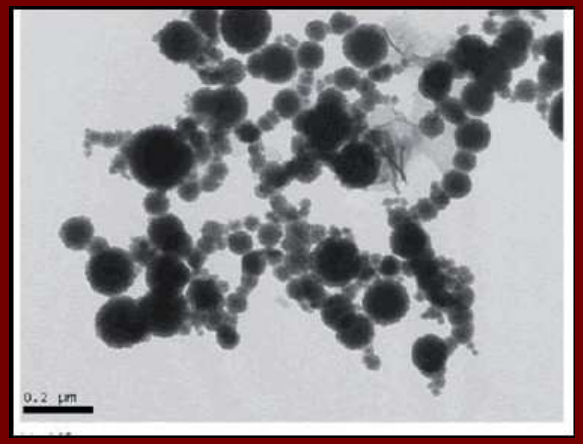
а -- кластер Fe с растущими нанотрубками

б – одиночный кластер железа

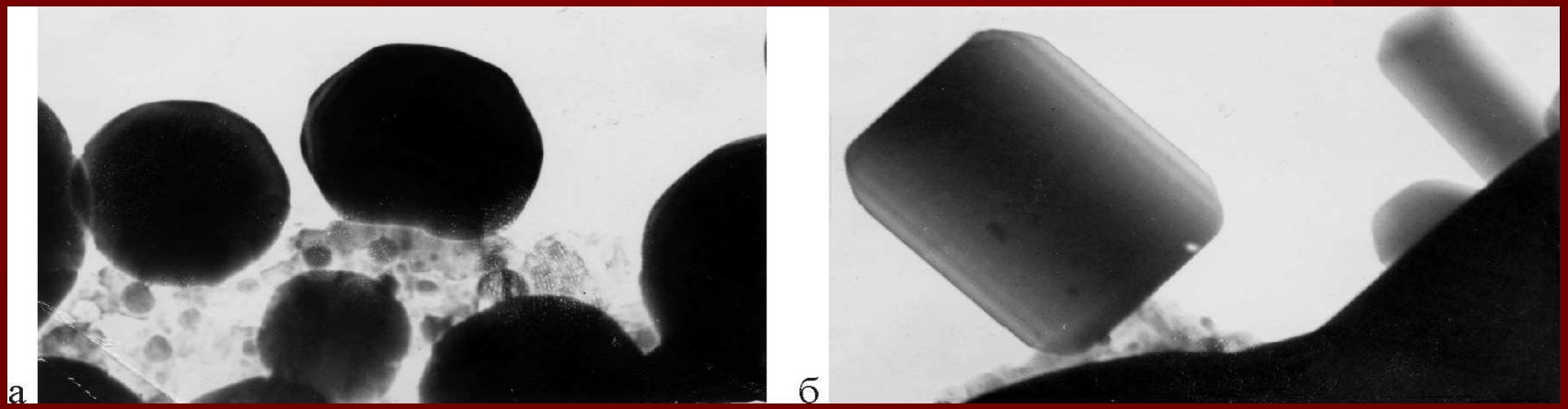
в – скопление кластеров железа

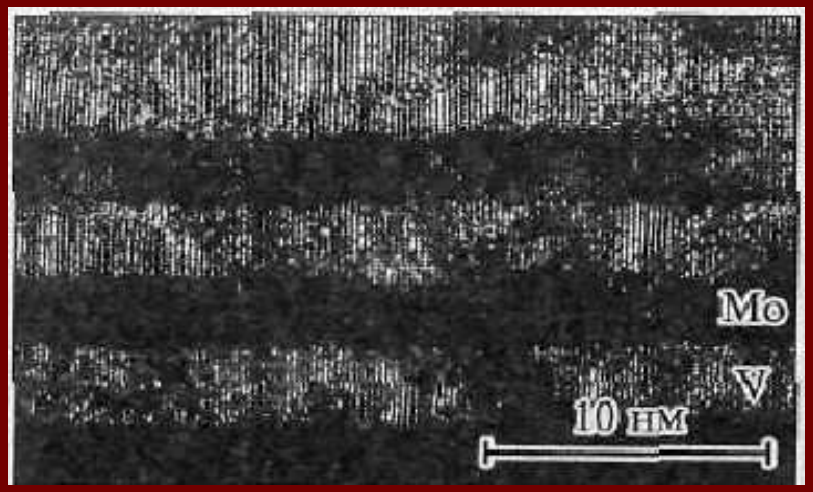


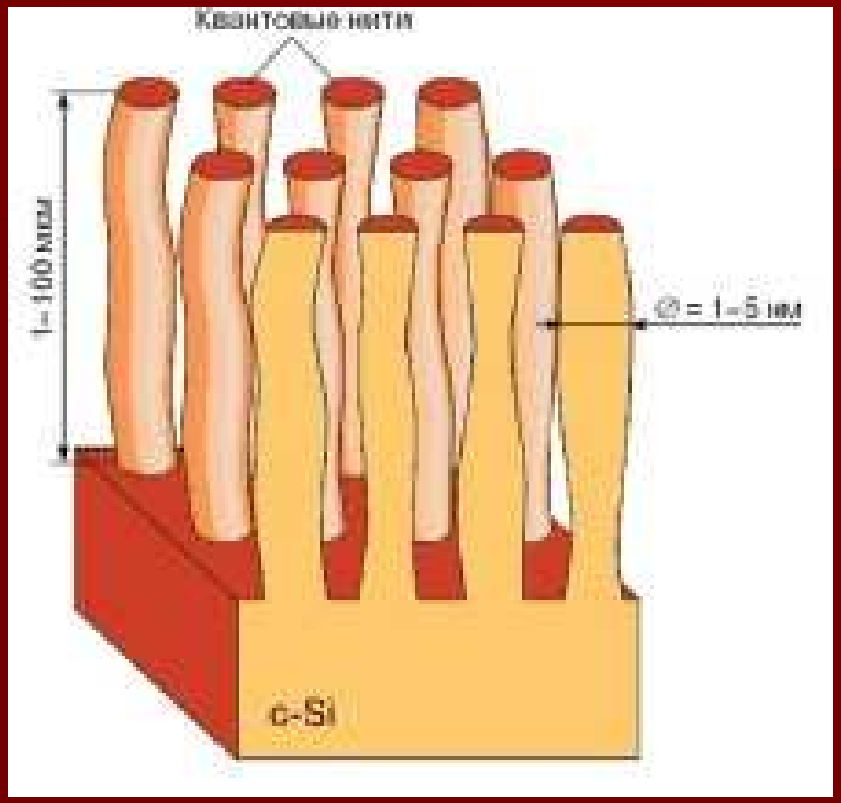
б



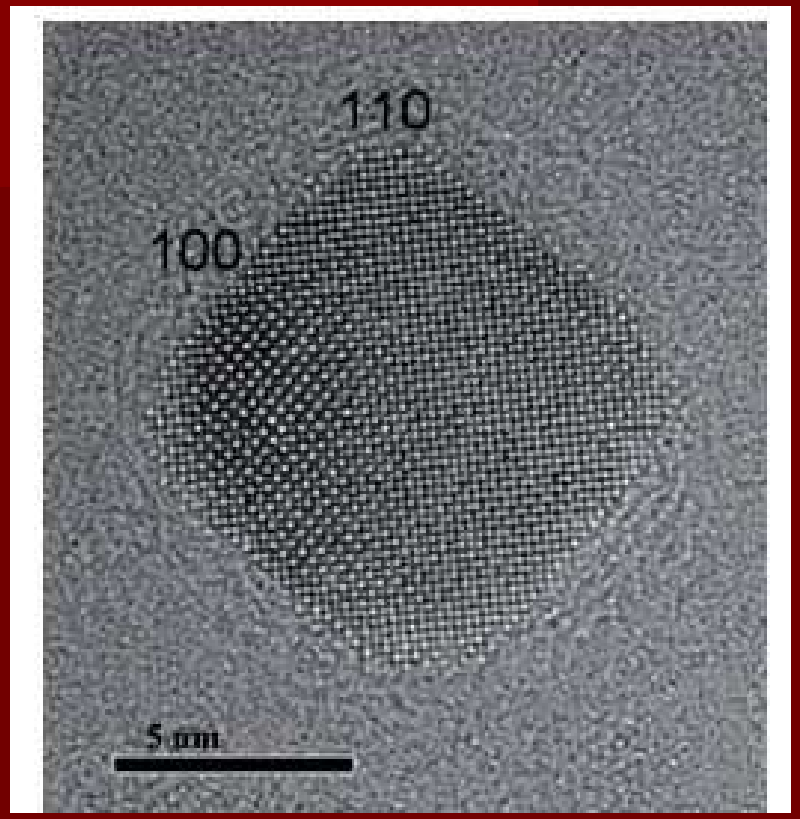
в


а
б


Mo
V
10 нм



Модельное представление пористого кремния



Микрофотография частицы CeO
полученная с помощью ЭМ Tilan
разрешение микроскопа 0,05 нм

Перспективные направления развития нанотехнологий

Конференция «Commercializations of NanoMaterials 2006» (Питсбург, сентябрь 2006) выделила следующие коммерчески перспективные направления:

- **материалы для жестких дисков компьютеров и принтеров;**
- **недорогие сенсоры для определения следовых концентраций летучих органических соединений в воздухе;**
- **материалы для ИК-детекторов;**
- **катализаторы очистки отходящих газов;**
- **материалы, устойчивые к коррозии;**
- **материалы для использования в аэронавтике и космонавтике;**
- **материалы для медицины и биомедицины;**
- **керамика и коллоидные металлы;**
- **материалы для создания новых видов вооружения;**
- **катализаторы нового поколения для химии и нефтехимии (новые виды топлива);**
- **композиты;**
- **нанооптика и материалы для чипов;**
- **исследования морфологии наночастиц;**
- **материалы для энергетики;**
- **нанопористые материалы.**

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Наноизделия
характерный размер не более 100 нм

- нанопорошки
- нанопроволоки
- нановолокна
- тонкие пленки
- нанотрубки

Микроизделия
характерный размер не более 1...2 мм

- проволоки
- ленты
- фольги

Массивные наноматериалы
характерный размер более 1...2 мм

- однофазные (микроструктурно однородные)
  - стекла
  - гели
  - пересыщенные твердые растворы
- многофазные (микроструктурно неоднородные)
  - сложные сплавы и керамики

Композиты с компонентами из наноматериалов

- с наноизделиями
  - с наночастицами
  - с нановолокнами
  - с ионно модифицированной поверхностью
- с микроизделиями
  - с наноструктурными волокнами и/или частицами
  - с наноструктурными покрытиями или слоями
- со сложным сочетанием компонентов

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

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

Третья категория представляет собой массивные (или иначе объемные) наноматериалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких мм). Такие материалы состоят из очень большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов) и фактически являются поликристаллическими материалами с размером зерна 1…100 нм. В свою очередь третью категорию наноматериалов можно разделить на два класса..

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.

Терминологические подходы к понятию наноматериалов

Геометрические размеры

D~1...100 нм

Доля границ раздела $\Delta V_{гр} \geqslant 50\%$

$\Delta V_{гр} \sim 3s/D$ при ширине приграничной области s~1нм D=6 нм

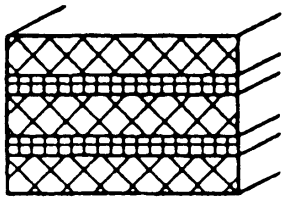
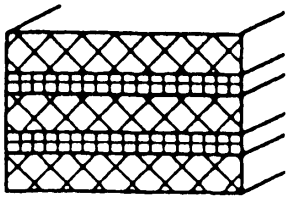
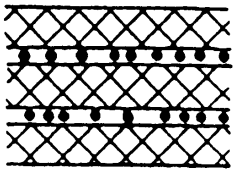
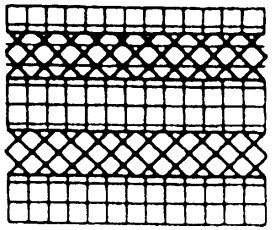
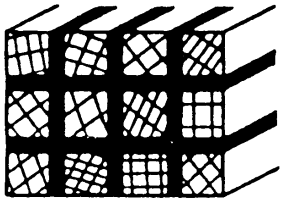
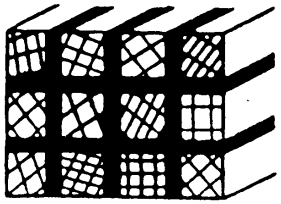
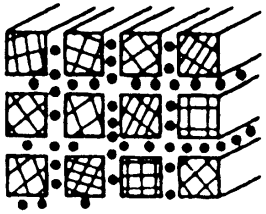
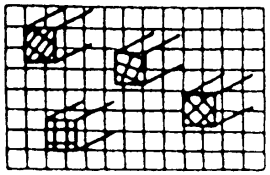
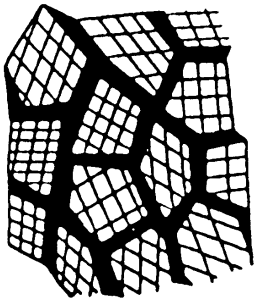
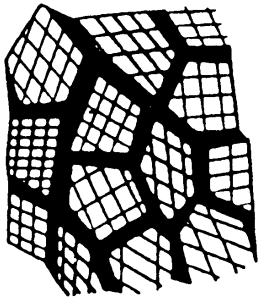
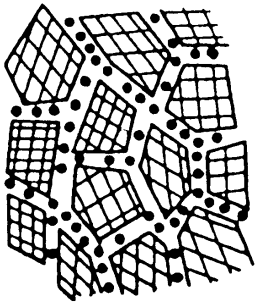
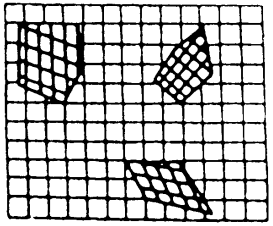
Критический размер для физического эффекта $D_{кр}>D$

Возникновение нового качества при уменьшении V вещества или его компоненты по 1,2 или 3 координатам до нанодиапазона

Комплексный подход

содержание в материалах структурных элементов с D<100 нм хотя бы в одном измерении и обладающие качественно новыми характеристиками

Основные типы структур наноматериалов

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

Исходя из особенностей химического состава кристаллитов и их границ обычно выделяют четыре группы наноматериалов

К первой относят такие материалы, у которых химический состав кристаллитов и границ раздела одинаковы. Их называют также однофазными. Примерами таких материалов являются чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой и слоистые поликристаллические полимеры.

Ко второй группе относят материалы, у которых состав кристаллитов различается, но границы являются идентичными по своему химическому составу.

Третья группа включает наноматериалы, у которых как кристаллиты, так и границы имеют различный химический состав.

Четвертую группу представляют наноматериалы, в которых наноразмерные выделения (частицы, волокна, слои) распределены в матрице, имеющей другой химический состав. К этой группе относятся в частности дисперсно-упрочненные материалы.

Для наночастиц доля атомов, находящихся в тонком поверхностном слое (его толщину принимают как правило порядка 1 нм), по сравнению с мезо- и микрочастицами заметно возрастает. Действительно, доля приповерхностных атомов будет пропорциональна отношению площади поверхности частицы S к ее объему V . Если обозначить характерный размер частицы (кристаллита) как D, то: $S/V \sim 1/D$. У поверхностных атомов, в отличии от находящихся в объеме твердого тела, задействованы не все связи с соседними атомами. Для атомов находящихся на выступах и уступах поверхности ненасыщенность связей еще выше. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки и даже может происходить смена типа решетки

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

Объемную долю границ раздела можно оценить по формуле:

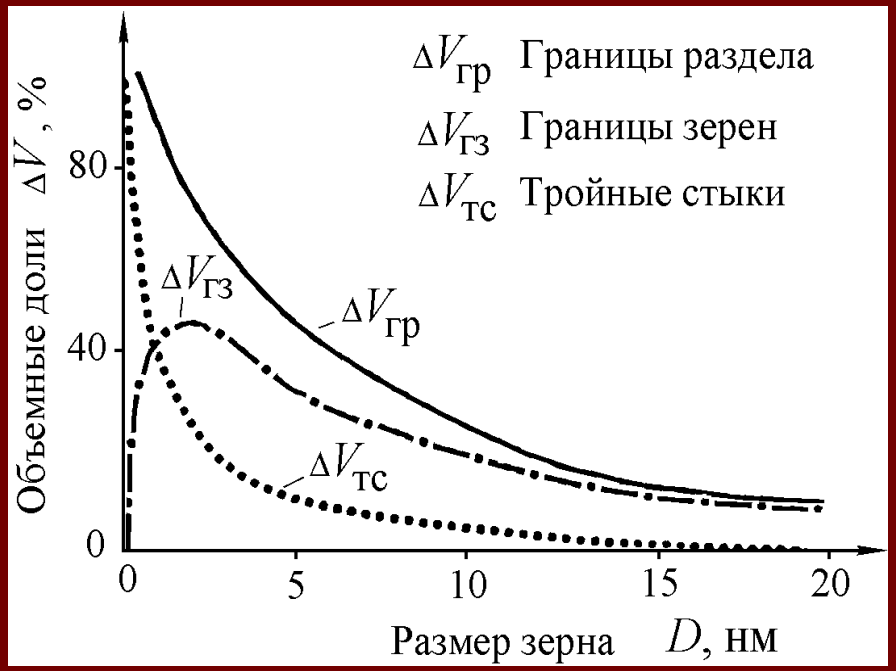
$\Delta V_{ГР}=1-[(D-s)/D]^3$

где s – толщина границ раздела (порядка 1 нм), а *D* - характерный размер зерна или кристаллита.

Объемную долю границ зерен – по формуле:

$\Delta V_{ГЗ}=[3s\,(D-s)^2]/D^3$

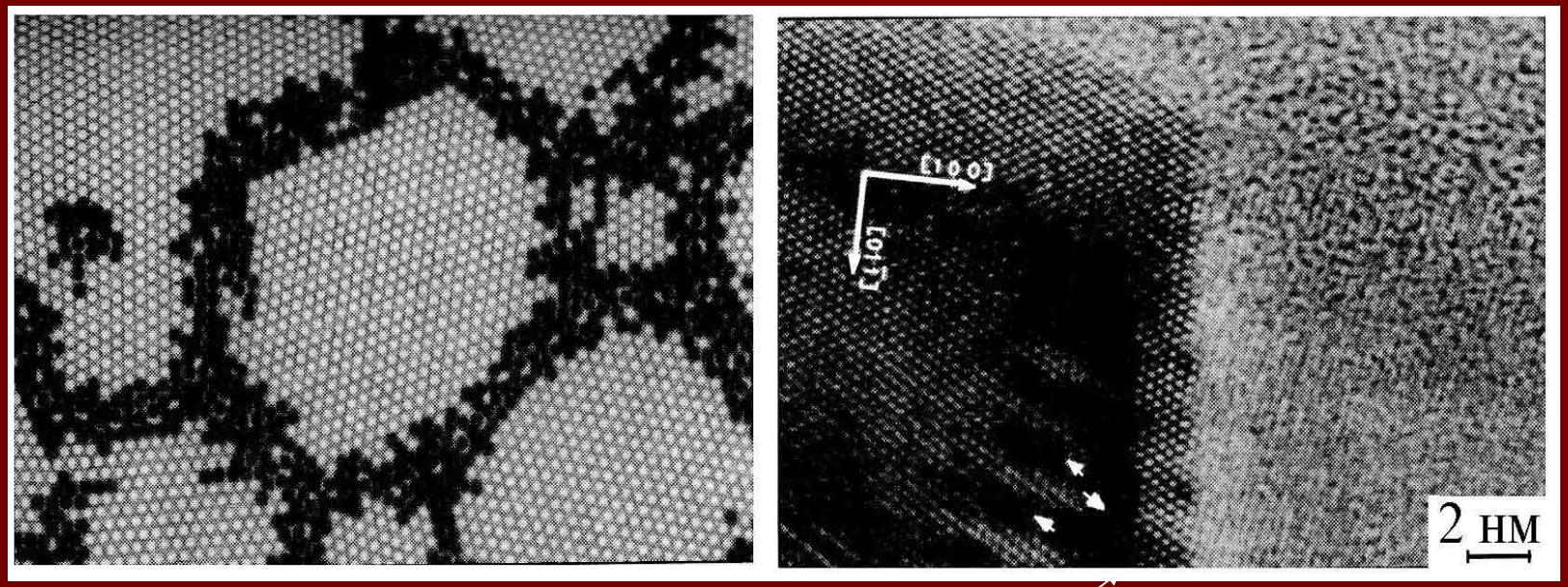
Объемную долю тройных стыков как разность : $\Delta V_{ТС}=\Delta V_{ГР}-\Delta V_{ГЗ}$



С уменьшением размера зерна от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренной компоненты (границ раздела) увеличивается с 0,3 до 87,5 %. Объемные доли межзеренной и внутризеренной компонент достигают одинакового значения по 50%) при размере зерна порядка 5 нм

После уменьшения размера зерна ниже 10 нм начинает сильно возрастать доля тройных стыков. С этим связывают аномальное падение твердости в этом интервале размеров зерна

Атомная модель наноструктурного материала (черным обозначены атомы зернограничной области у которых смещение превышает 10 % от межатомных расстояний



Границы зерна в наноструктурной меди(просвечивающая электронная микроскопия, значками отмечены внесенные зернограничные дислокации)

Размерная зависимость физических свойств наноматериалов

Свойства	**Отклик материала на уменьшения размера структурного элемента**
Термические	*Снижение температуры фазовых пвращений в том числе температуры плавления*
Кинетические	*Существенное изменение величины коэффициента диффузии; резкое падение теплопроводности при определенном критическом размере зерен*
Электрические	*Для металлов - увеличение сопротивления, для диэлектриков – увеличение электропроводности; для сегнетоэлектриков увеличение диэлектрической проницаемости при уменьшение зерна некоторого критического размера*
Магнитные	*Увеличение коэрцитивной силы с уменьшением зерна до некоторого критического размера, супермагнитное поведения ферромагнетиков при размере зерна ниже критического*
Оптические	*Повышение поглощенной способности в ультрафиолетовой части спектра; голубой сдвиг спектра для некоторых люминофоров (ZnO)*
Механические	*Повышения твердости и прочности металлов и керамических материалов; повышения вязкости разрушения, проявления сверхпластичности; существенное повышения износостойкости и работоспособности при циклических нагрузках*

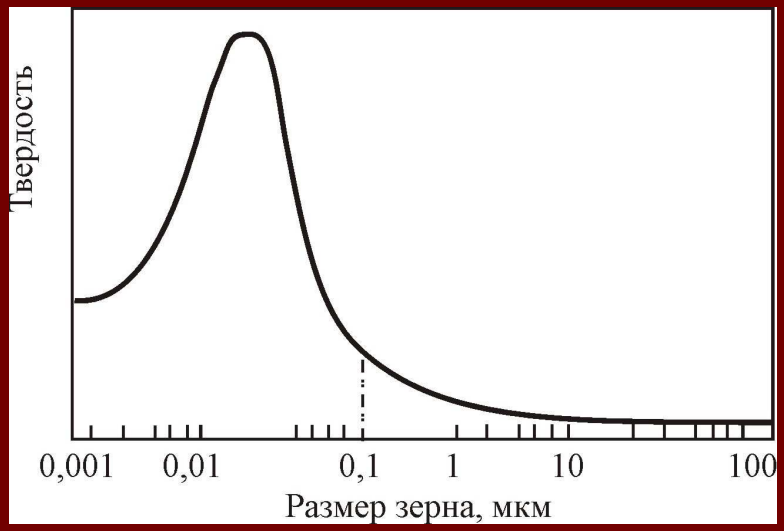
В разных наноматериалах могут иметь место те или иные структурные особенности проявления эффектов, связанных с малыми размерами составляющих их структур

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

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Формирование нанокристаллических структур приводит к изменению механических свойств по сравнению с массивными аналогами, в частности, к значительному повышению твердости.

При уменьшении размера зерен до 7 нм и ниже вместо повышения твердости наблюдается обратный эффект Холла–Петча, т.е. имеет место разупрочнение с уменьшением размера зерна. Природа экстремальной зависимости показателя прочности нанокристаллических тел от размера зерен оказалась довольно сложной. Чтобы ее понять, необходимо учитывать специфику механизма деформирования наноструктурных материалов, а именно – взаимное проскальзывание зерен по границам (иногда называемое ротационным разупрочнением), которое носит не дислокационный характер. Критичность достижения размера зерна порядка 10 нм для работы дислокационного источника подтверждается данными высокоразрешающей электронной микроскопии.



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

Кинетичекие свойства

Известно что теплопроводность чувствительна к изменению структурных, в том числе и размерных факторов.
Теплопроводность, как известно, складывается из электронной и решеточной составляющей. Для металлоподобных материалов первая составляющая является преобладающей, а для полупроводников и диэлектриков перенос тепла осуществляется за счет фононов. При этом уменьшение размера структурных элементов значительно снижает теплопроводность нанометалла за счет рассеяния электронов на межзеренных границах.

Например, теплопроводность нанокристаллического серебра с размером зерен порядка 20−47 нм в 3,5−4 раза ниже таковой для крупнокристаллического серебра

Структура НКМ

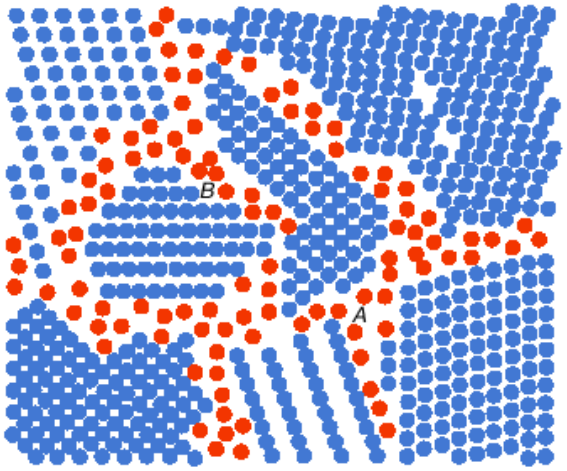
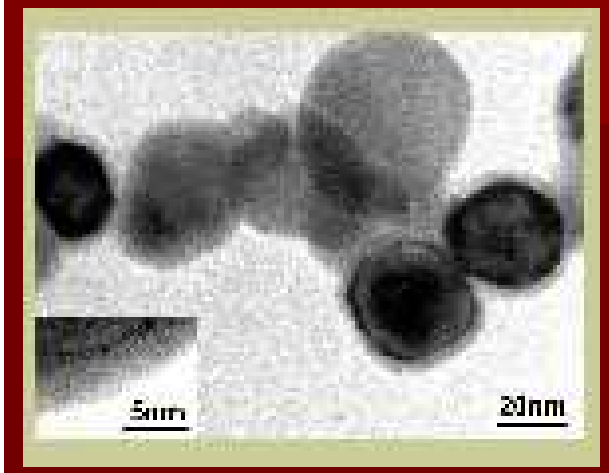


Рис. 1. Схематическое представление структуры нанокристаллического материала. Синие кружки – атомы кристаллитов, красные – межкристаллитных границ



Проблема- неустойчивость нанокристаллической структуры. Даже при комнатной температуре происходит рост зерна и материал теряет нанокристаллические свойства

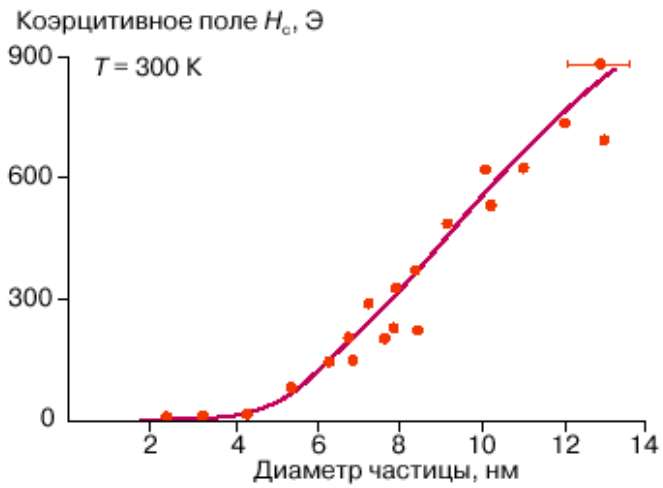


Рис. 2. Коэрцитивное поле H_c частиц железа в зависимости от диаметра

Свойства НКМ:
-механические: предел прочности выше, чем у кристаллических в 2-2.5 раза;
-магнитные:потери при перемагничивании стремятся к нулю.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Размерная зависимость фазовых превращений в оксидных веществах

Вещество	Фазовый переход	Структурное состояние	Критический размер, нм
ZrO_2	М-Т	Порошок	30
	Т-С	Порошок	20
$BaTiO_3$	Т-С	Порошок	100–120
	Т-С	Керамика	40–50
$PbTiO_3$	Т-С	Порошок	90–100
	Т-С	Керамика	8–12
Y_2O_3 (R_2O_3)	О-С	Порошок	8–10

Т- тетаоганальная ; М- моноклинная; О-орторомбическая; С- кубическая

Электрические свойства

Заметное изменение электросопротивления возникает при $L \leq 100$ нм

Повышение удельного электросопротивления ρ с уменьшением размера структурного элемента отмечено для многих металлоподобных наноматериалов (Cu, Pd, Fe, Ni, Ni-P, Fe-Cu-Si-B, Ni-Al, нитридов и боридов переходных металлов и др.).

В полупроводниках уменьшение размера частиц приводит к увеличению ширины запрещенной зоны до уровня диэлектриков (например, для GaAs).
На свойства полупроводников влияют многие факторы (природа и повышение числа сегрегаций на поверхностях раздела, изменение в отклонении от стехиометрии, совершенство межзеренных границ и др.). Поэтому зависимость электросопротивления и диэлектрической проницаемости от размера структурного элемента может быть неоднозначной.

Интересны свойства гибридных материалов на основе нанокомпозиций. Например, для непроводящей матрицы с металлическими наночастицами наблюдается резкое повышение проводимости при определенном процентном содержании проводящего компонента

Аморфные твердые тела

Аморфные твердые тела **не имеют дальнего порядка в расположении атомов, их структура характеризуется ближним порядком. Отсутствие дальнего трансляционного порядка часто приводит к таким изменениям физических свойств, которые трудно или невозможно получить в твердом теле с кристаллической структурой. – одна из форм существования твердых тел.**

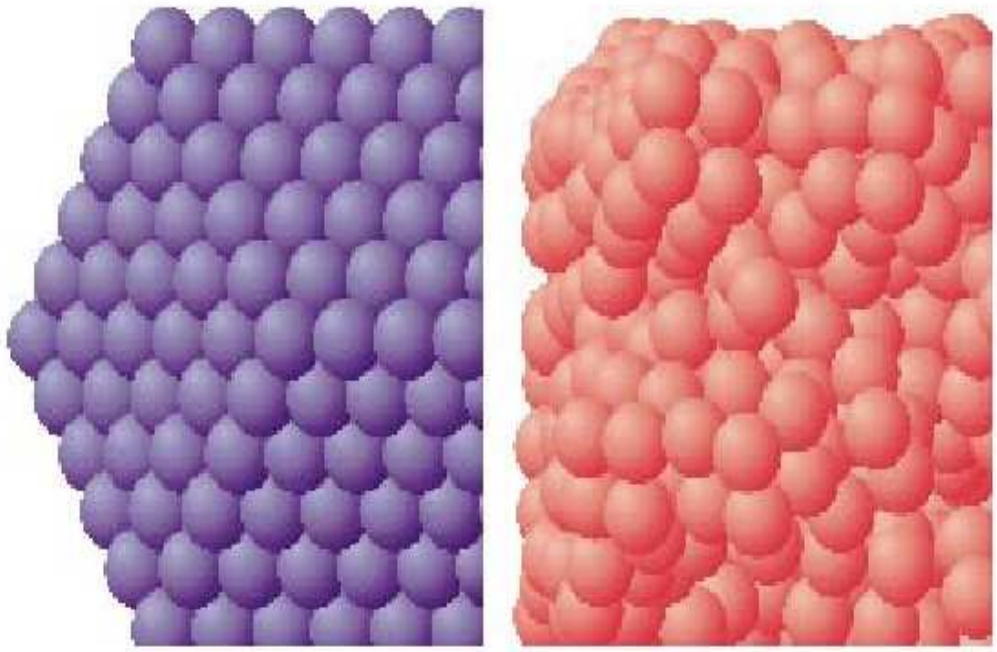


Рис. 3. Компьютерные модели структуры дальнего (*а*) и ближнего (*б*) порядка

В литературе употребляют термины «аморфное состояние» и «стеклообразное состояние», понимая их как синонимы. Эти термины действительно очень близки, но понятие «аморфное состояние» является общим. Можно сказать, что всякое стеклообразное состояние есть аморфное, но не всякое аморфное состояние есть стекло.

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

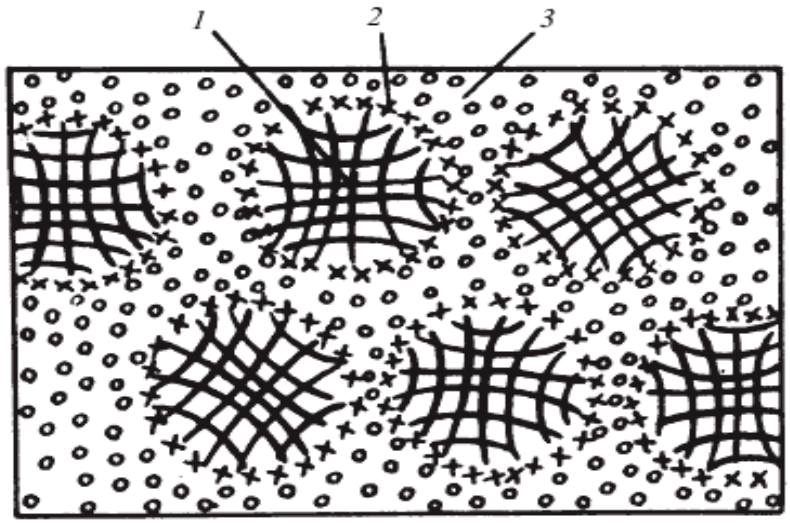


Рис. 4. Структурная модель аморфно-нанокристаллического состояния, сформировавшегося после закалки из расплава со скоростью, близкой к критической:

1 — нанокристаллы; *2* — переходная область; *3* — прослойки аморфной фазы

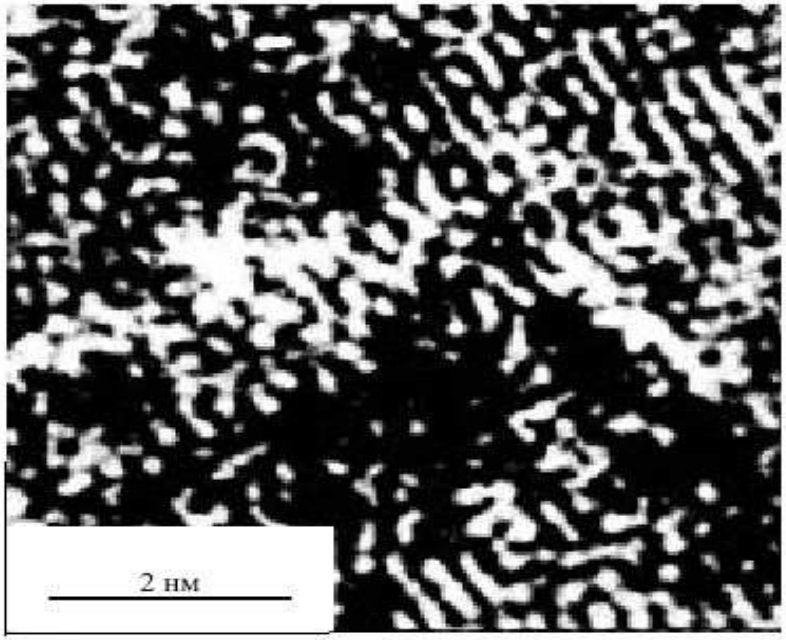


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение атомной структуры сплава $Fe_{74}B_{26}$ в режиме прямого разрешения

При комнатной температуре аморфные сплавы могут сохранять структуру и свойства 10^4-10^5 лет

АМОРФНЫЕ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

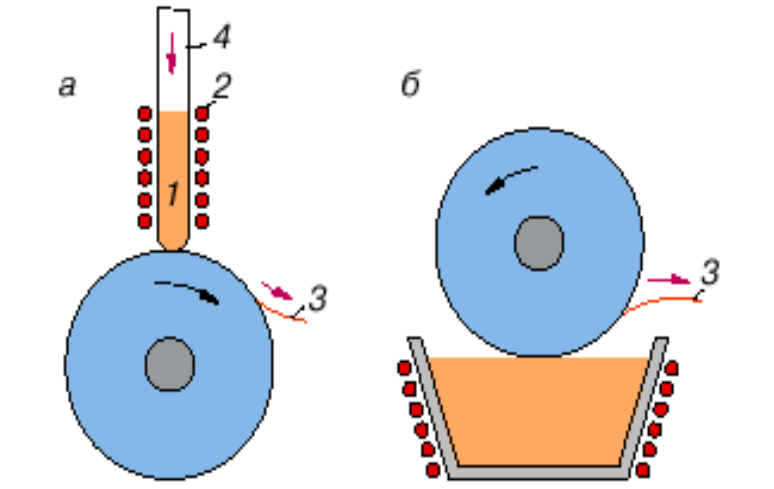


Рис. 1. Схемы устройств для получения аморфных сплавов закалкой из жидкого состояния: *а* – нанесение расплава на вращающийся металлический диск или цилиндр; *б* – извлечение расплава вращающимся диском; *1* – расплав, *2* – нагревательное устройство (индукционная печь), *3* – лента аморфного сплава, *4* – кварцевая трубка

В большинстве случаев удавалось получить лишь тоненькие и узенькие ленточки шириной от1 до 20 мм, толщиной 20 – 40 мкм.

2.Ионно-плазменное распыление

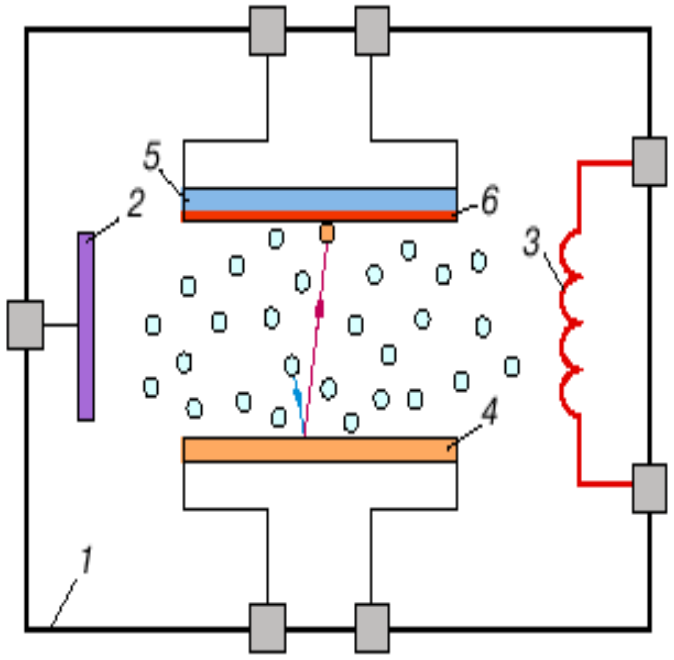
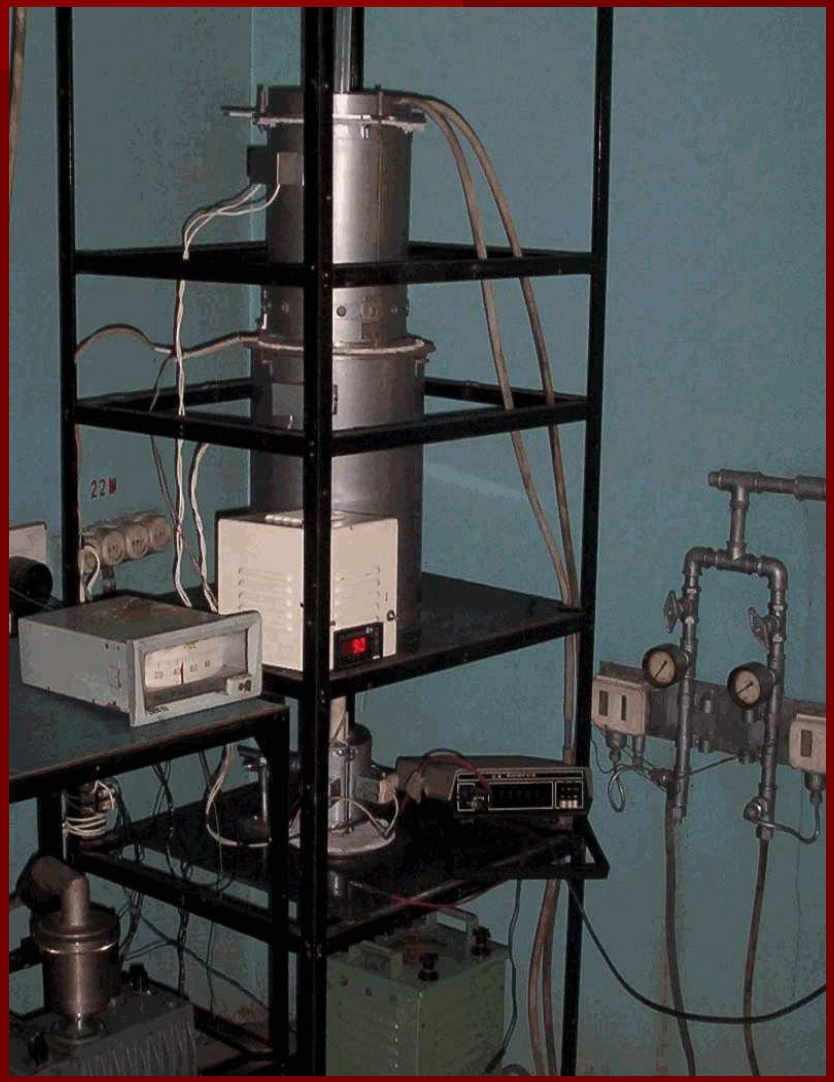


Рис. 2. Схема установки для четырехэлектродного распыления: *1* – вакуумная камера, *2* – анод, *3* – катод, *4* – мишень, *5* – подложка, *6* – аморфный материал



АМ материалы - толщиной от 1 до 1000 мкм

Физические свойства аморфных сплавов

Плотность АС на 1-2% ниже кристаллических аналогов, прочность выше в 5-10 раз!

Электрическое сопротивление АС в 3-5 раз выше, чем у кристаллических аналогов!

АС почти всегда являются <u>магнитомягкими ферромагнетиками</u>

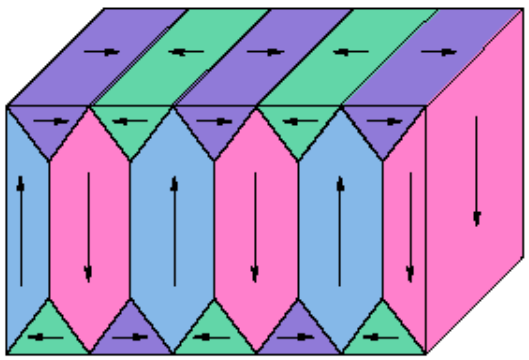


Рис. 4. Доменная структура ферромагнетика

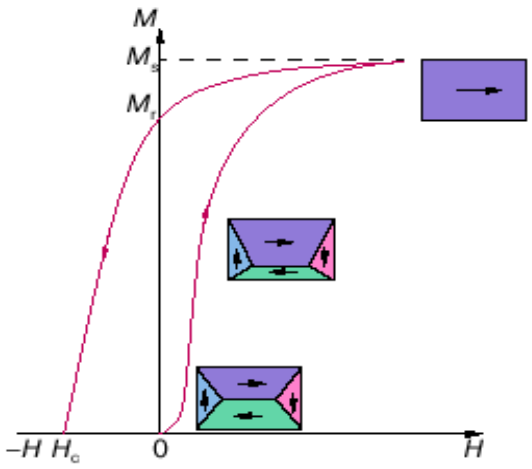


Рис. 5. Схематическое изображение процесса намагничивания и соответствующие изменения в доменной структуре ферромагнитного материала

Уменьшение магнитной анизотропии у АС приводит к резкому снижению коэрцитивного поля, что уменьшает потери при перемагничивании.

Применение аморфных сплавов

Особые магнитные свойства пригодились при изготовлении специальной кодовой маркировки - для борьбы с хищениями.
Распыления жидкого металла на поверхность буровых труб, что продлевает их срок службы.

С начала 80-х годов наши российские учёные И.В Золотухин, Ю.В. Бармин, Ю.Е. Калинин, М.Г. Землянов, С.Н. Ишмаев, И.П. Садиков, Г.Ф. Сырых и другие опубликовали интереснейшие исследования на тему аморфных металлических материалов, в том числе, - и о возможностях их практического применения. Например, в качестве диффузионных барьеров на границе металл-полупроводник - для миниатюризации электронных устройств; для изготовления магнитных головок и датчиков; для создания малогабаритных трансформаторов и высокочувствительных сенсорных устройств, которые могут работать в самых сложных условиях благодаря высоким характеристикам упругости, изотропности, электромагнитных и других свойств.

ВОПРОСЫ

1. Дайте определения понятию наноматериалы
2. Какие виды наноматериалов Вы знаете ?
3. Что называется наночастицами и нанокластерами
4. Что понимают под термином нанотехнологии?
5. Определите понятие наноконсолидированные материалы.
6. С чем связана повышенная прочность нанокристаллических материалов?
7. Какова особенность структуры межзеренных границ нанокристаллических материалов?
8. Какова доля нанокристаллического вещества, приходящаяся на межзеренные границы?
9. Приведите формулы, описывающие зависимости общей доли поверхностей раздела, долей межзеренных границ, а также тройных стыков от размеров кристаллов.
10. Каковы термодинамические особенности наноструктур?
11. Дайте определение аморфного состояния твердого тепа.
12. Что такое близкий и дальний порядок в твердом теле?
13. Назовите основное отличие понятий аморфное состояние и стеклообразное состояние
14. Назовите основные способы получения аморфных сплавов

Основные методы получения наноматериалов и особенности их структуры

Группа	Методы	Материалы
Порошковая металлургия	Горячее прессование, статическое и динамическое прессование при обычных и повышенных температурах	Металлы, сплавы, соединения
Интенсивные пластические деформации	винтовая экструзия и РКУ-прессование, др.	Металлы, сплавы
Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния	Термообработка при обычном и повышенном давлении	Аморфные материалы
Тонко-пленочная технология, покрытия	Осаждение из газовой фазы,электрохимическое осаждение, золь-гель технология	Элементы, сплавы, химические соединения

Порошковая металлургия получения наноматериалов

Данную технологию получения наноматериалов можно условно подразделить на две группы – методы получения нанопорошков и методы компактирования из них материалов. Ряд методов, в зависимости от их вариантов, могут использоваться для получения нанопорошков и для формования объемных изделий.

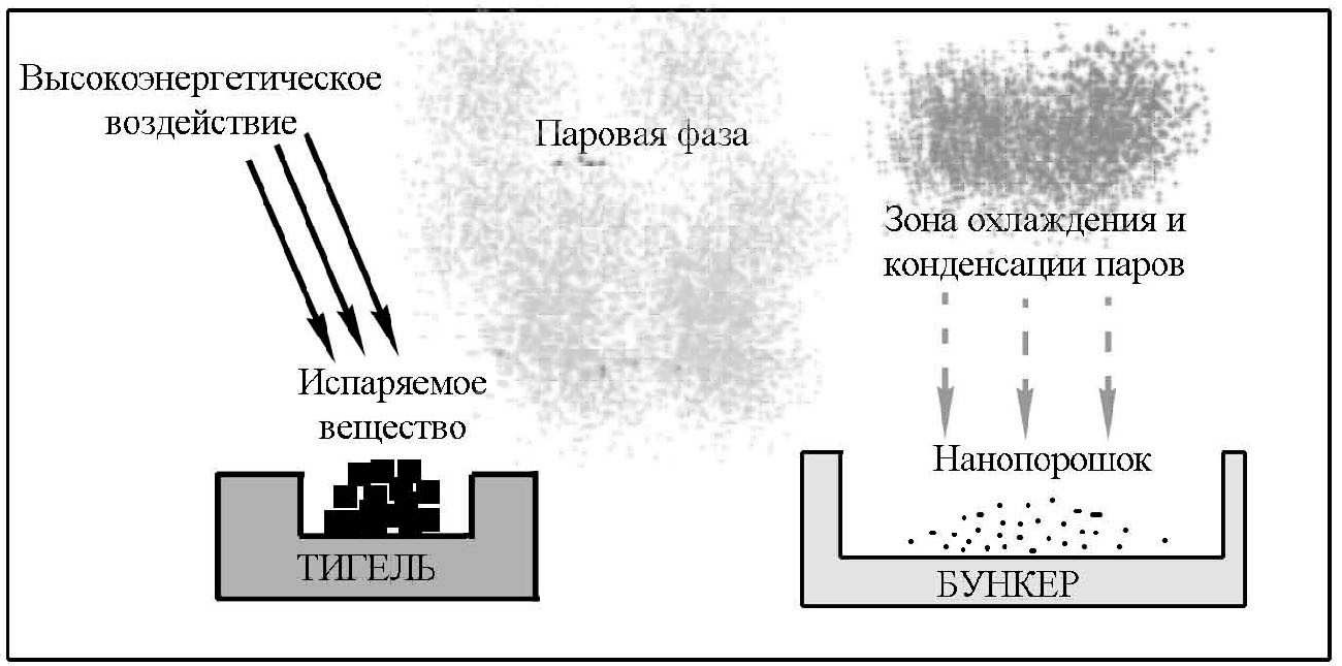
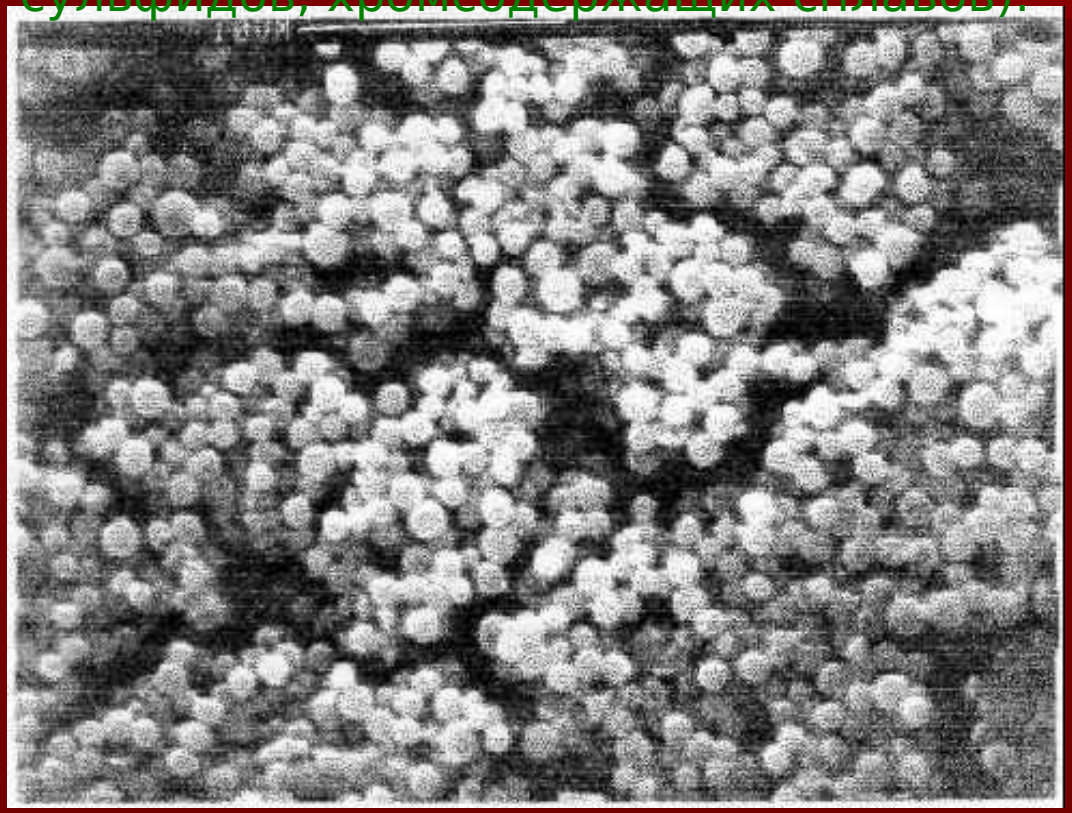


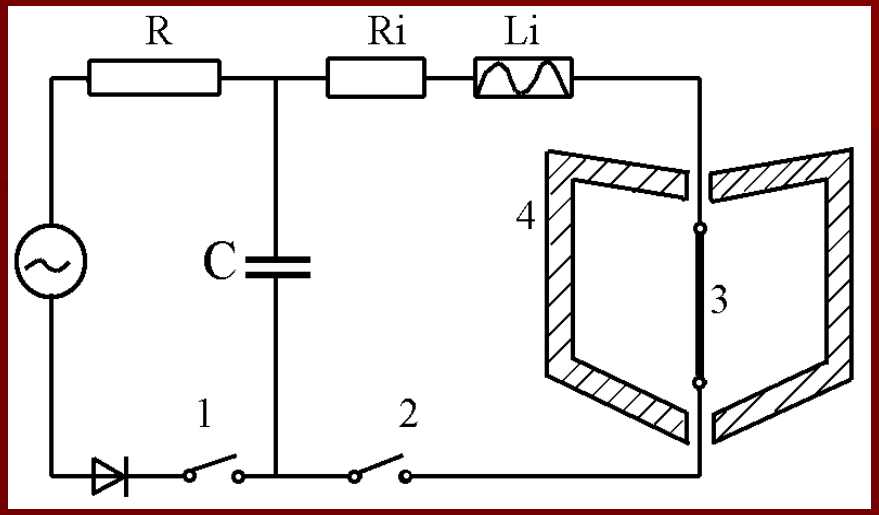
Схема получения нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы

Этим методом были получены наночастицы Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Al и ряда других металлов и их соединений (оксидов, нитридов, сульфидов, хромсодержащих сплавов).

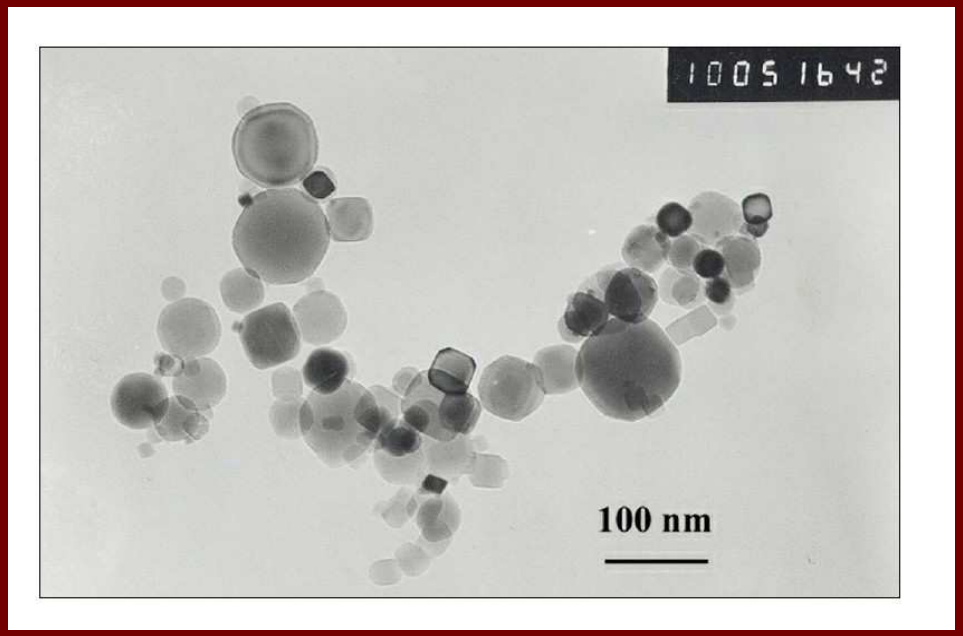


РЭМ –изображение порошка люминофора $Y_{2,82}Tb_{0,18}Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$ с размером частиц приблизительно 100 нм

Схема получения порошка из проволоки взрывным испарением



1- зарядный контур, 2- разрядный контур, 3- взрывающаяся проволока, 4- камера с инертным газом



Нанопорошок γ-δ-Al_2O_3, , полученный методом электровзрыва

Методы формования изделий из нанопорошков.

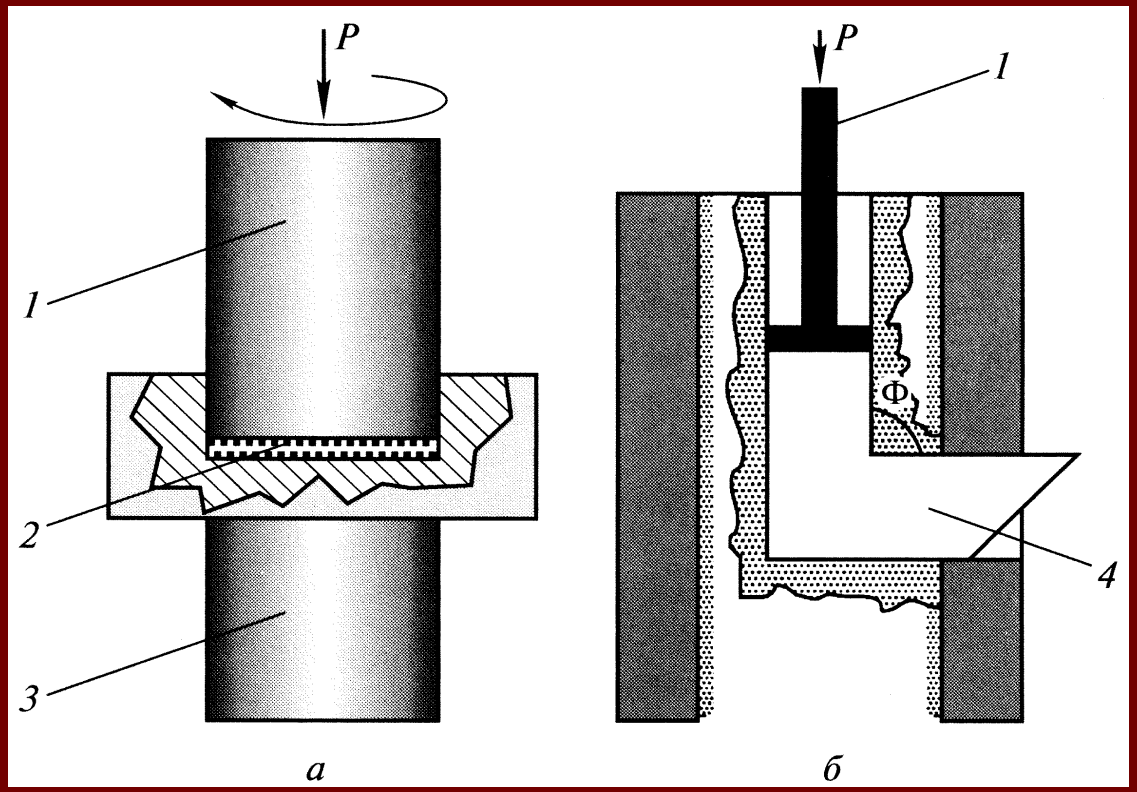
Это технологический процесс в результате которого из порошка получают готовую деталь. Обычно он проводят в две стадии: *формовка* и *спекание*. В ряде методов обеспечивается совмещение этих стадий в одну.

ФОРМОВКА. Для получения высокоплотных формовок используется прессование, при котором условия сжатия материала близки к всестороннему. Эта технология получила название *изостатического прессования*.

СПЕКАНИЕ формовок из нанопорошка ограничено невозможностью использовать высокие температуры. Повышение температуры спекания приводит к уменьшению пористости, но с другой стороны ведет и к росту зерна. Эту проблему решают рядом методов активации, позволяющих добиваться получения низкой пористости изделий при более низких температурах - спекания ступенчатое контролируемое спекание плазмоактивированное спекание. проведение спекания в вакууме или восстановительных средах.

Методы с использованием интенсивной пластической деформации

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



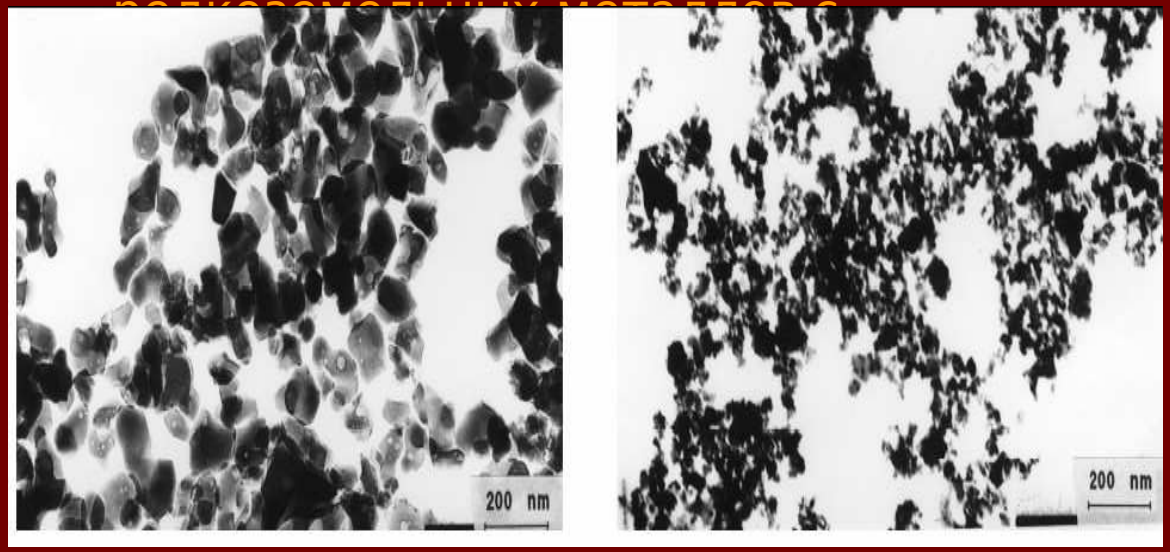
а- метод кручения под высоким давлением, б- метод равноканального углового прессования, 1- пуансон, 2- образец, 3- суппорт, 4- заготовка

Золь – гель метод. Методы основан на синтезе неорганических материалов из специально приготовленных коллоидных растворов на основе
оксидов или сульфидов металлов.
Преимущество коллоидного раствора перед истинным раствором, заключается, с одной стороны, в том, что в нем могут сосуществовать
элементы, которые не сосуществуют вместе в истинных растворах, например
бор или кремний (в виде боратов или силикатов) и переходные металлы. С другой стороны, в коллоидном растворе часто можно более свободно
изменять соотношение компонентов; низкая растворимость больше неявляется препятствием, поскольку и само понятие “растворимость” к
коллоидным системам, в строгом смысле, не применимо.
Кроме того, коллоидные системы состоят из очень мелких частиц (10 –
100Å), которые при высушивании по-разному распределяются в пространстве, и, таким образом, можно получить самые разнообразные по
свойствам материалы. Например, если нанести слой коллоидного раствора

оксида на тонкую органическую пленку, а затем высушить его и

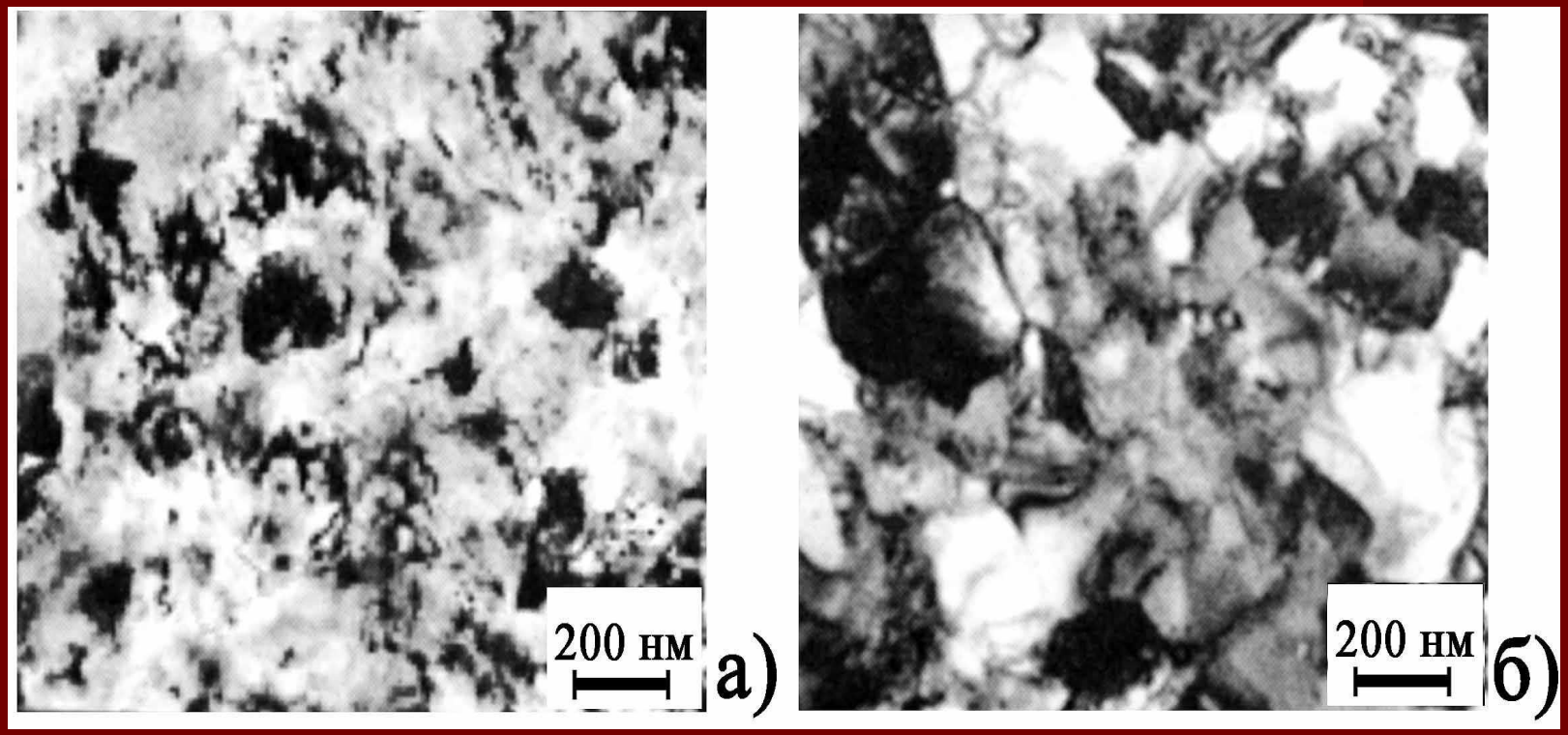
схема золь-гель метода

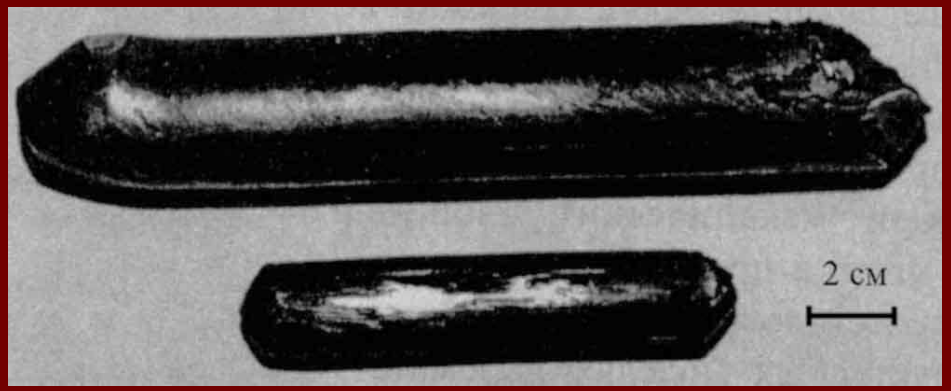
Данным методом получают не только простые, но и сложные оксиды,
например, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $LiNbO_3$ с размером зерен менее 1 мкм, молибдаты



ПЭМ- изображения нанопорошков

Наноструктуры меди, полученной разными методами: а- методом кручения под высоким давлением, б- методом равноканального углового прессования





Объемные заготовки из наноструктурного титана

Среди всех наноориентированных технологий обработки поверхности на сегодняшний день наиболее перспективными являются ионно-вакуумные технологии нанесения покрытий (PVD и CVD технологии)

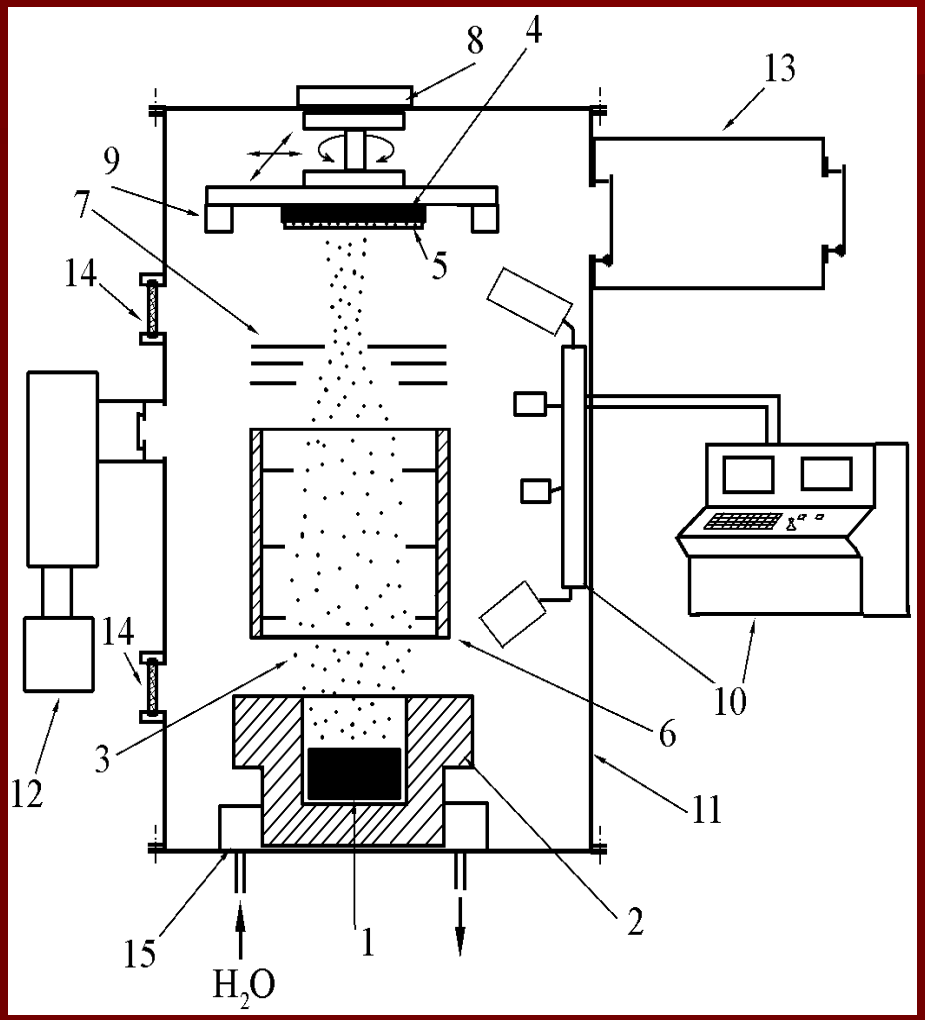
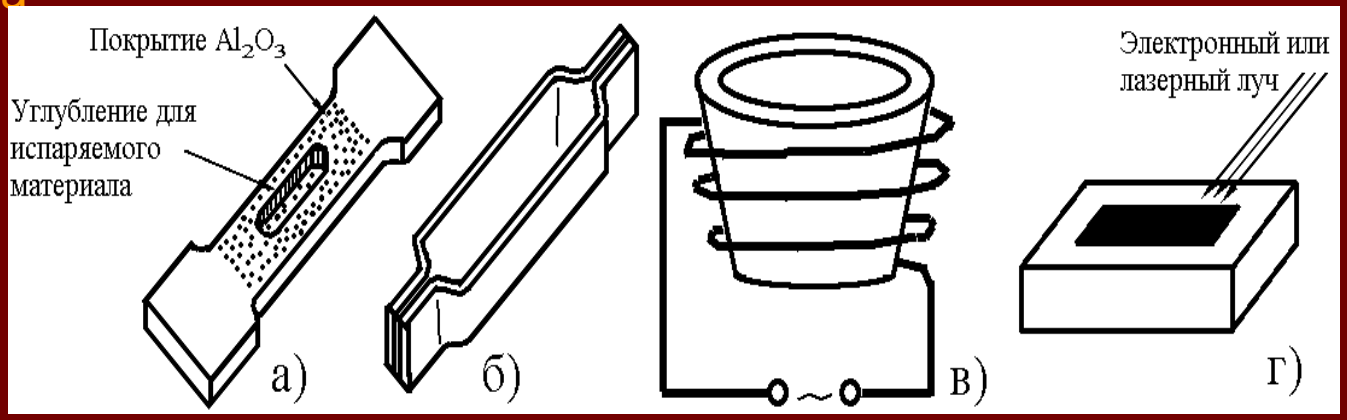


Схема установки для нанесения покрытия PVD -методом: 1- материал для покрытия, 2- система перевода материала в паровую фазу, 3- поток испарившегося вещества, 4-подложка, 5- формирующееся покрытие, 6- система транспортировки материала покрытия в паровой фазе к подложке, 7- система фокусировки (и/или сканирования)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

Термическое испарение

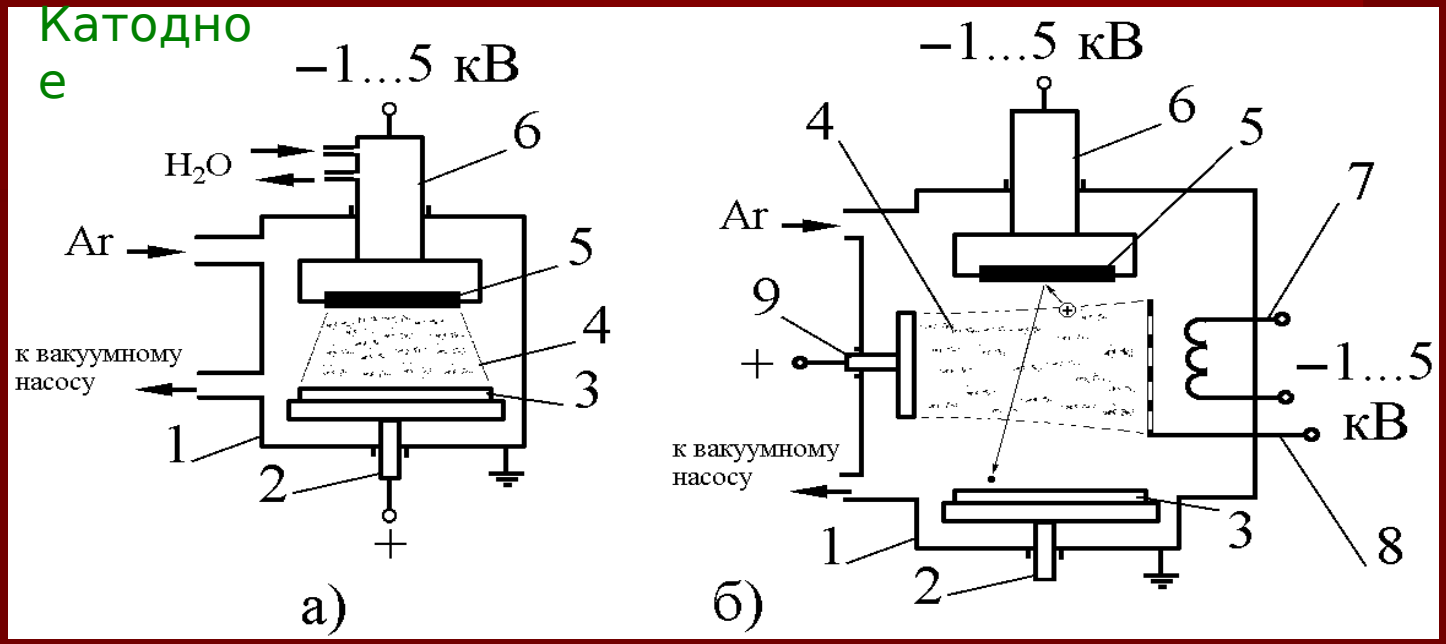
Он широко применяется для получения, например, просветляющих покрытий для оптики, зеркал, интерференционных фильтров, затемняющих оптических покрытий, декоративных покрытий на пластиках и тканях, пленок полупроводников и электронно-оптических материалов Процесс термического испарения осуществляют в вакууме при давлении порядка 10^{-3}-10^{-5} Па



Использование лазерного излучения (импульсного или непрерывного) позволяет избежать большинства температурных и химических ограничений и устраняет потребность в тиглях. Практически мгновенное испарение вещества позволяет сохранить соотношение химических компонентов в осаждаемой пленке таким же как и испаряемого материала

Метод испарения достаточно широко используется при производстве жестких магнитных дисков для компьютеров

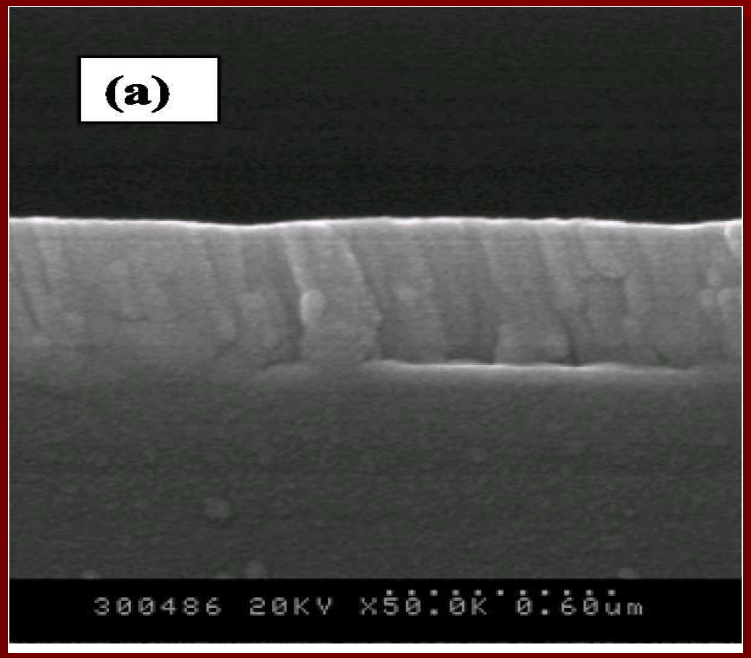
Катодное и магнетронное распыление



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

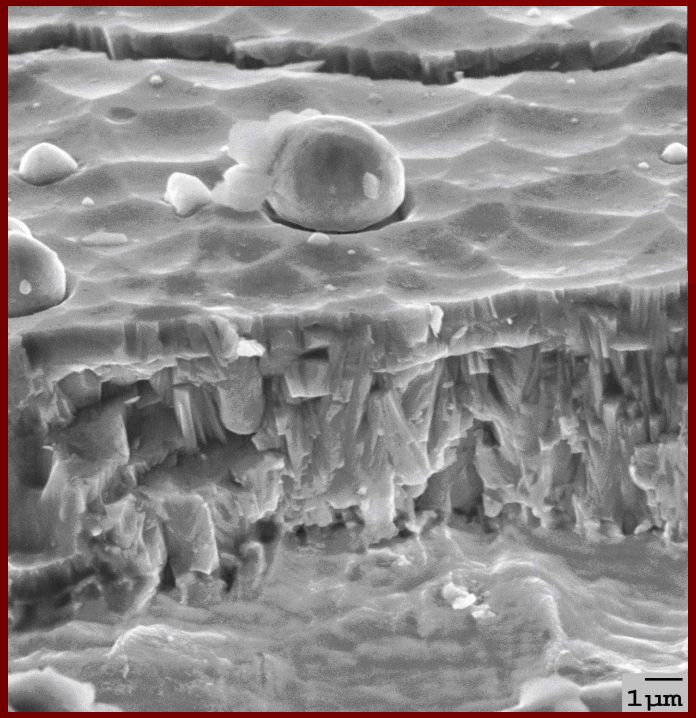
Магнетронного распыления - для повышения производительности процесса на область разряда накладывают магнитное поле, которое концентрирует плазму на мишени-катоде.

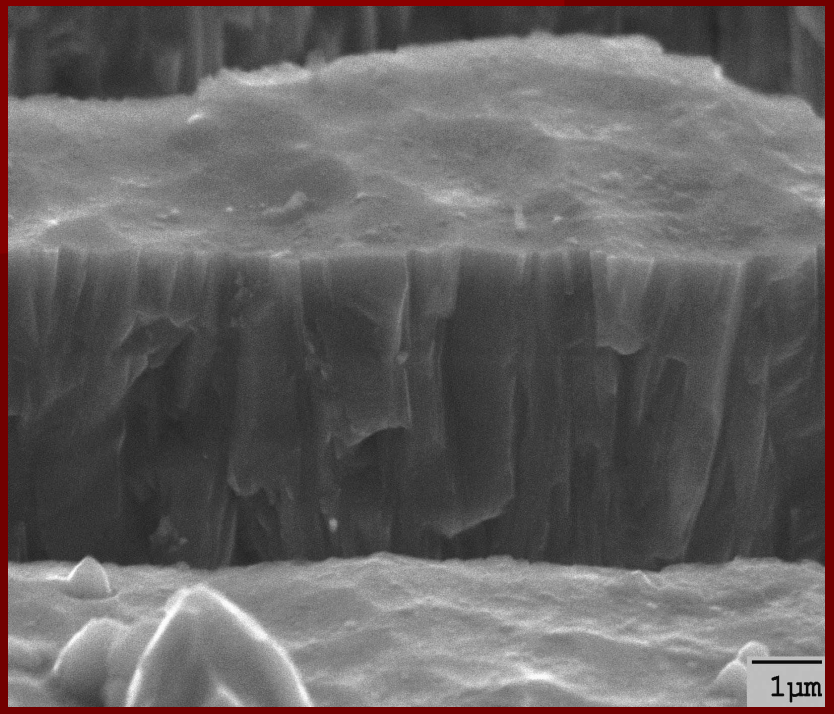
Фотоснимки электронной микроскопии рельефа поверхности и поперечного скола ZnO-образцов, полученных магнетронным распылением.



Вакуумно-дуговое осаждение.

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





Фрактограммы покрытий TiN, полученных методом вакуумно-дугового осаждения; а – обычная технология; б- с ионной имплантацией

Ионное плакирование (осаждение)

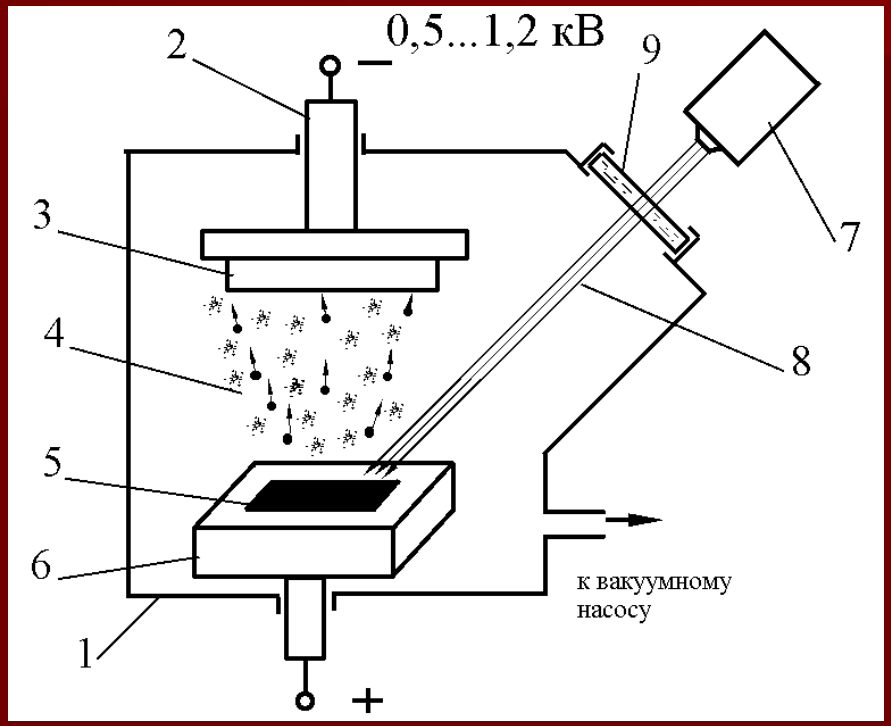
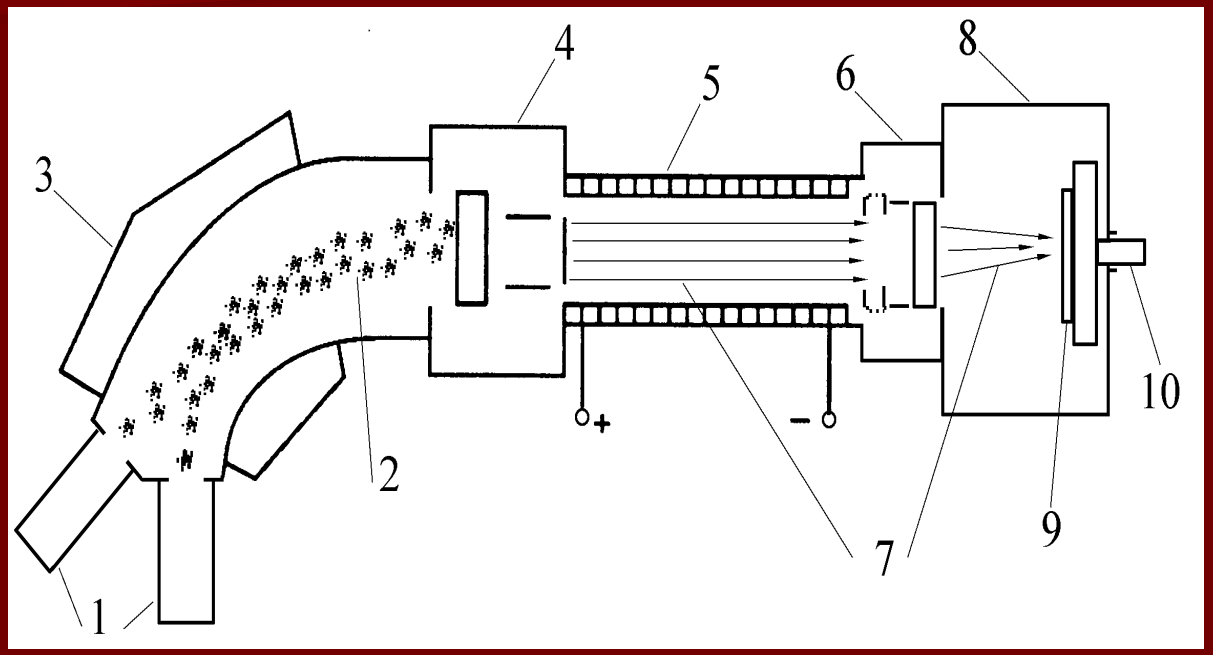


Схема метода ионного плакирования 1-вакуумная камера, 2-держатель подложки - катод, 3-подложка, 4- зона плазмы тлеющего разряда, 5-испаряемый материал, 6-испаритель - анод, 7-лазер и устройства фокусировки и управления лазерным лучом,
8-лазерное излучение,
9- прозрачное для лазерного излучения окно.

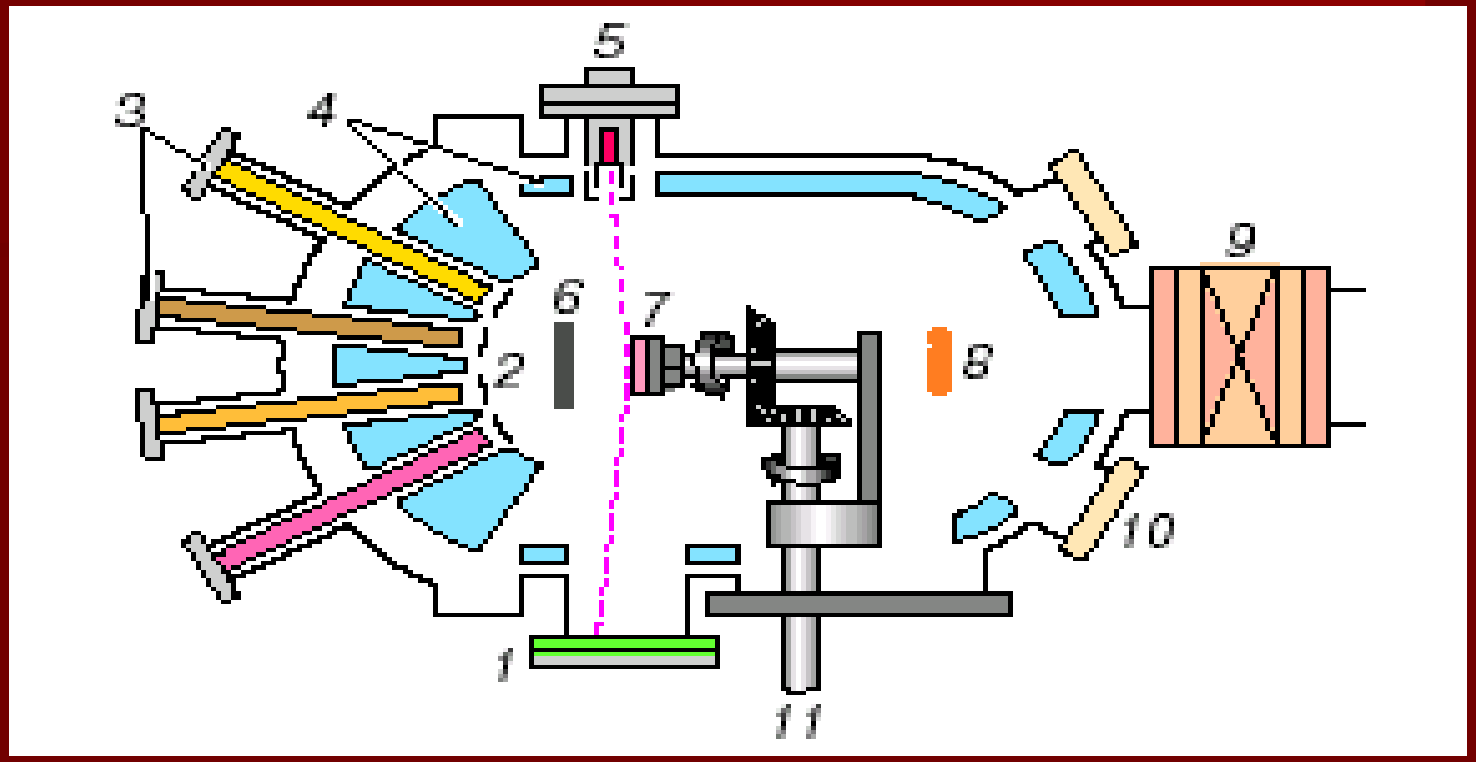
Ионная имплантация - метод основан на внедрении ионов высоких энергий в поверхность материала. Попадая на модифицируемый материал ионы внедряются в него на глубину 5-500 нм в зависимости от их энергии. Условно выделяют низкоэнергетическую ионную имплантацию с энергией ионов 2-10 кэВ и высокоэнергетическую имплантацию с энергией ионов 10-400 кэВ.



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

монокристал-лические слои формируются на нагретой монокристаллической подложке за счет реакций между молекулярными или атомными пучками и поверхностью подложки. Температура подложки способствует миграции атомов по поверхности, в результате которой атомы занимают строго определенные положения. Этим определяется ориентированный рост кристалла форми-руемой пленки на монокристаллической подложке. Успех процесса эпита-ксии 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 всту-пает 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 нара-щивание слоев пленки, которая вступает в химическое взаимодействие с веществом подложки, называют хемоэпитаксией. Граница раздела между пленкой и подложкой имеет ту же кристаллическую структуру, что и под-ложка, но отличается по составу, как от материала пленки, так и материала подложки. По сравнению с другими технологиями, используемыми для выращивания тонких пленок и многослойных структур, МПЭ характери-зуется, прежде всего, малой скоростью роста и

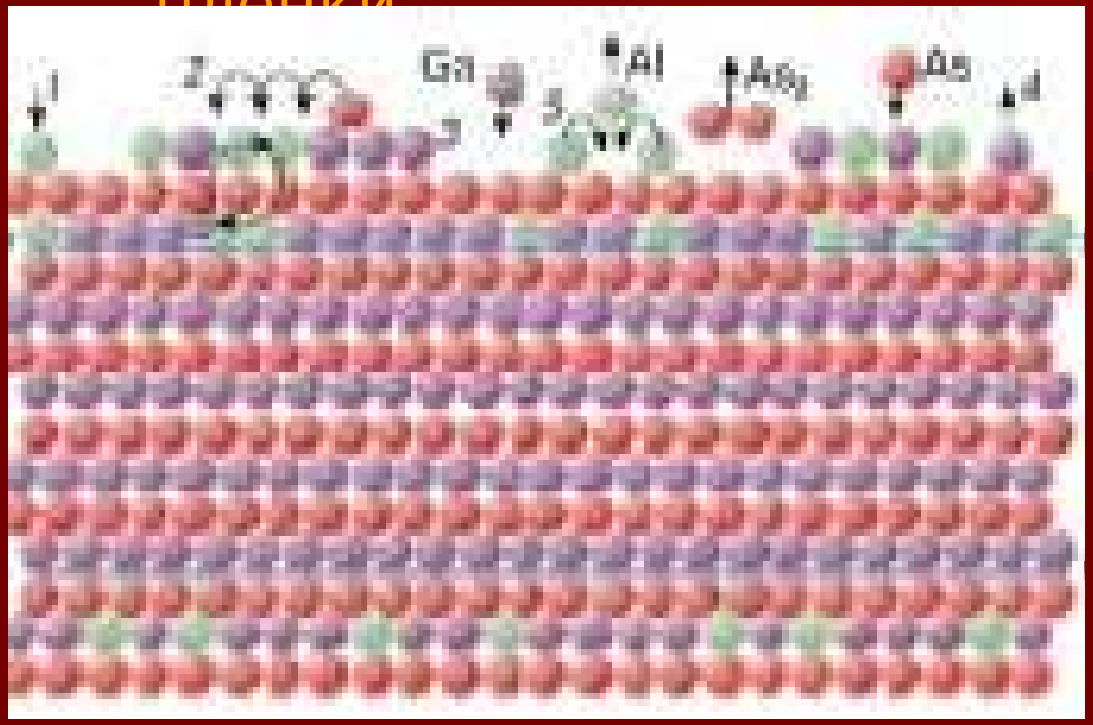
Схема ростовой камеры МПЭ

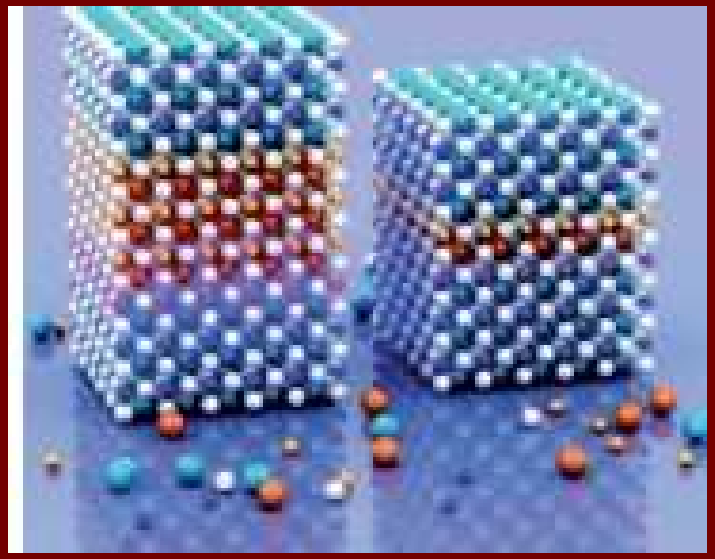


1-флуоресцентный экран дифрактометра; 2-заслонки эффузионных испарительных ячеек; 3-Эффузионные исапртели с веществом; 4- экраны с азотным охлаждением; 5- электронная пушка дирактометра; 6- основная заслонка;7- вращающийся держатель подложки; 8- масс-спектрометр; 9- шлюзовой клапан с вакуумным шлюзом для смены образцов; 10-смотровое окно; 11- ось двигателя вращения подложки.

Пунктиром обозначен ход электронного луча

Процесс роста пленки

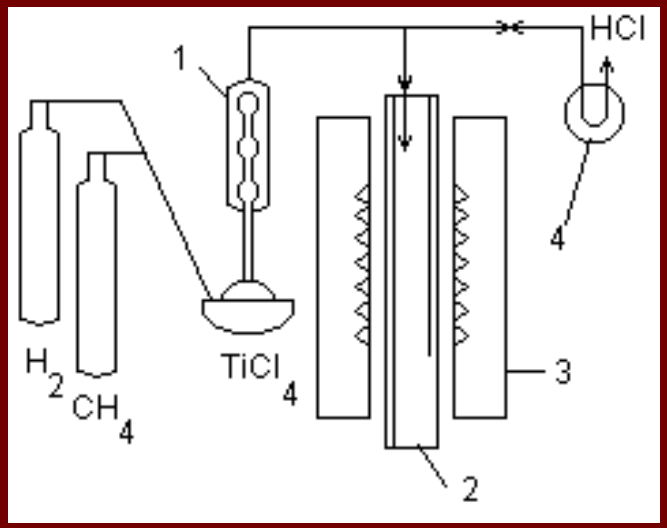




Методы химической конденсации

В основу методов CVD положено осаждение пленок на поверхность нагретых деталей из соединений металлов, находящихся в газообразном состоянии. Осаждение, как правило, проводят в специальной камере при пониженном давлении посредством использования химических реакций восстановления, пиролиза. В ряде случаев могут использоваться реакции взаимодействия основного газообразного реагента с дополнительным. Наиболее часто в качестве таких соединений используют карбонилы, галогены, металлоорганические соединения. Например, галогениды металлов восстанавливаются водородом до металла с образованием соединения галогенов с водородом, а карбонилы с помощью реакции пиролиза разлагают на металл и окись углерода. Наиболее оптимальное протекание химических реакций происходит чаще всего при температурах 500...1500о С. Поэтому обрабатываемые детали нагревают до этих температур, что обеспечивает локализацию химической реакции у поверхности деталей, а также оптимальное протекание процесса, высокие свойства покрытия и хорошую адгезию.

Принципиальная схема установки для нанесения методом химического осаждения: 1 – газосмеситель; 2 – реактор; 3- печь; 4 – устройство для удаления остатков реакции.



Уравнения химических реакций процессов CVD с образованием карбидов, нитридов и оксидов в общем виде имеют следующий вид:

реакция образования карбидов

$$МеГ + H_2 + C_nH_m \rightarrow МеС + НГ + H_2;$$

реакция образования нитрид

$$МеГ + H_2 + N_2 \rightarrow MeN + НГ + H_2;$$

реакция образования оксидов

$$МеГ + H_2 + CO_2 \rightarrow MeO_m + НГ + CO,$$

где Me – металл; Г – галоген; m,n – целые числа.

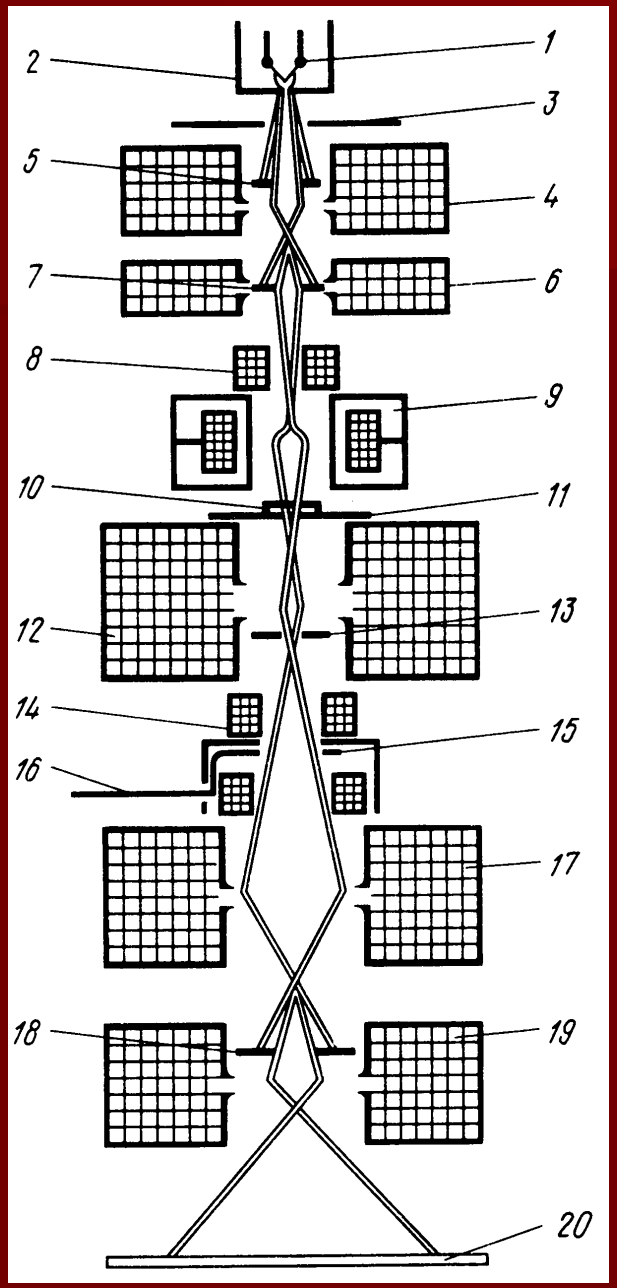
Технология получения нитрида титана например такова:

$$TiCl_4 + N_2 + 2H_2 \rightarrow TiN + 4HCl$$

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Электронная микроскопия.

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



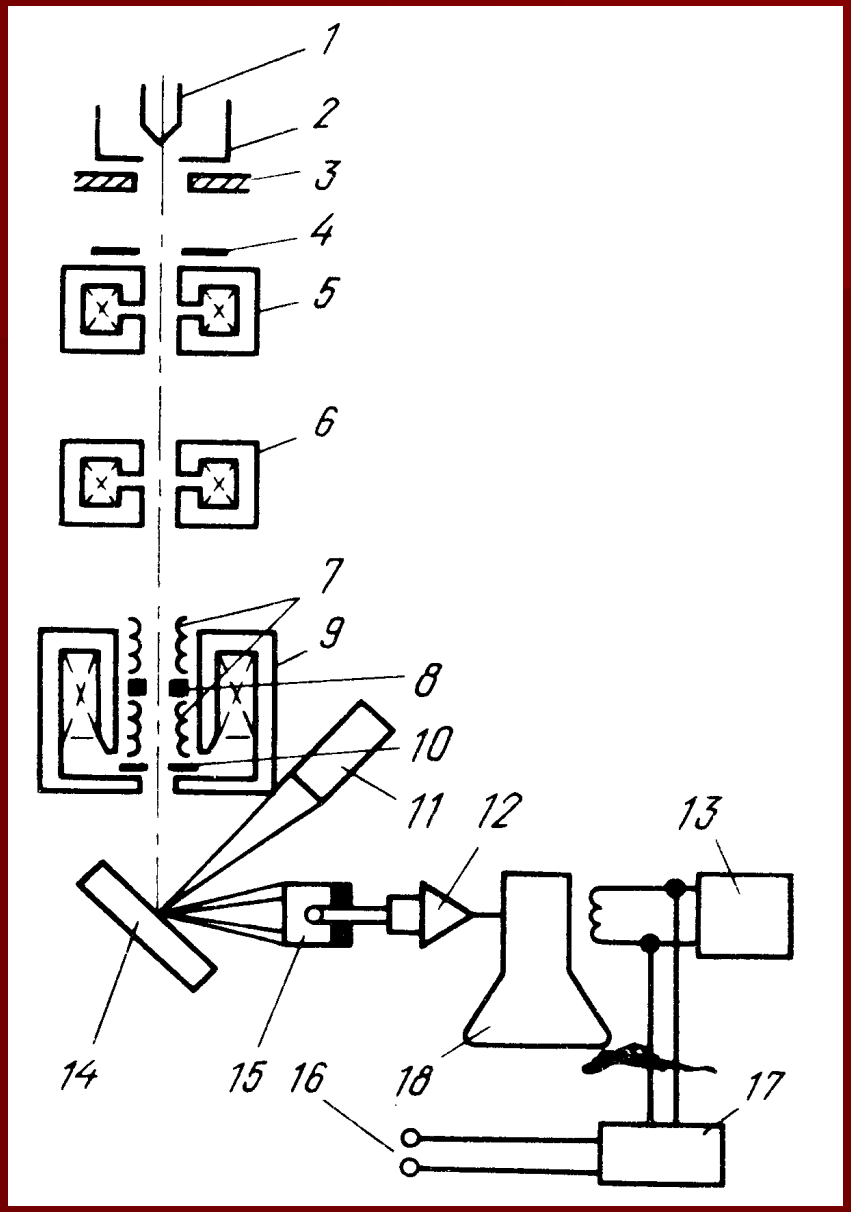
Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа: 1- катод, 2- фокусирующий электрод, 3- анод, 4- первый конденсор, 5- диафрагма первого конденсора, 6- второй конденсор, 7- диафрагма второго конденсора, 8- стигматор второго конденсора, 9- корректор юстировки, 10- объект исследования, 11-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

Растровая_электронная_микроскопия (РЭМ)

В растровом электронном микроскопе изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным (5-10 нм) лучом электронов. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5-1000 нм . При взаимодействии электронов с поверхностью исследуемого материала протекает ряд сложных процессов, приводящих к появлению излучений различной природы

Важным достоинством растровой электронной микроскопии является сочетание большой разрешающей способности (до 10 нм, а при использовании специальных катодов из гексаборида лантана – до 5 нм) с большой глубиной фокуса (при разрешении 10 hv она составляет 1 мкм). Это позволяет проводить высококачественные исследования поверхности шероховатых образцов. В ряде приборов вместо катода используют автоэмиссионные пушки, что позволяет получать очень узкие электронные лучи и доводить предельное разрешение до 0,5 нм

Недостатком метода РЭМ является возможность исследования только проводящих материалов. Для исследования изоляторов на их поверхность обычно напыляют тонкую пленку электропроводящего вещества, например углерода.



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

Спектральные методы исследования

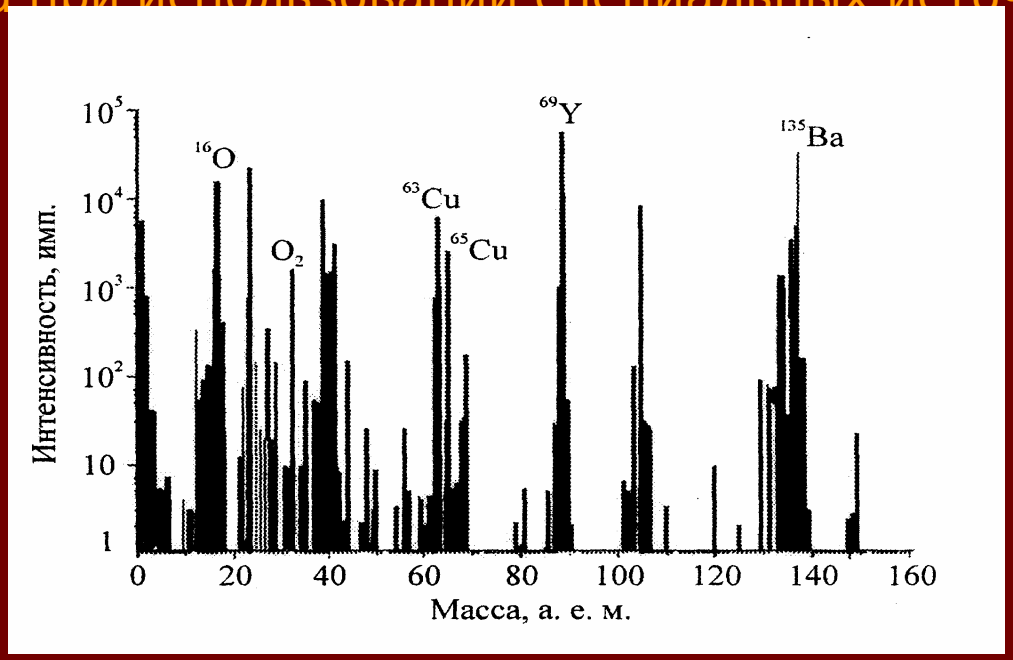
К спектральным методам обычно относят методы исследования поверхности твердых тел, основанные на анализе энергетических спектров отраженных излучений, возникающих при облучении изучаемого материала электронами, ионами и фотонами

Электронная Оже-спектроскопия (AES)

Этот метод основан на энергетическом анализе вторичных Оже-электронов. Анализ энергетических спектров Оже-электронов позволяет судить о химическом составе поверхностного слоя исследуемого вещества, а в ряде случаев также дает сведения о химических связях атомов в нем. Существует возможность определения всех элементов тяжелее гелия. В приборах реализующих электронную Оже-спектроскопию энергия электронов в падающем пучке составляет 0,1-3 кэВ. При этом исследуется состав поверхности на глубине 0,5-3,0 нм. Основной вклад в сигнал дают первые два-три слоя атомов. Разрешение по поверхности определяется диаметром первичного пучка электронов и составляет до 50 нм.

Масс-спектроскопия вторичных ионов

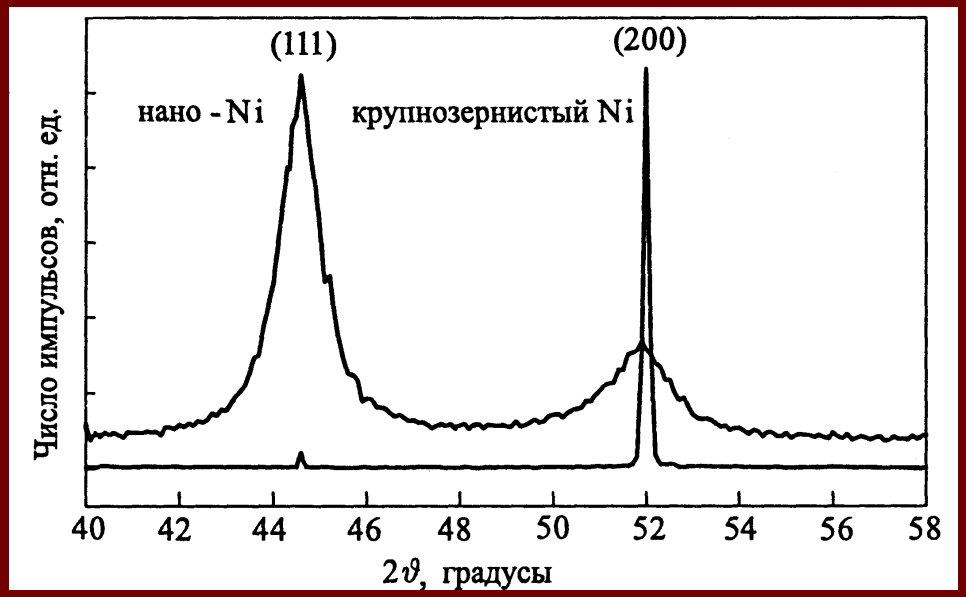
При этом методе происходит распыление поверхности исследуемого материала пучком ионов с последующим анализом продуктов распыления, а именно выбитых вторичных ионов. Вторичные ионы несут информацию о химическом составе 2-3 поверхностных атомных слоев в зоне зонда и исследуются посредством масс-спектрометра.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



Спектр вторичных ионных кластеров высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ (энергия первичных ионов O^+_2 составляла 4 кэВ)

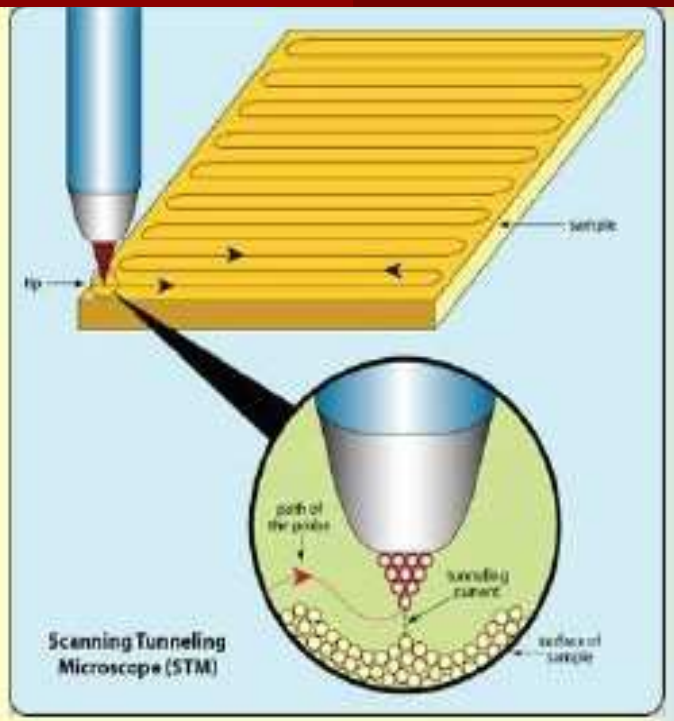
Рентгеноструктурный анализ.

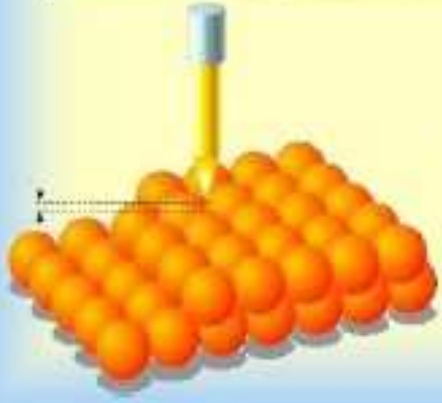
Этот метод позволяет проводить качественный фазовый анализ, определять параметры решетки, атомные смещения, вычислять размеры областей когерентного рассеивания (ОКР), величину микроискажений с высокой точностью. Дифракционный метод позволяет вычислить размер зерен, усредненный по исследуемому объему вещества, тогда как электронная микроскопия является локальным методом и определяет размер объектов только в ограниченном поле наблюдения



Сравнение рентгенограмм крупнозернистого и компактированного нанокристаллического никел

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)





СТМ для построения рельефа поверхности использует так называемый **квантово-механический «туннельный эффект».** Суть туннельного эффекта состоит в том, что электрический ток между острой металлической иглой и поверхностью, расположенной на расстоянии около 1 нм, начинает зависеть от этого расстояния – чем меньше расстояние, тем больше ток.

Разрешение – 0,1–0,2 нм

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

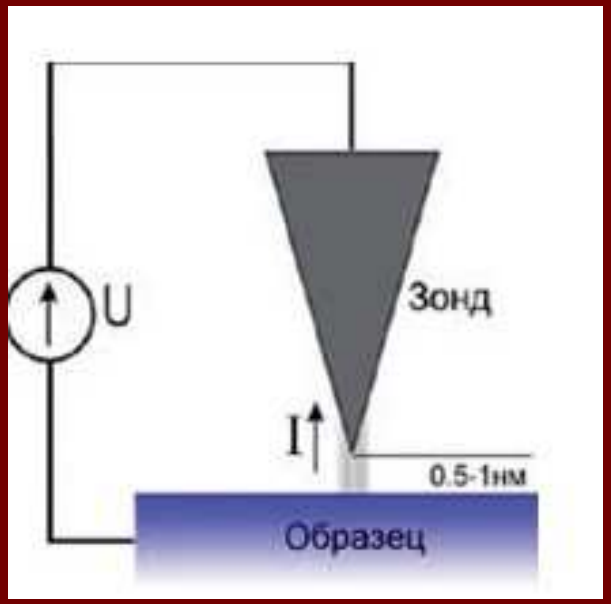


Схема работы СТМ

Поатомное изображения поверхности Монокристаллического кремния

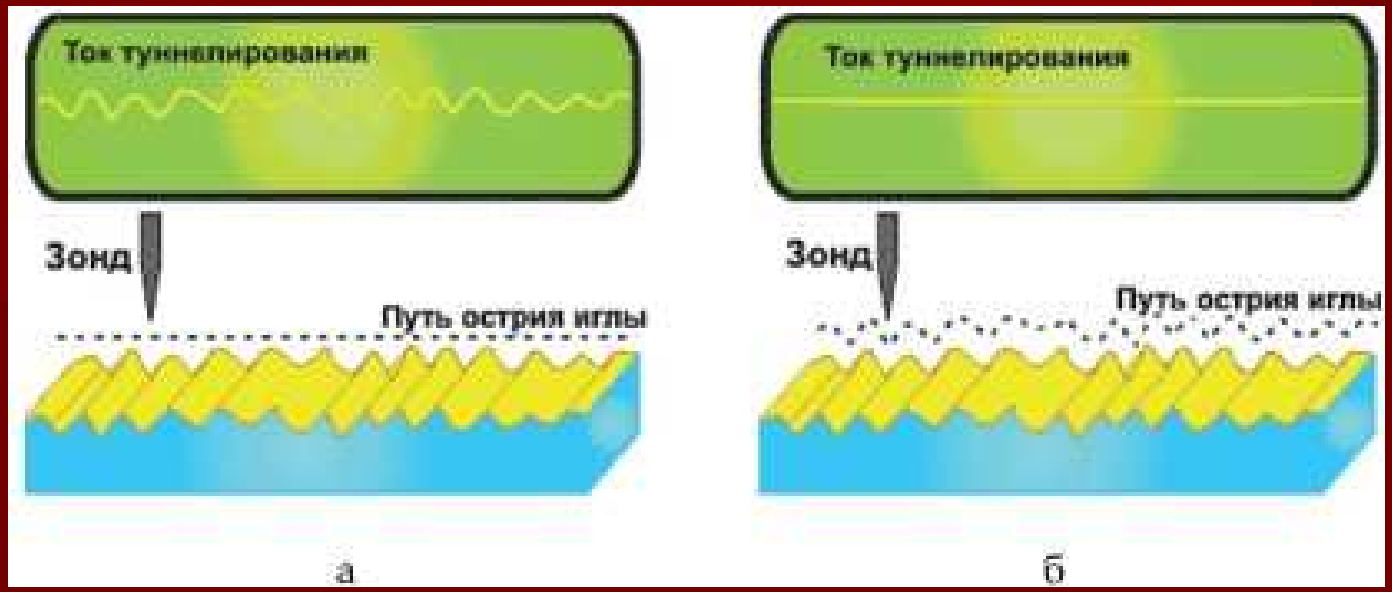
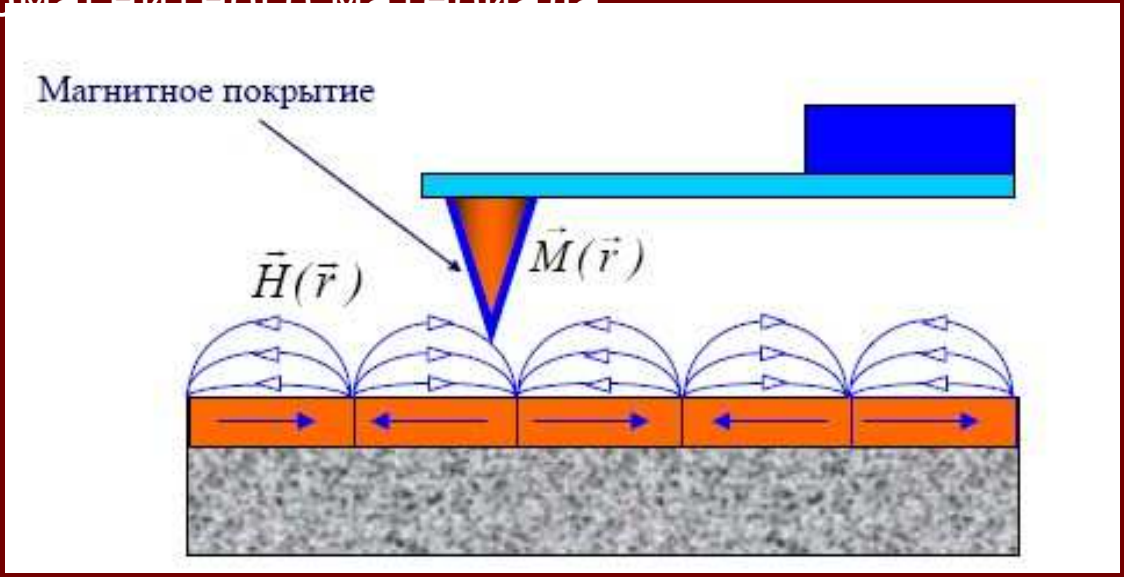
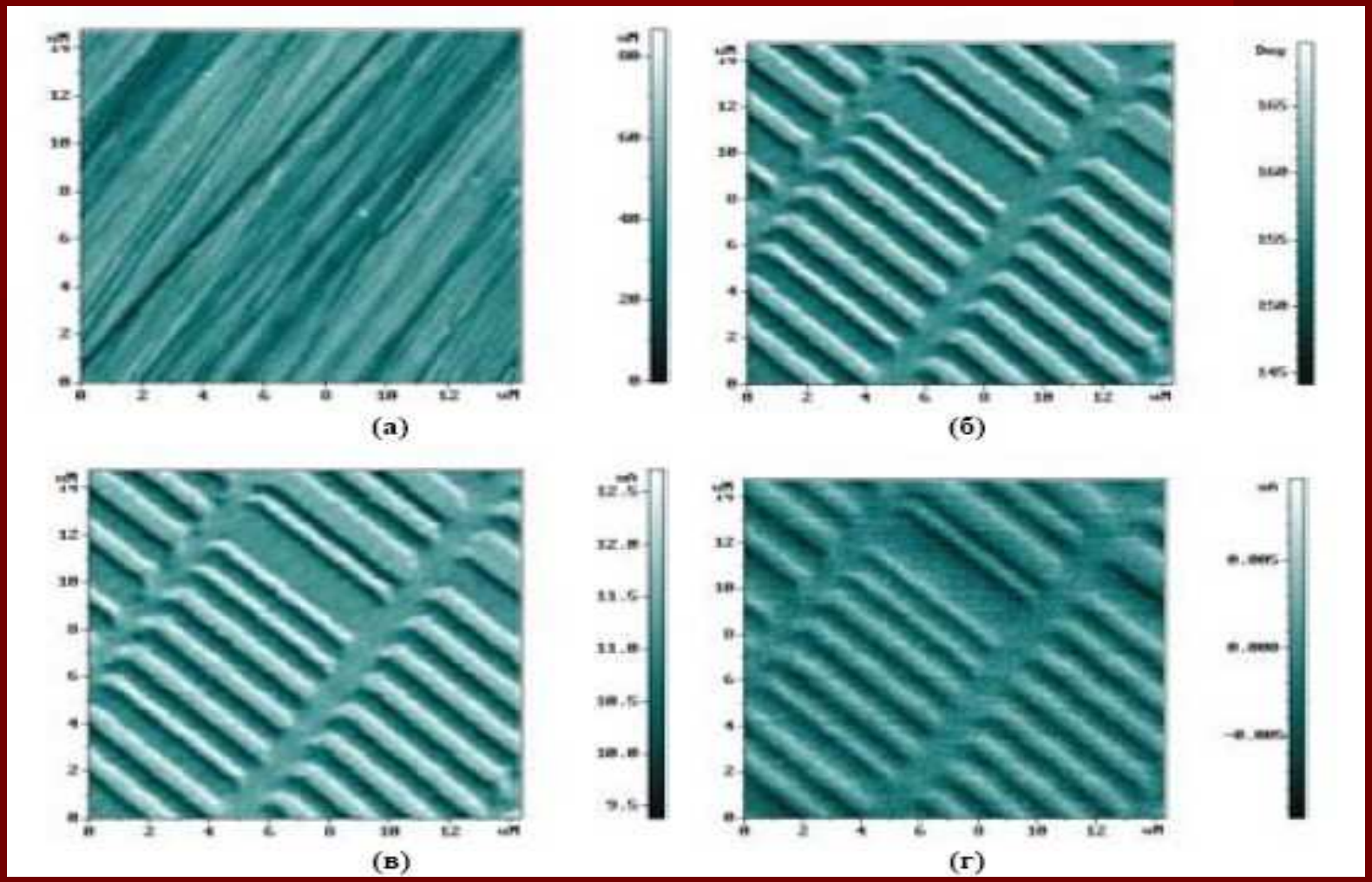


Схема работы СТМ: а) в режиме постоянной высоты;
б) в постоянного тока.

Режим постоянной высоты болле быстрый т.к. системе не приходится передвигать сканирующее вверх и вниз,но при этом информацию можно получить с относительно гладкой поверхности. В режиме постоянного токас высокой точностью измерять шероховатость поверхности.

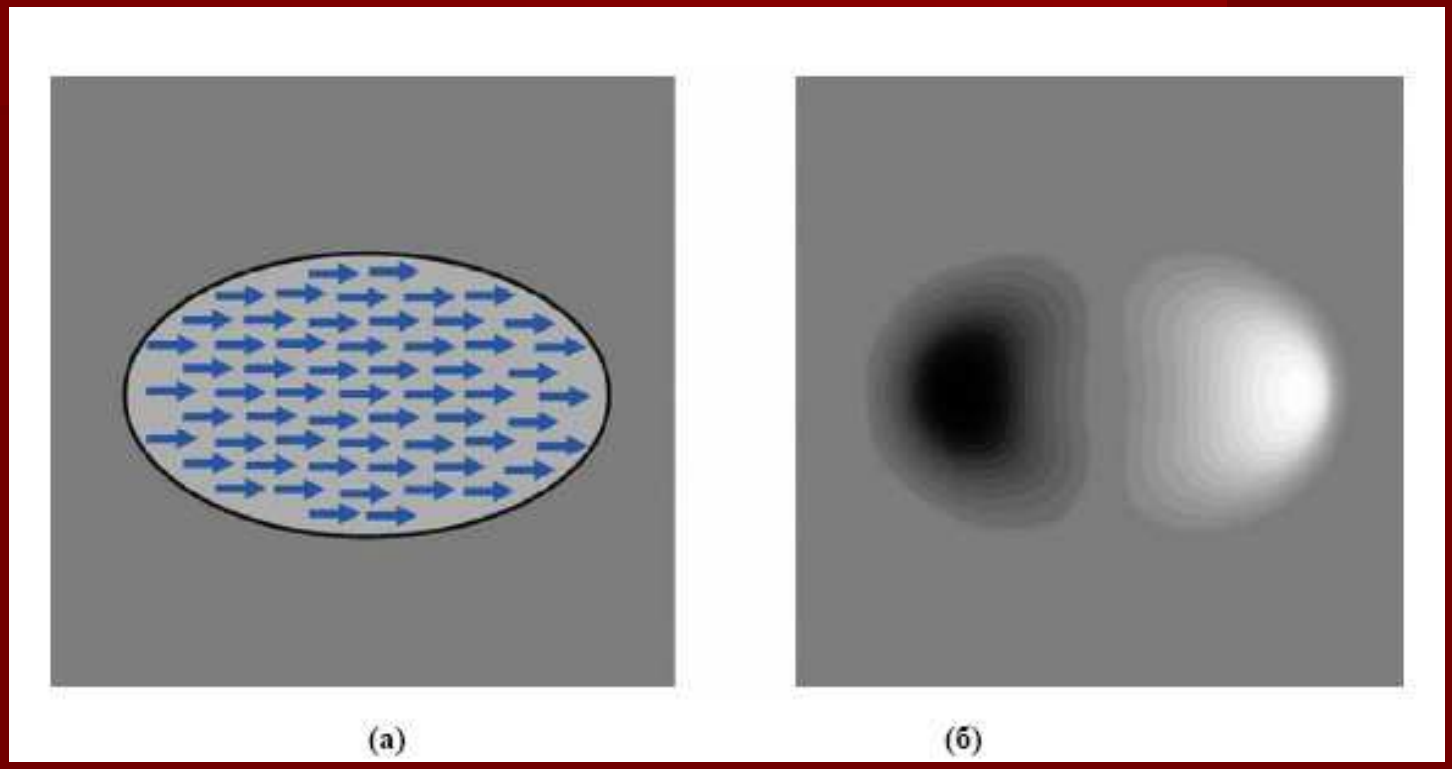
Магнитно-силовой микроскоп (МСМ) был изобретен И.Мартином и К.Викрамасингхом в 1987 г. для исследования локальных магнитных свойств образцов.Данный прибор представляет собой атомно-силовой микроскоп, у которого зонд покрыт слоем ферромагнитного материала.





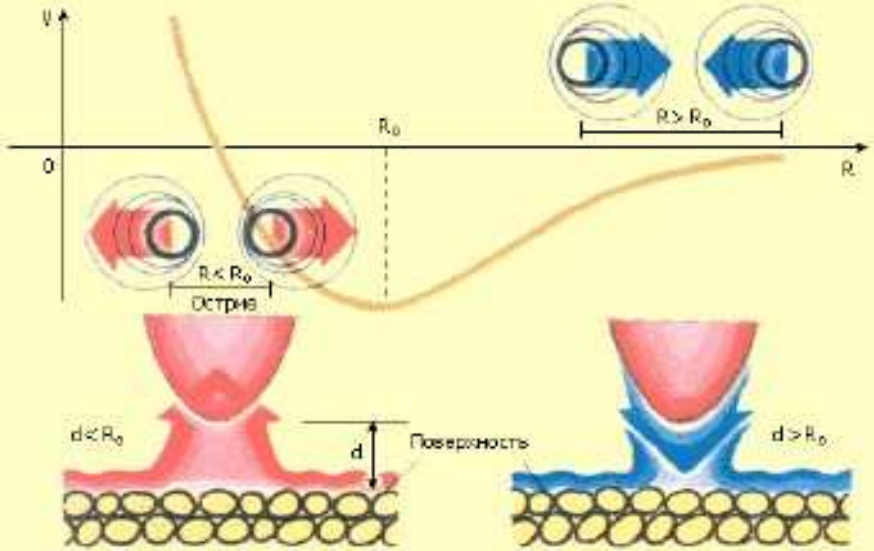
МСМ исследования поверхности магнитного диска:
(а) – АСМ изображение рельефа поверхности; (б) – МСМ изображение фазового контраста; (в) – МСМ изображение амплитудного контраста;
(г) – МСМ изображение распределения силы взаимодействия зонда с поверхностью

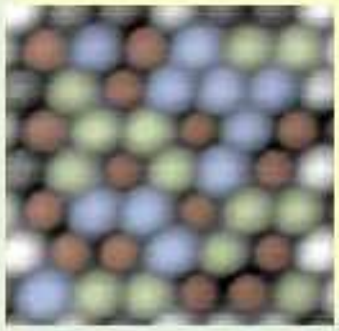
Результаты модельных расчетов МСМ иображения для однородно намагниченной частицы в виде эллиптического циллиндра.



МСМ изображения однородно намагниченной частицы:
(а) - распределение намагниченности в частице;
(б) – соответствующее МСМ изображение.

Атомно-силовые микроскопы (АСМ)



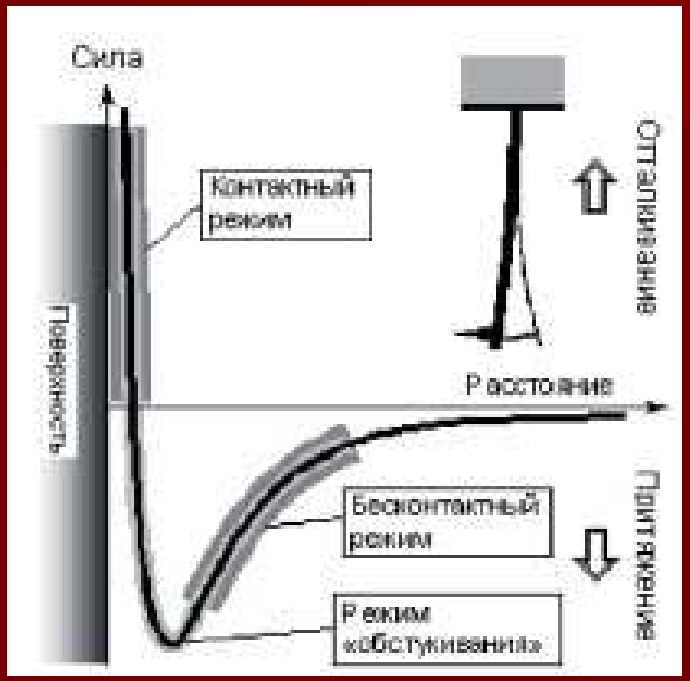


АСМ основан на использовании сил межатомных связей:
на малых расстояниях (~0,1 нм) между атомами двух тел действуют силы отталкивания, а на больших – силы притяжения.

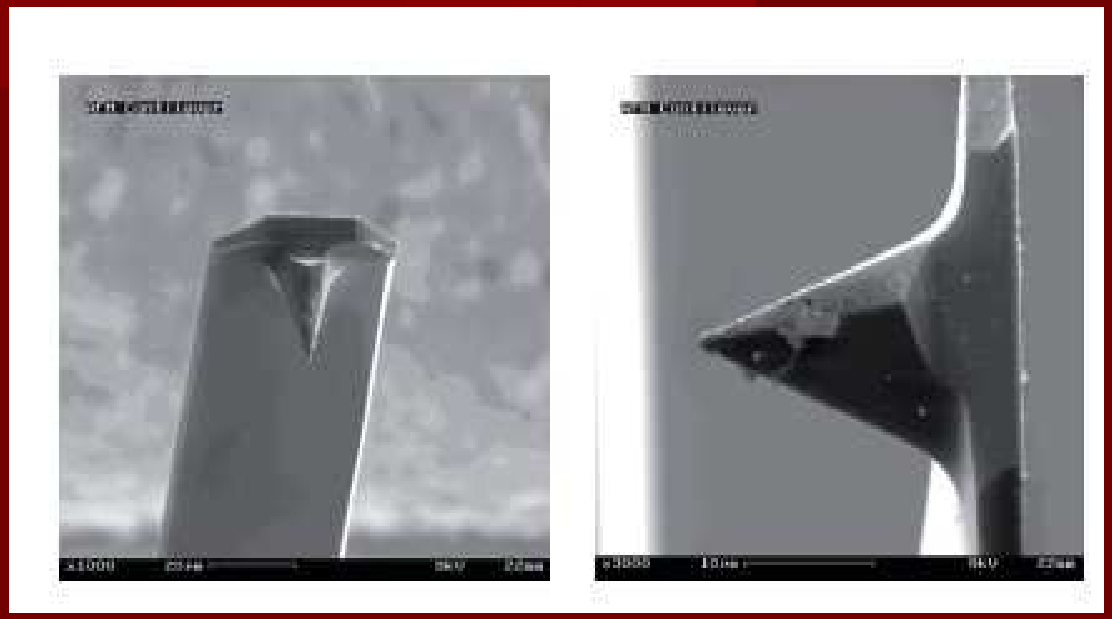
Разрешение – 0,5–1нм

Атомно-силовой объектив AFM-Objective (CSM Instruments, Швейцария) интегрирован в твердомер NanoHardness Tester (CSM Instruments, Швейцария) и дополняет его возможности. Он может быть использован для изучения строения отпечатков, полученных при малых нагрузках (менее 5-10 мН), когда размер отпечатка от индентора становится меньше, чем разрешение оптического микроскопа. Объектив также позволяет наблюдение поверхностного рельефа любых плоских образцов с разрешением 50 нм в опорной горизонтальной плоскости (координаты x-y) и 1 нм по вертикальной координате (z). Для построения трехмерного изображения поверхности с возможностью измерения в трех направлениях используют топографический контраст, который характеризует отклик материала при сканировании поверхности кантилевером (кремниевой иглой специальной формы) в условиях упругого механического контакта с постоянной силой прижима или при сохранении постоянным расстояния поверхность-индентор.

Атомно-силовой микроскоп

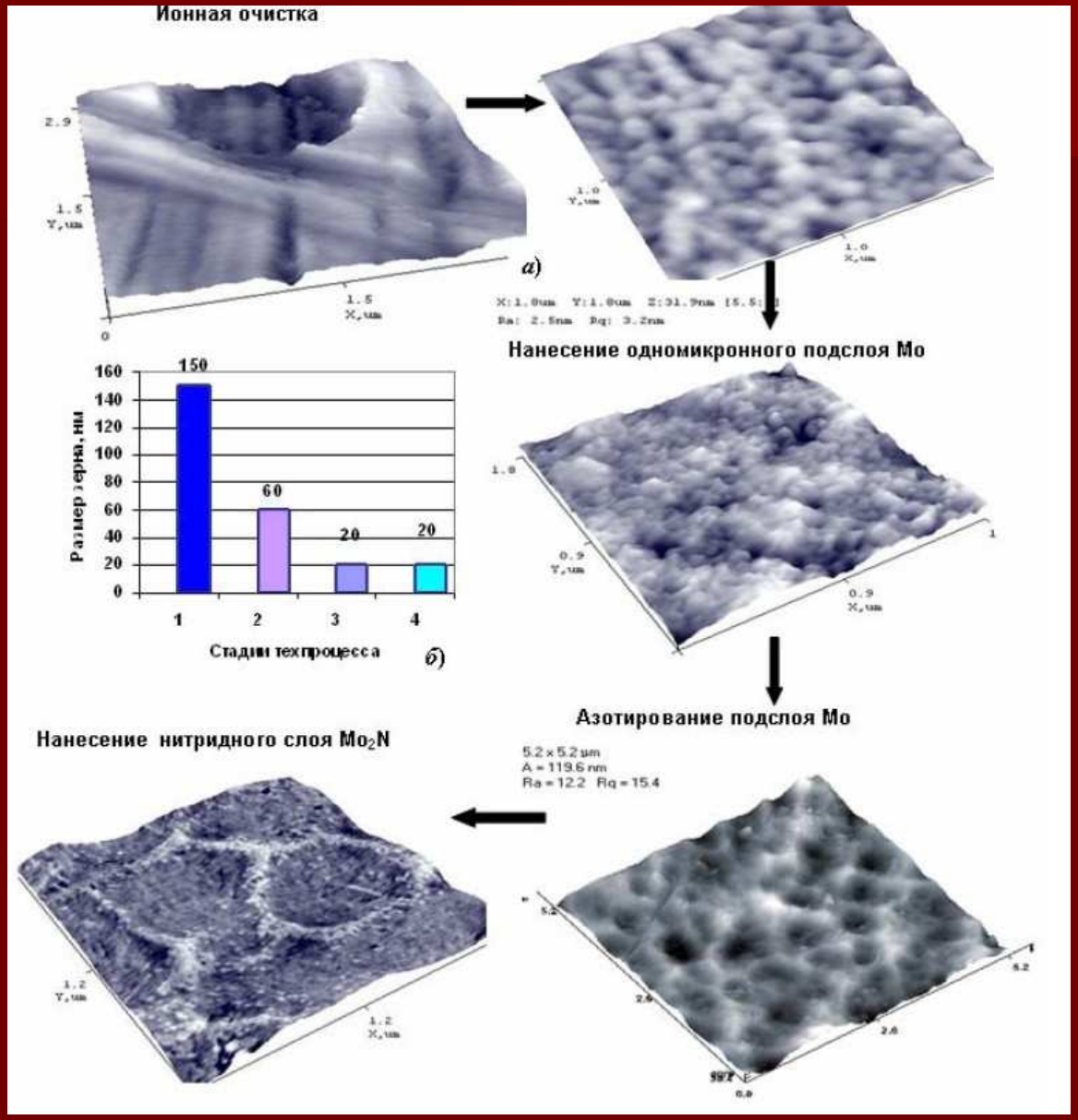


Кривая зависимости межатомной силы, определяющая режимы работы АСМ, от расстояния Между острием и поверхностью



Кантилевер с зондом при различных увеличениях

СМ структуры слоев, образующихся при формировании комбинированных нанокристаллических покрытий на основе Mo



1-бомбарди-ровка ионами Mo^+; 2 – нанесение одномикронного подслоя Mo; 3 – азотирование подслоя Mo; 4 – нанесение нитридного слоя Mo_2N

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ПРИЦИЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКМЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ И ТОНКИХ ПЛЕНОК

Нанотвердомер

Машина трения

Высокотемпературная машина трения

Скратч-тестер

Атомно-силовой микроскоп

Оптический профилометр

Механический профилометр

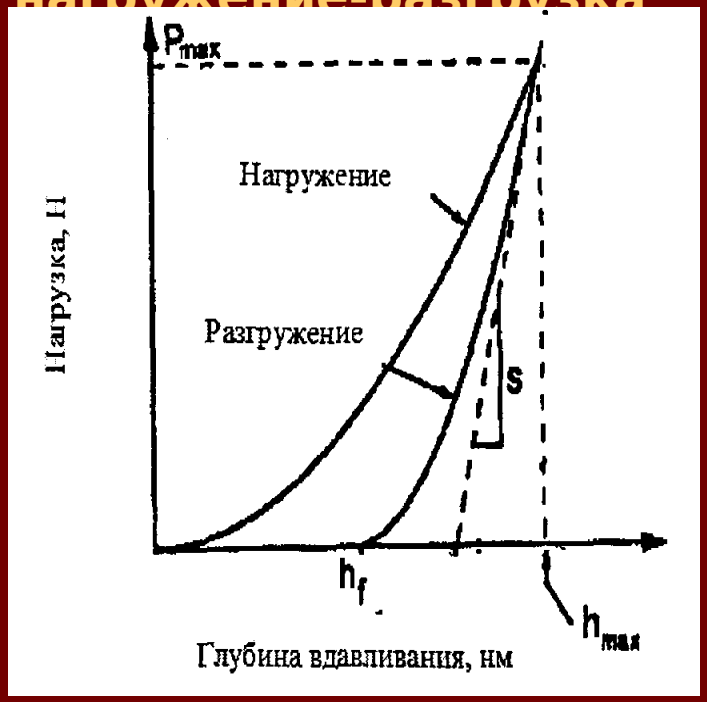
Установка для проведения коррозионно-электрохимических испытаний

Высокотемпературная вакуумная печь

Машина для испытания на прочность

Нанотвердомер

Прибор предназначен для измерения твердости H, модуля упругости E и упругого восстановления W_e по методу наноиндентирования. Испытания соответствуют стандарту ISO/CD 14577-4. В процессе измерений снимается кривая нагружение-разгрузка



$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S}$$

H и E рассчитываются

$$H = \frac{P_{max}}{A}, \quad E_{eff} = \frac{1}{\beta}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{S}{\sqrt{A}}$$

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i},$$

β= 1.034 для пирамиды Берковича; *A* – площадь проекции отпечатка, определяемая из глубины максимального проникновения индентора *h max.* Для алмазного индентора коэффициент Пуассона μ и модуль упругости *Ei*соответственно составляют 0.07 и 1141 GPa.

Величину упругого восстановления покрытий определяют:

$$W_e = \frac{(h_{max} - h_f)}{h_{max}}.$$

Машина трения

Трибологические испытания проводят на автоматизированной машине трения по схеме «шарик-диск» (модуль вращательного движения) или “шарик-пластина” (модуль возвратно-поступательного движения). Испытания можно проводить как на воздухе, так и в жидких средах. Эти испытания соответствуют международным стандартам ASTM G99-95, DIN50324 и ISO 2080

Технические характеристики

Схема испытания	«Стержень*- диск», «стержень*-пластина»
Диапазон нагрузок	От 1 до 10 Н
Модуль вращательного движения, схема «шарик- диск»	
Частота вращения	0.06 – 600 об/мин
Диаметр дискового образца	10 – 60 мм
Среда испытания	Воздух, жидкость
Модуль возвратно-поступательного движения, схема “шарик-пластина”	
Длина хода при линейном перемещении	60 мм
Скорость	До 100 мм/с
Частота	1.6 Гц при полном ходе до 10 Гц при огранич. ходе

Высокотемпературная машина

Технические характеристики

Модуль вращательного движения, схема «шарик- диск»	
Диапазон нагрузок	От 1 до 10 Н
Температурный диапазон	20 – 1000 °С
Частота вращения	0.06 – 600 об/мин
Диаметр дискового образца	26 – 60 мм
Среда испытания	Воздух

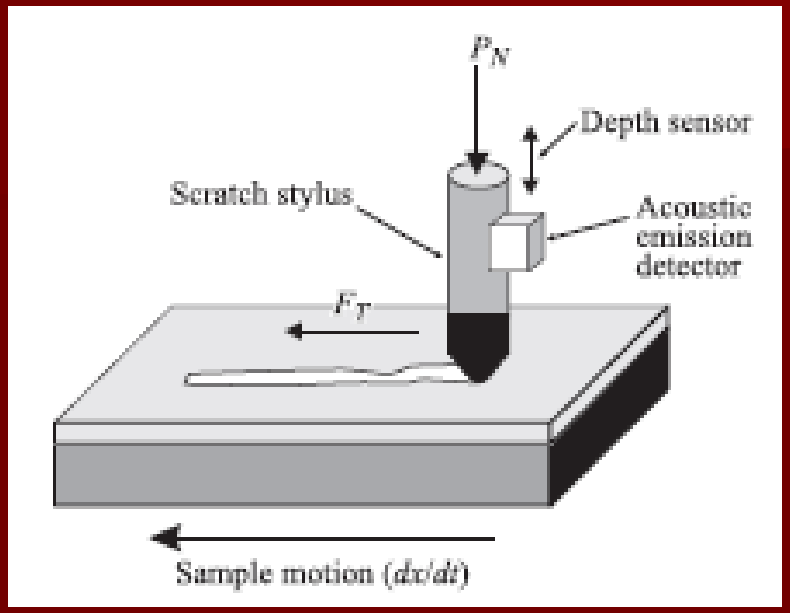
Высокотемпературный трибометр фирмы CSM Instruments с комплектом керамических (Al_2O_3, SiN, SiC), стальных (100Cr6, 440C,INOX), твердосплавных шариков различного радиуса позволяет изучать трение и износ при высоких температурах (до 1000°С), что особенно важно для новых функциональных материалов, предназначенных для

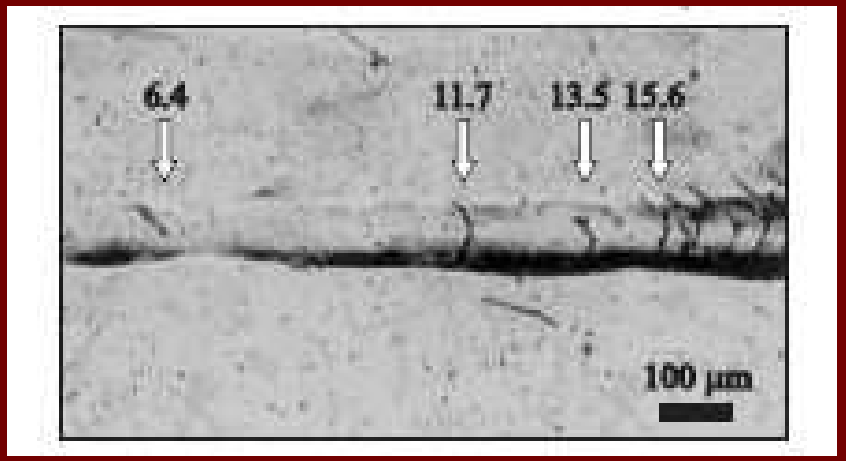
Скратч-тестер

Одним из наиболее надежных способов определения адгезии покрытия к подложке является царапанье поверхности алмазным индентором типа Роквелла при непрерывно нарастающей нагрузке (рисунок справа). В процессе испытаний осуществляется регистрация различных физических параметров в зависимости от приложенной нагрузки и длины царапины. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксируется после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению одного из пяти параметров: акустическая эмиссия, сила трения, коэффициент трения, глубина проникновения индентора и остаточная глубина царапины.

Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки. Данная методика соответствует международному стандарту ISO DIS 20502.

Скратч-тестер (Scratch Tester REVETEST, CSM Instruments, Switzerland)





Технические характеристики

Диапазон нормальной силы	От 0.5 до 200 Н
Разрешение по нагрузке	3 мН
Максимальная сила трения	200 Н
Разрешение по силе трения	3 мН
Максимальная длина царапины	70 мм
Скорость царапания	От 0.4 до 600 мм/мин
Максимальная глубина	1мм
Разрешение по глубине	1.5 нм
Платформа XY	70 мм x 20 мм
Разрешение XY	0.25 мкм
Увеличение видеомикроскопа	200x, 800x
Камера видеомикроскопа	Color 768 x 582

Метод скрайбирования

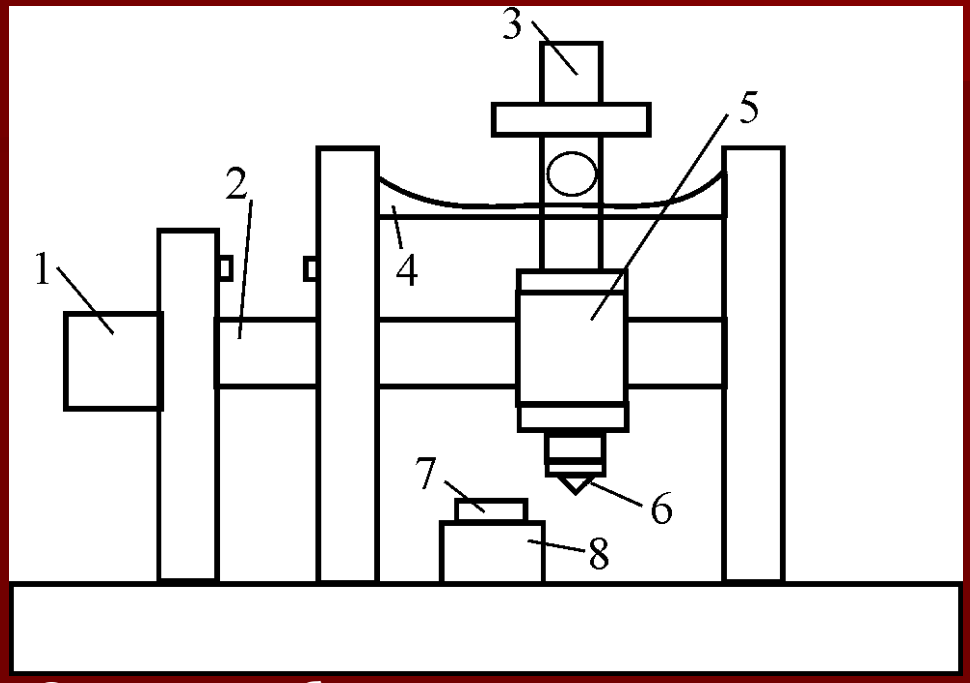
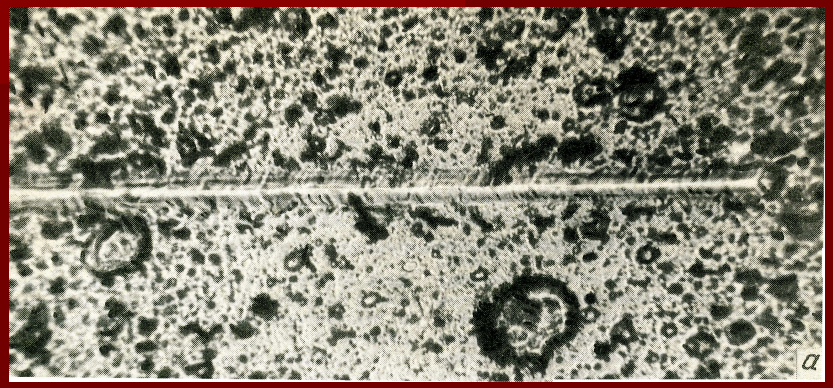
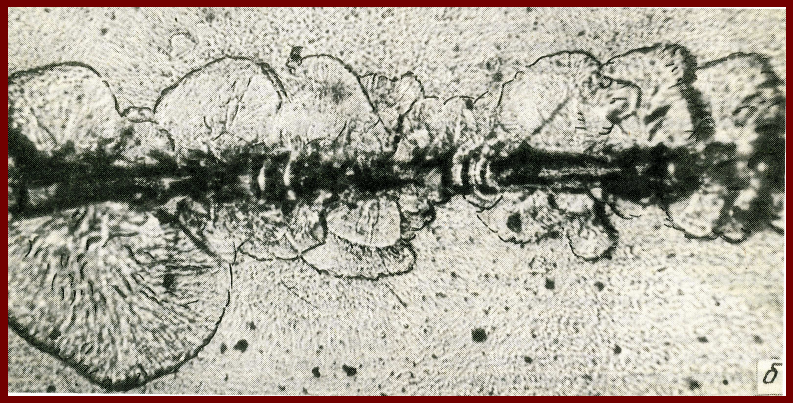


Схема прибора для определения адгезионной прочности покрытия: 1 – электродвигатель; 2 – винт; 3 – шток; 4 – планка копирная ; 5 – опора штока; 6 – алмазный индентор; 7 – образец; 8 – предметный столик

Микрофотография царапины на поверхности покрытия TiN





Высокотемпературная вакуумная печь

Технические характеристики

Максимальная температура - 1600°С

Размеры рабочего пространства, мм не менее:
Диаметр 150
Высота 150

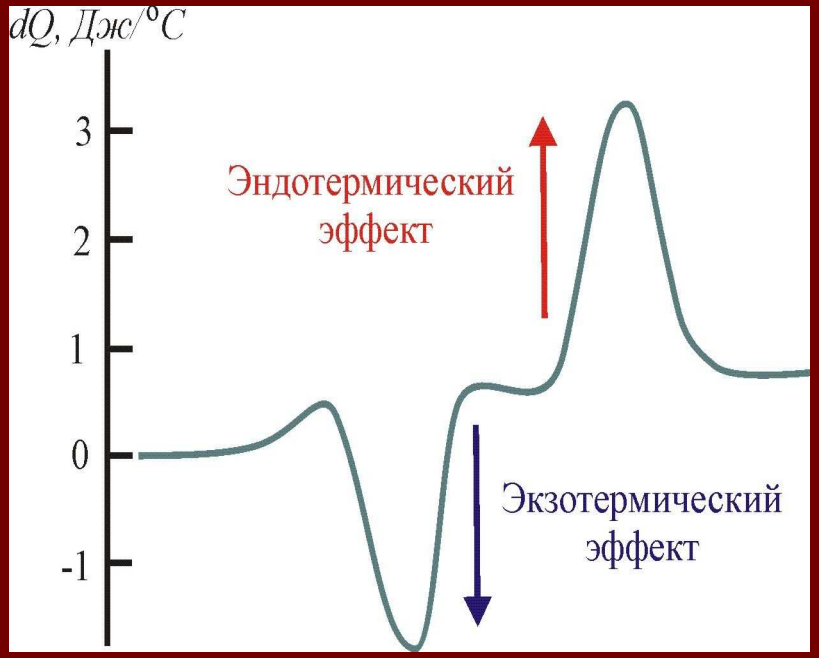
Предельное остаточное давление в вакуумной камере без садки при температуре 1600°С,
не менее: $5x10^{-6}$ мм рт.ст.

Натекание (без учета дегазации в пустой, холодной печи), не хуже 1 микрон.рт.ст/с

Равномерность температурного поля при 1000 °С, не хуже ±10 °С

Максимальная масса садки 10 кг

Изучение тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов является задачей термохимии – одного из разделов химической термодинамики. Основным экспериментальным методом в термохимии, с помощью которого измеряются тепловые эффекты, является калориметрия. Калориметрия – это совокупность методов и средств для измерения температур и теплоты фазовых превращений, теплоты химических реакций и определения чистоты веществ.



Кривая ДСК с экзотермическим и эндотермическим тепловыми эффектами

Технические характеристики DSC Pyris-1

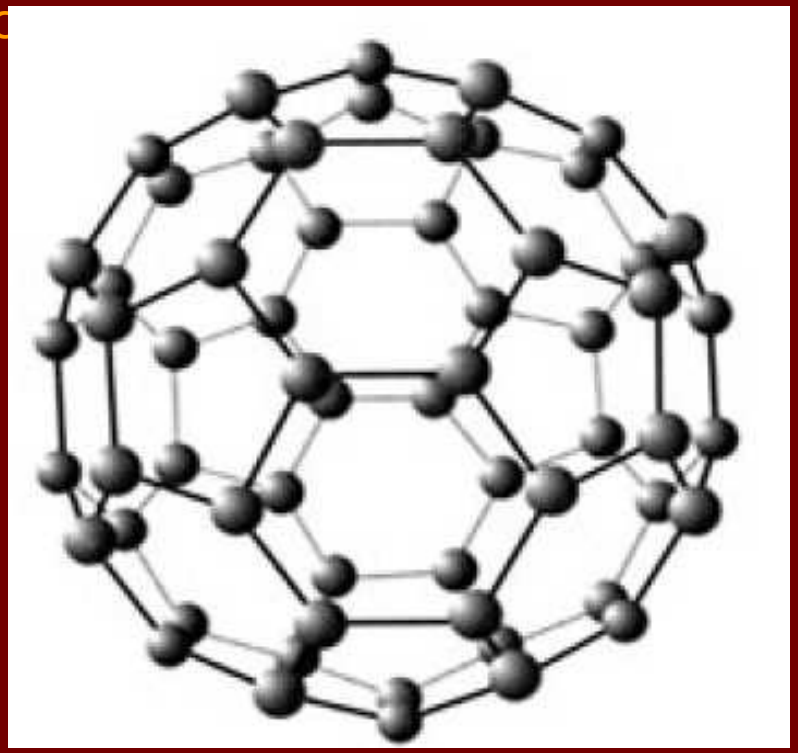
Температурный интервал	от -443 K до 1003 K
Точность измерения температуры	± 0,1 K
Воспроизводимость	± 0,01 K
Чувствительность	0.2 мкВт, точность < ±1 %,
Скорость сканирования	0.01°/мин – 500°/мин
Скорость охлаждения	от 998 K до 373 K – за 4 мин; от 473 K до -23 K – за 2 мин

ВОПРОСЫ

1.Перечислите основные методы получения наноматериалов.
2. Каковы особенности получения нанопорошков
3. Что такое компактирование?
4. Способы получения беспористых нанокристаллических материалов.
5. Недостатки метода интенсивных пластических деформаций для получения нанокри-сталлических материалов.
6. Какие методы положены в основу тонкопленочной технологии получения наноструктурированных пленок, покрытий.
7. В чем отличия метода магнетронного распыления от метода вакуумно-дугового осаждение.
8. Охарактеризует основные механизмы роста пленок
9. Чем обесловлен предел разрешения электронного микроскопа?
10. Какими методами можно изучать микроструктуру поверхности твердых тел?
11. В чем отличие методов СТМ и АСМ?
12. Какие существуют методы определения химического состава поверхности?
13. Какие факторы определяют ширину рентгеновских пиков.
14. Какие характеристики наноматериалов можно изучать с помощью метода наноиндентирования?
15. Приведите график зависимости нагрузки от глубины вдавливания. Что он характеризует?

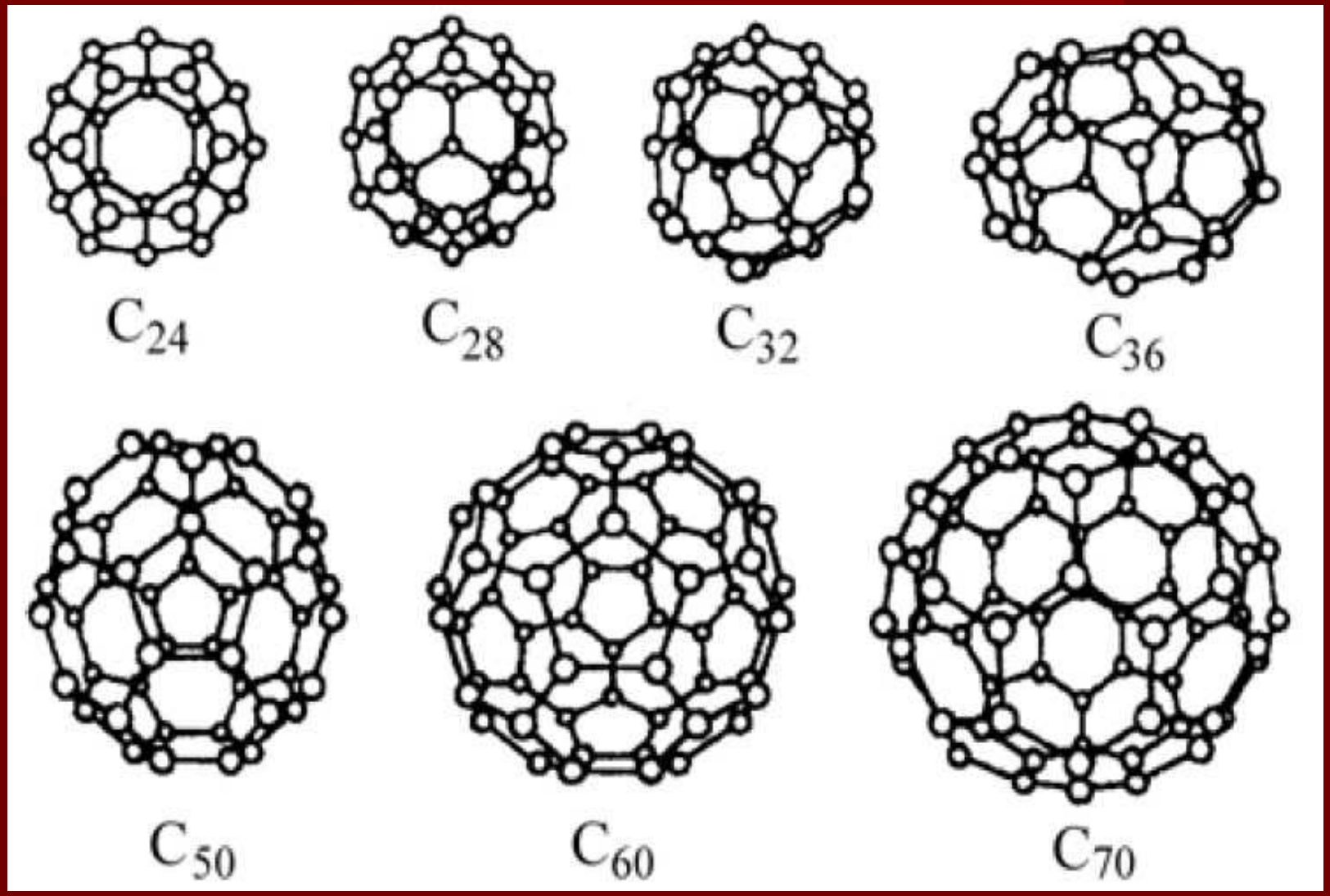
ФУЛЛЕРЕНЫ, ФУЛЛЕРИТЫ, НАНОТРУБКИ

В 70-х гг. при попытке астрофизиков объяснить природу спектров излучения межзвездной пыли Х.У. Крото предположил, что их источникам являются макромолекулы углерода C_{60}, имеющие форму усеченного икосаэдра В 1985 г. группой физиков–экспериментаторов, возглавляемой Крото, молекулы C_{60} были надежно зарегистрированы с помощью масс–спектрографа в саже (Нобелевская премия по химии 1996 г.). В настоящее время под фуллеренами понимаются углеродные молекулярные кластеры с четным, более 20, количеством атомов углерода, образующих три с



Фуллерен С60. Расстояние между атомами углерода составляет 0,14 нм.

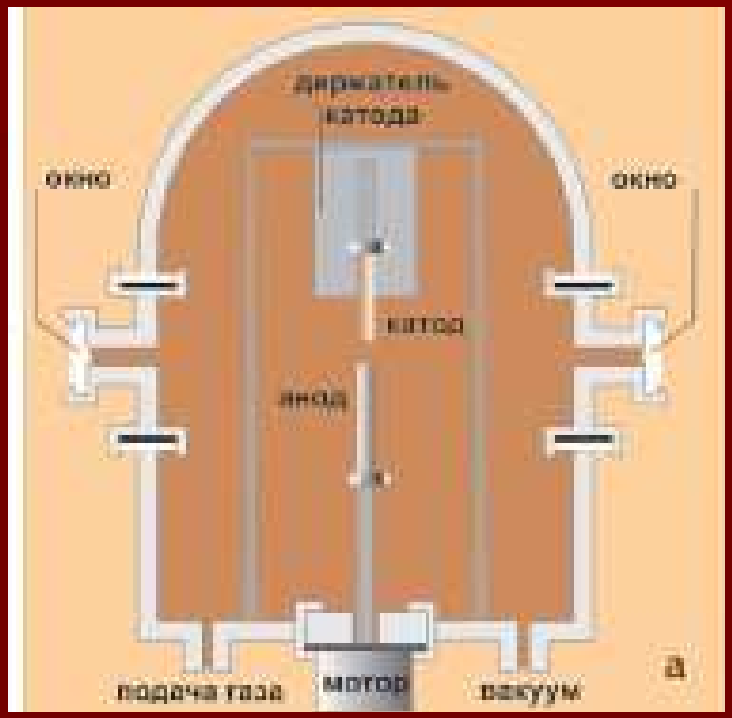
Примеры фуллеренов.

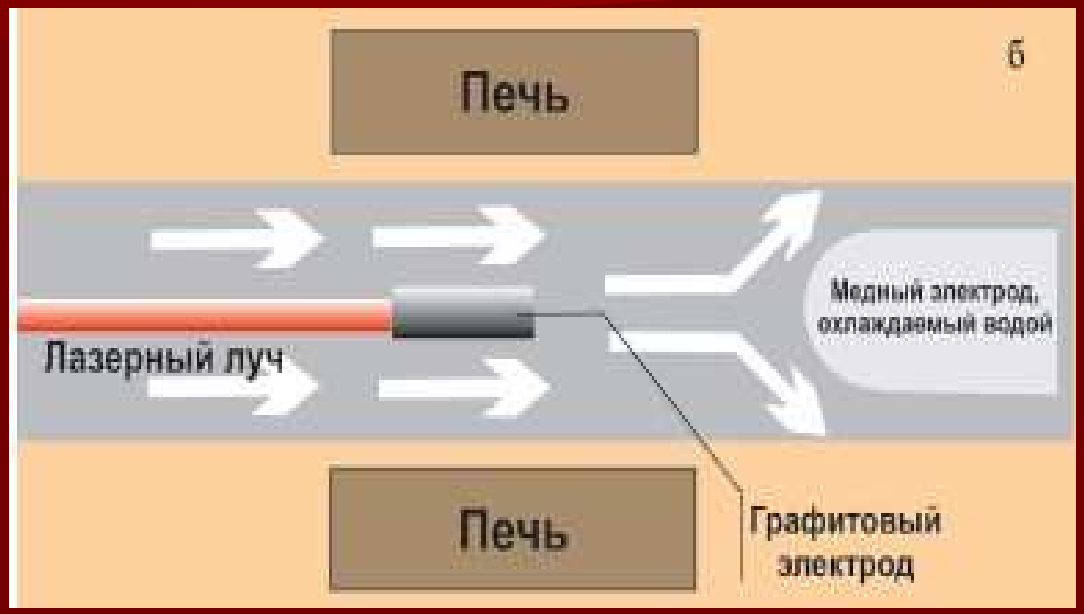


испарение в вакууме углерода с получением перегретого (до 10^4 K) углеродного пара. Затем перегретый пар интенсивно охлаждают в струе инертного газа (например, гелия). В результате происходит осаждение порошка, в котором присутствует значительное количество кластеров (молекул) двух групп – малого размера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

Существует несколько методов получения фуллереннов: термическое испарение , дуговой метод и т.д.

Высокотемпературные методы выращивания УНТ

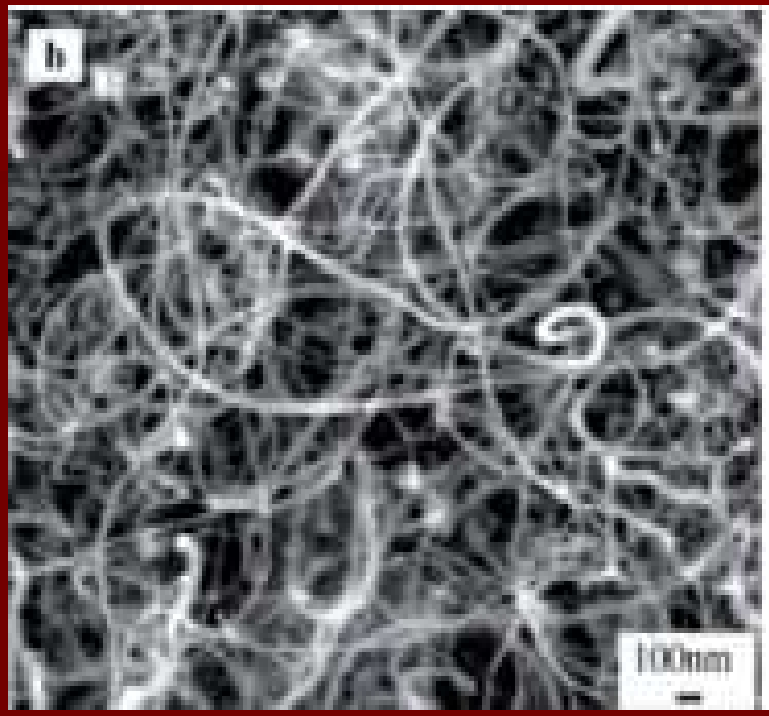


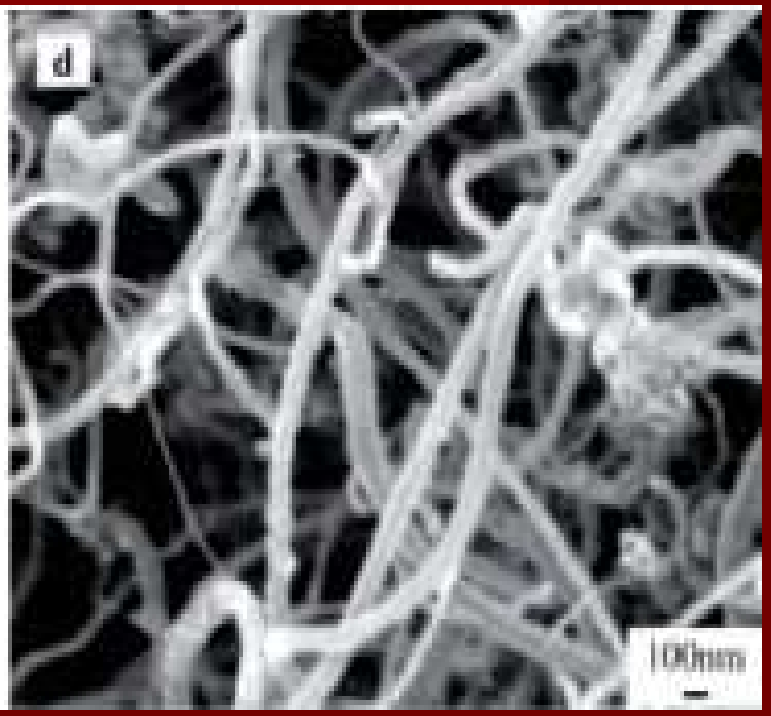


в дуговом разряде

лазерным испарениям

Получение УНТ различных размеров при разных температурах





750 °C

900 °C

Один электрод – плоский диск, второй – заточенный стержень диаметром 6 мм, слегка прижимаемый к первому электроду с помощью пружины. Собирающая поверхность – медный водоохлаждаемый цилиндр диаметром 8 см, длиной 15 см. Буферный газ – гелий под давлением 100 Торр. Через электроды пропускается переменный ток f = 60 Гц, I = 100÷200 А, U = 10÷20 В.

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

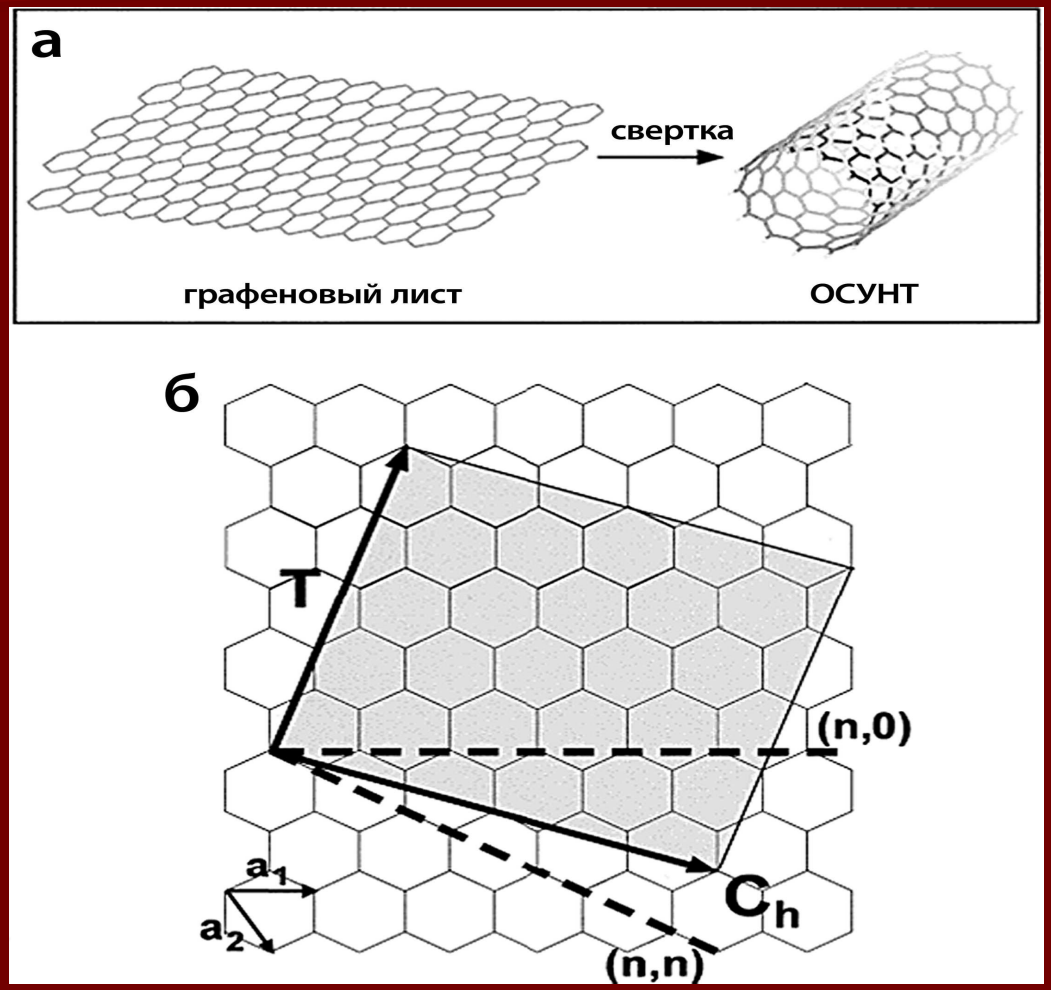
Преимущественно С60 получается при обоих остро отточенных электродах I = 100÷180 А, U = 5 ÷ 8 В, P_{He} = 180 Торр, но при этом содержание фуллерена ниже ~ 50 мгр/час.

Впервые нанотрубки были обнаружены в 1991 японским ученым Иджимой, в процессе изучения поверхности углеродных электродов, используемых в электрическом дуговом разрядном аппарате, который применялся для создания фуллеренов. Это были многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) из нескольких десятков концентрических цилиндров, помещенных вокруг общего центрального отверстия с межслойным расстоянием близким к такому же расстоянию в графите (0,34 нм). Их внутренний диаметр изменяется от 0,4 нм до нескольких нм, а внешний диаметр обычно варьирует от 2 нм до 20÷30 нм в зависимости от числа слоев.

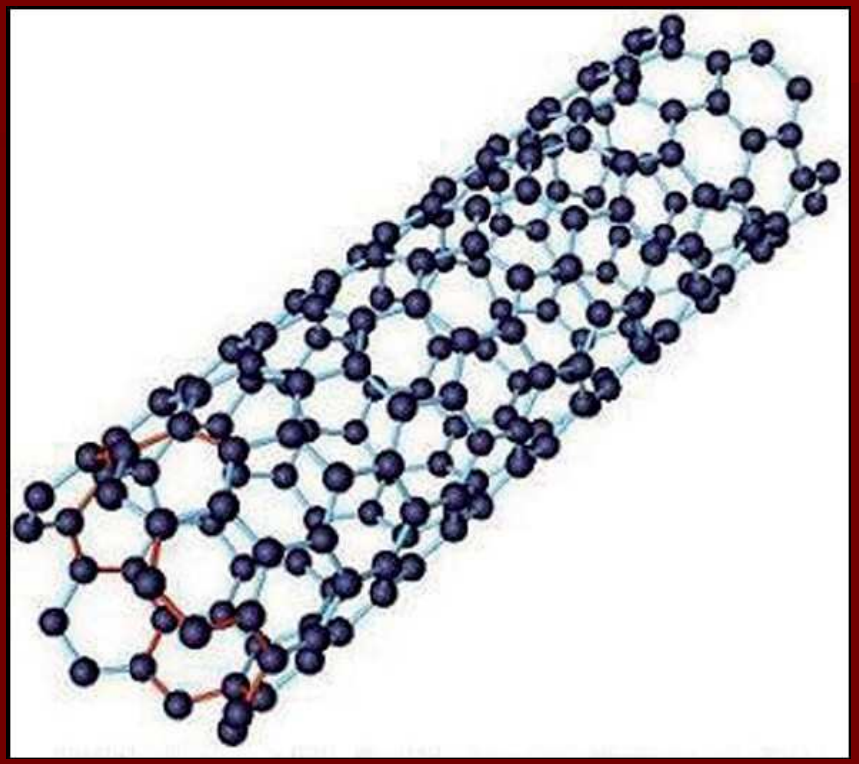
Нанотрубка представляет собой длинный цилиндр, Полученный при свептывании гексагональной сетки графенового листа беэ шва. Взаимная орентация гексагональной сетки графенового листа и продольной оси нанотрубки определяет важную структурную характеристику – хиральность.

Хиральность характеризуется двумя целыми числами (m,n), которые указывают расположение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником в начале координат.

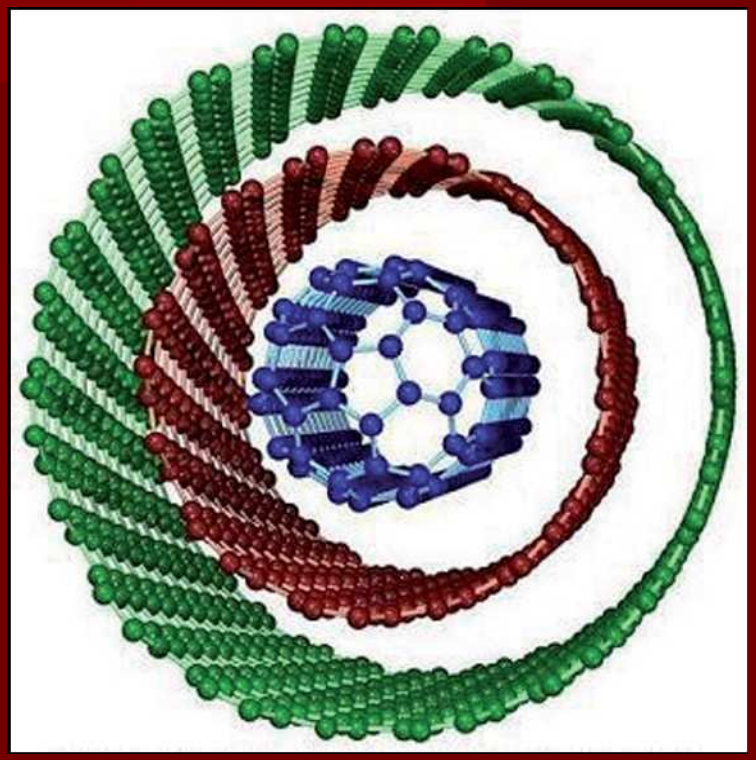
Одностенная УНТ: а – схема получения путем свертывания части бесконечного графенового листа (слоя) в трубку;
б – схематическое представление двумерного графенового листа



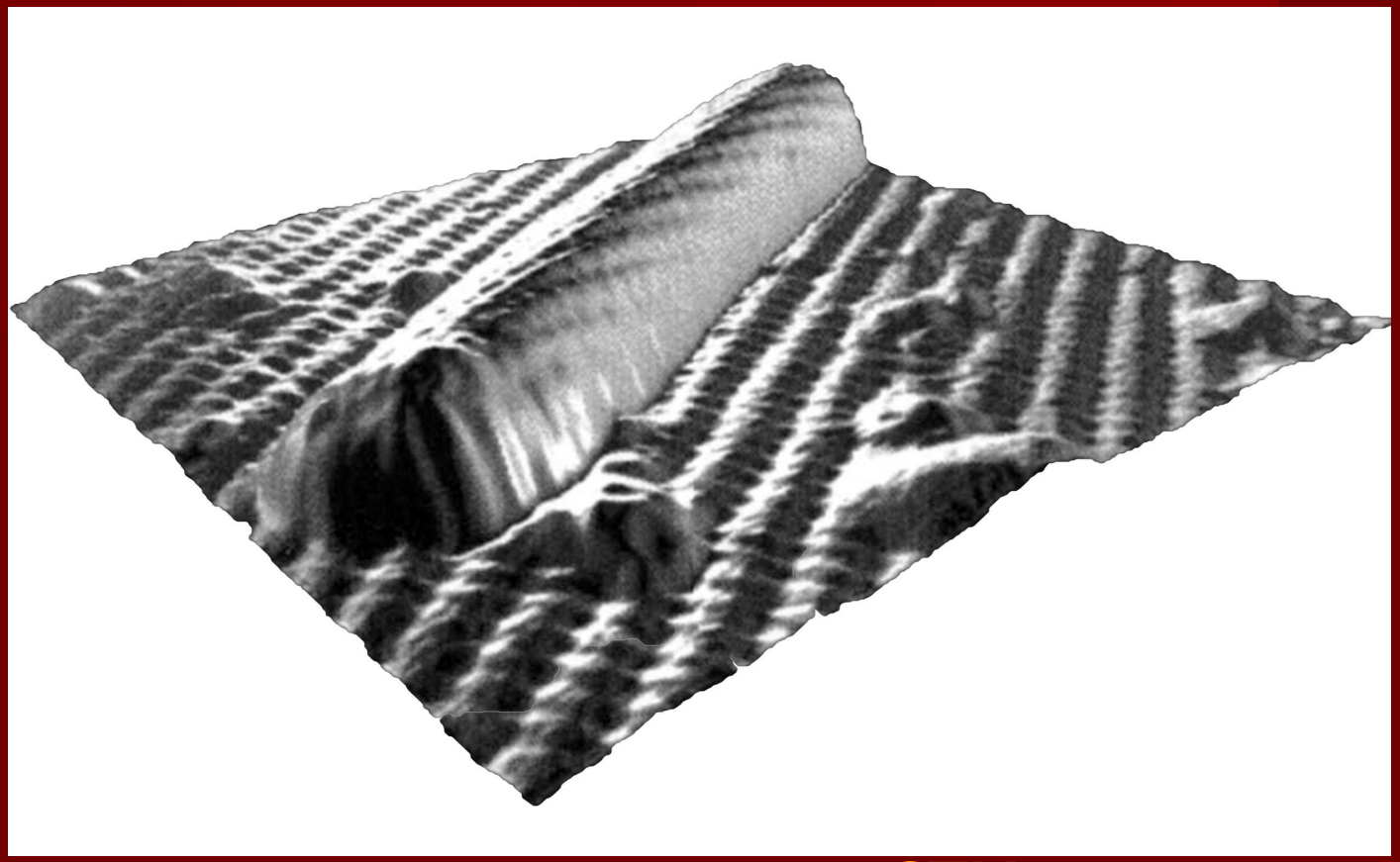
Углеродные нанотрубки



Одностенная

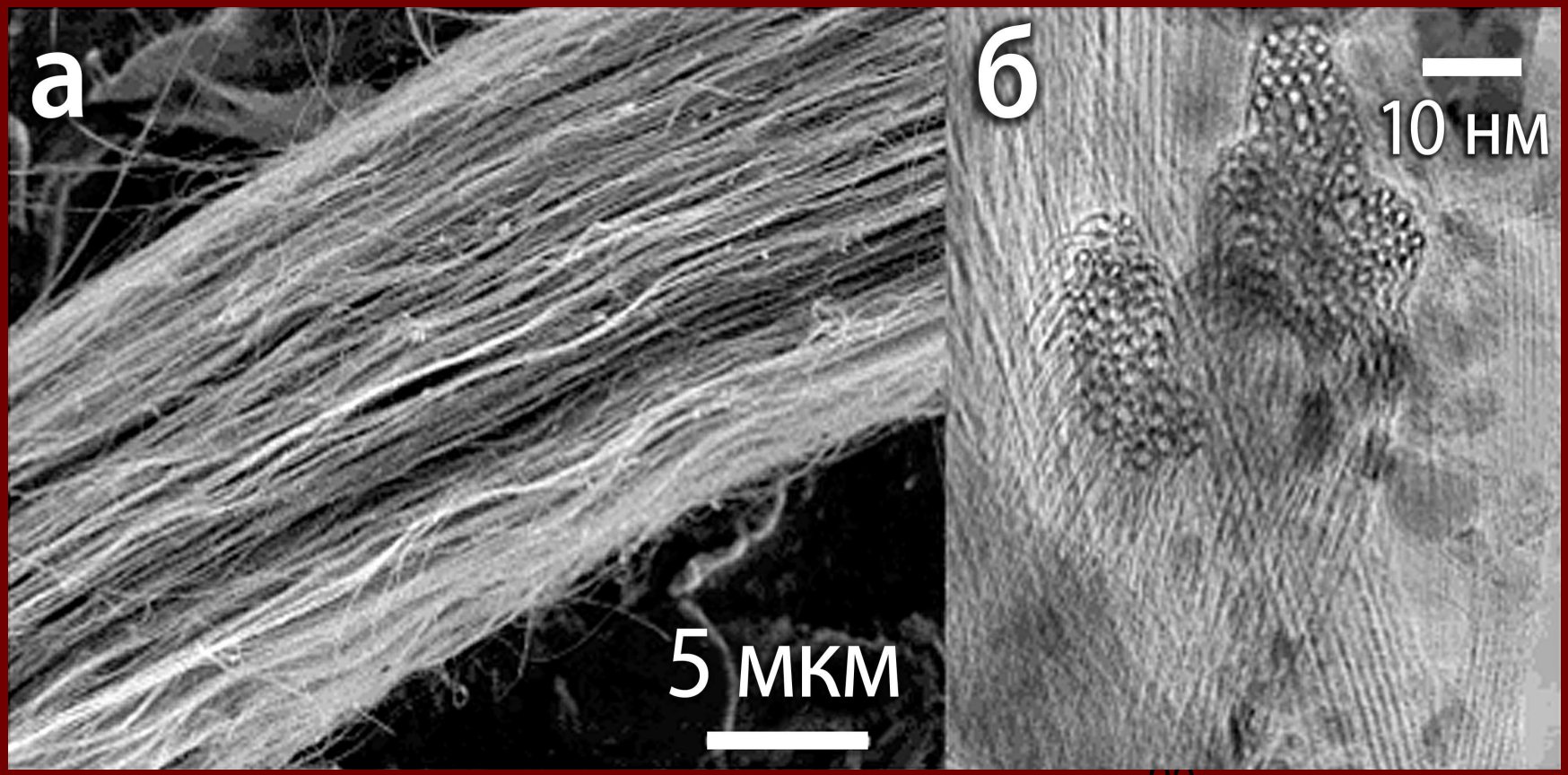


Многостенная



Трехмерное представление СТМ-топограммы размером 10×10 нм2, изображающей одностенную углеродную нанотрубку, физиосорбированную на поверхность Si(100), предварительно приготовленную в условиях высокого вакуума

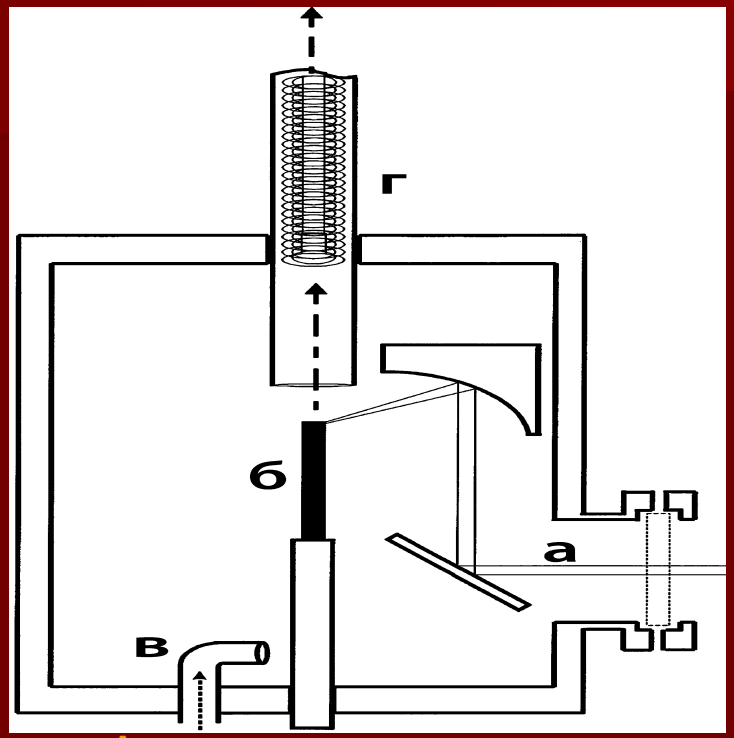
Изображения типичной веревки из одностенных углеродных нанотрубок: а – СЭМ-изображение веревки, состоящей из тысяч связок нанотрубок (D = 1,1 – 1,2 нм); диаметр веревки составляет около 15 мкм; б – ПЭМ-изображение высокого разрешения сечения связок ОСУНТ, иллюстрирующее их двухмерную треугольную решетку



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

В процессе испарения и перемещения углеродных образований в среде плазмы дугового разряда, нанотрубки, формируются ввиде прута, которые растут со скоростью приблизительно 1 мкм/мин. на поверхности катода. Оптимальными экспериментальными условиями для роста нанотрубки являются: приблизительно 20 В - напряжение между электродами, плотность тока - 150 А/см2, давление гелия в камере 500 Торр при постоянном межэлектродном промежутке приблизительно в 1 мм. В общем, диаметр анода должен быть меньшим, чем катода и оба электрода должны эффективно охлаждаться водой. Температура в межэлектродной области близка к 3500° С.

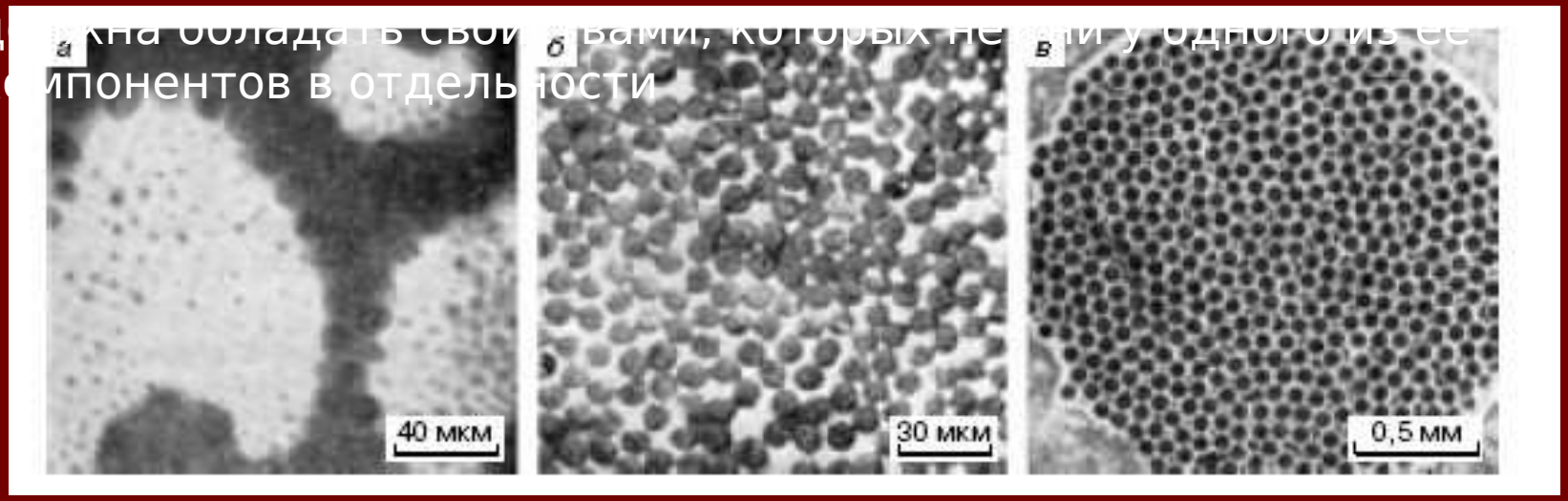
Эффективным способом производства одностенных нанотрубок основано на использовании техники лазерного испарения



Лазерный пучок А вводится в камеру и фокусируется системой зеркал на графит-металлическую композитную мишень (Б). Инертный газ подается через отверстие (В). Продукты собираются на системе медных проволок внутри кварцевой трубы (Г), состыкованной с фильтром и откачивающим газы устройством.

Композиционные материалы

Современное определение КМ предполагает выполнение следующих условий.
1- Композиция должна представлять собой сочетание хотя бы двух разнородных
Материалов с четкой границей раздела между фазами. 2 – Компоненты композиции образуют ее своим объемным сочетанием. 3 – Композиция должна обладать свойствами, которых нет ни у одного из ее компонентов в отдельности



Микроструктура различных композиционных материалов (сечение поперек армирующих элементов)
а- бамбук; б- стекпластик; в- композит из меди, армированной вольфрамовой
проволкой

КМ можно разделить на три основных класса, отличающихся микроструктурой:

дисперсно-упрочненные, упрочненные частицами и армированные волокном.

Все эти материалы представляют собой матрицу из какого-либо вещества или сплава, в которой распределена вторая фаза – обычно более жесткая , чем матрица, которая служит для улучшения того или иного свойства

Для дисперсно-упрочненных композиций характерной является микроструктура, когда в матрице равномерно распределены мельчайшие частицы размером от 0,01 до 0,1 мкм в количестве от 1 до 15 об. %.

В композициях, упрочненных частицами, размер последних превышает 1 мкм, а содержание 20- 25 об. %.

Для структуры армированно-упрочненных композитов характерны значительная анизодиаметричность армирующих волокон – их диаметр колеблется от долей микрона до непрерывных волокон практически неограниченной длины при содержанииот несколько процетов до 70-80 об. %.

В последние время появился еще один класс **КМ**- так называемые **нанокомпозит**ы, структура которых характеризуется включением

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для ПКМ — серьезная и важная проблемой является разработка полимерных матриц, поскольку многие свойства ПКМ определяются матрицей.

Требования к полимерным матрицам

Свойства пластика	Свойства полимерной матрицы
Теплостойкость	Высокая температура размягчения (стеклования)
Водо-, атмосферостойкость	Низкое водопоглощение, слабое изменение свойств при влагопоглощении
Прочность при растяжении вдоль волокон	Оптимальная прочность, высокая вязкость разрушения
Прочность при сжатии вдоль волокон	Высокая прочность и жесткость, высокая вязкость разрушения, оптимальная адгезия
Трансверсальная прочность, сдвиг	Хорошая адгезия, высокая прочность, большие удлинения
Ударная вязкость	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия
Технологичность	Низкая вязкость связующего, повышенная жизнеспособность, нетоксичность, пониженная температура отверждения (переработки)

Требования к матрицам можно разделить на три группы. При модификации, изменении условий, химической структуры, степени химической сшивки и прочего, стремясь улучшить и улучшая свойства одной группы, мы автоматически ухудшаем другие. К одной группе можно отнести прочность, жесткость, теплостойкость полимерной матрицы, к другой — пластичность, вязкость разрушения, трещиностойкость, ударную вязкость; к третьей— перерабатываемость, технологичность связующего.

Полимерные связующие делятся на два основных класса: **термореактивные** и **термопластичные**. **Первые** обычно представляют собой сравнительно низковязкие жидкости (при температуре переработки), которые после пропитки армирующего материала (волокон, нитей, лент, тканей) за счет химических реакций превращаются в неплавкую твердую полимерную матрицу. Этот химический процесс называется отверждением. **Вторая** группа — линейные полимеры, которые могут при повышении температуры многократно переходить в жидкое расплавленное состояние.

Достоинства термореактивного класса.

1.Хорошие технологические свойства: низкая вязкость связующего, хорошая смачиваемость и пропитываемость армирующего материала, сравнительно низкие температуры отверждения.

2. Хорошая адгезия к большинству волокон.

3. Повышенная теплостойкость.

4. Стойкость в различных средах: химическая, водо-и атмосферостойкость, низкая проницаемость для жидкостей и газов.

5. Свойства можно регулировать в широком диапазоне путем варьирования компонентов, добавления модификаторов, катализаторов и изменения условий отверждения.

1. Хрупкость, низкие вязкость разрушения и ударная прочность (усугубляются для высокотеплостойких матриц).
2. Невозможность вторичной переработки.
3. Длительное время отверждения из-за необходимости проведения экзотермической химической реакции в мягком режиме (без значительных перегревов).
4. Ограниченное время жизни препрега.
5. Значительная химическая усадка в большинстве случаев

В последние время широкое применение получили термопластичные высокотеплостойкие полимеры в качестве матриц ПКМ. Для термопластов характерно сочетание высокой прочности и теплостойкости (речь идет о суперконструкционных пластиках: полиэфирсульфон, полиэфиримид, полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон, и так далее с высокой ударной прочностью, трещиностойкостью. Такое же сочетание свойственно металлическим матрицам, хотя природа высокой пластичности в металлах и термопластах различна.

Эти свойства термопластов определяют повышенную ударную прочность композитов на их основе, стойкость к распространению трещин как при статических, так и при циклических усталостных и динамических нагрузках,
повышенные постударные характеристики и прочие.
Отметим и другие достоинства термопластов:
— возможность вторичной переработки;
— облегчение ремонта изделий;
— более эффективные интенсивные методы переработки, формование деталей менее энергоемко, возможно формование более крупных, сложной конфигурации деталей, более высокая производительность;
— практически бесконечная жизнеспособность препрегов — время между его изготовлением и переработкой в изделие;
— пониженные горючесть, дымовыделение при горении, токсичность продуктов горения, высокая стойкость к излучению.

Свойства армирующих волокон

Свойства различных армирующих волокон

Материал волокна	Прочность, ГПа	Модуль упру-гости, ГПа	Плотность, г/см^3	Диаметр, мкм
Сталь	2÷3	200	7,8	
Стекло	3,5÷4,6	72÷110	2,5÷2,9	3÷25, 80
Ароматический полиамид	3,8÷5,5	120÷185	1,43÷1,47	10÷12
Полибензтиазол	3,0÷3,3	335	1,5	
Полиэтилен	2÷3,5 (7)	50÷125 (200)	<1	30÷35
Углеродное высокопрочное	3,6÷7,2	300	1,8	5÷10
Углеродное высокомодульное	2,5÷3,25	500÷800	1,8÷2,2	5÷10
Оксид алюминия	2,2÷2,4	385÷420	3,95	10÷25
Карбид кремния	3,1÷4,0	410÷450	2,7÷3,4	100÷140
Бор	3,45	400	2,6	100÷200

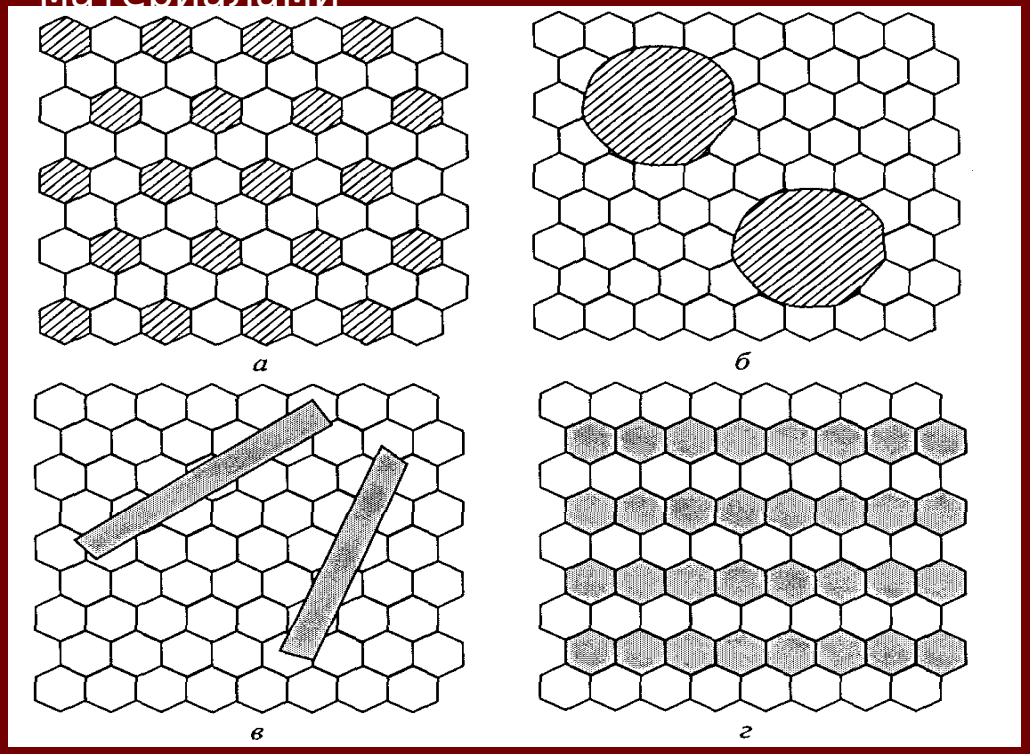
Боропластики обладают рекордной прочностью при сжатии и применяются в военной аэрокосмической технике для изготовления деталей, работающих в сложном напряженном состоянии, из них делают небольшие глубоководные аппараты. Широкие возможности для оптимизации свойств армированных пластиков и их цены открываются при комбинировании различных волокон в одном материа-ле. Так, добавление к органическим полимерным волокнам борных или стеклянных позволяет повысить прочность композита при сжатии,.

ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ

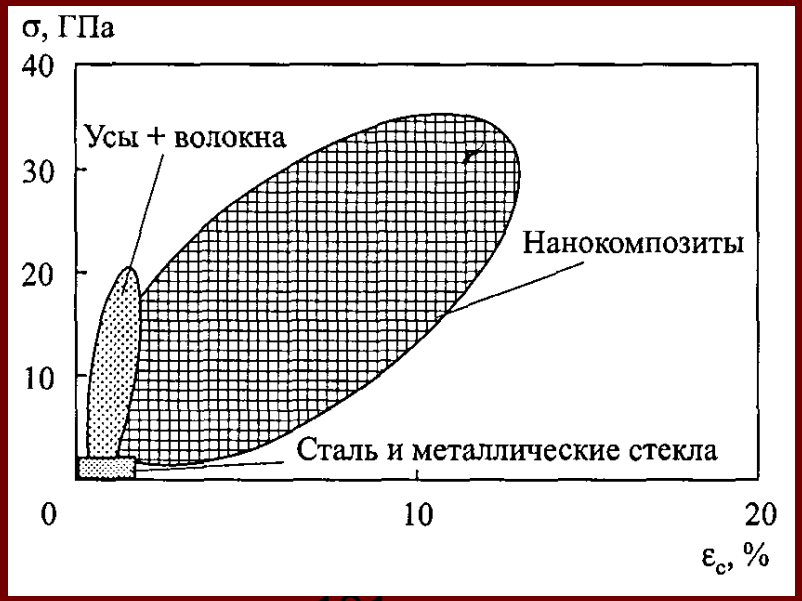
При разработке композиционного материала нельзя забывать и о третьем обязательном компоненте материала — границе фаз между волокном и матрицей. Очень часто это наиболее слабое место материала, и именно здесь начинается разрушение как при механи-
ческих нагрузках, так и при других воздействиях, например, под влиянием внешней атмосферы, воды и прочих. Поэтому во многих случаях проводят специальную обработку поверхности волокон. Углеродные волокна подвергают окислению, в результате чего на их поверхности образуются гидроксильные, оксидные и другие полярные группы, хорошо взаимодействующие с полимерной матрицей. Так же поступают и с по-
лиэтиленовыми волокнами, обрабатывая их в плазме. На стеклянные волокна наносят специальные химические вещества — специальные вещества, которые чаще всего вступают в химические реакции как с поверхностью волокна, так и со связующим при его отверждении, образуя, таким образом, химическую связь между волокном и матрицей.

НАНОКОМПОЗИТЫ

В последние время появился еще один класс **КМ**- так называемые **нанокомпозит**ы, структура которых характеризуется включением второй фазы с размерами в несколько нанометров, содержание которой достаточно невелико. Композиционные материалы, представляющие собой гетерогенные системы, содержащие, по крайней мере, одну фазу с размером структурного элемента менее 100 нм называются нанокомпозитными материалами

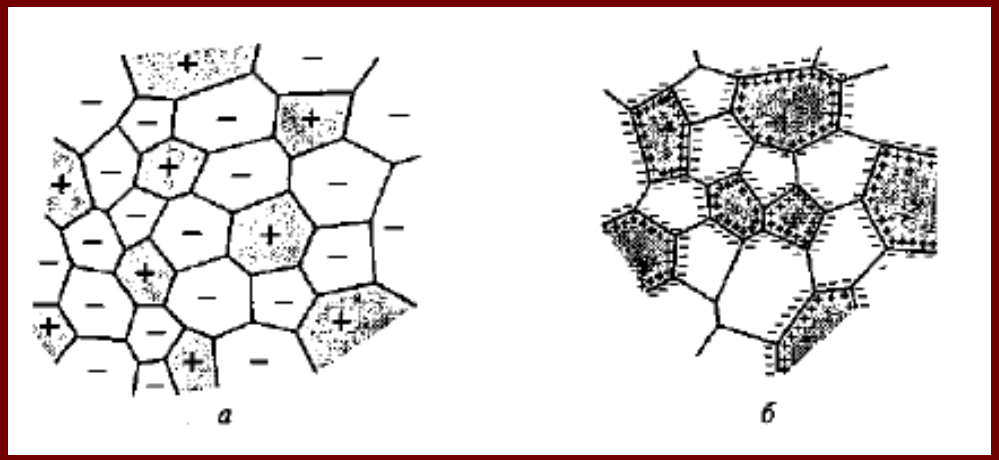


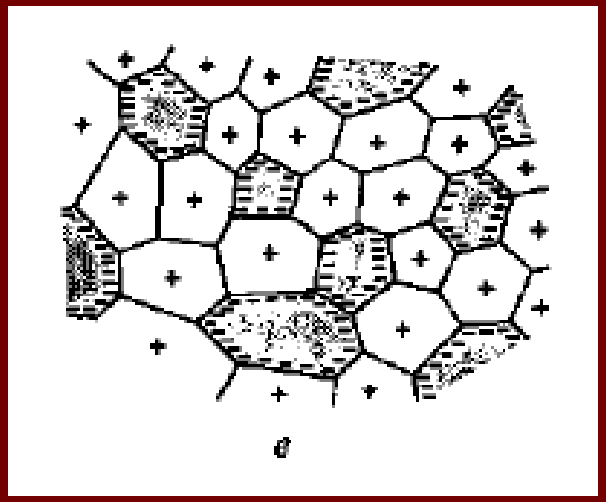
а – нано-нано;
б – нано-микро;
в – нано-наноусы; г – нано-нанослой



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

Структура наномпозитов, содержащих фазы различного заряда

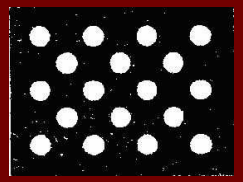
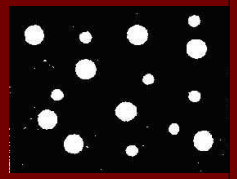




а- полупроводниковые дырочные (+) и электронные (-) кристаллы;
б – металлические кристаллы с различной энергией Ферми;
В – металлические (-) и полупроводниковые (+)

НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

Формально нанопористые материалы можно рассматривать как нанокомпозитные, в которых поры играют роль второй фазы, случайно или закономерно распределенной в матрице

Нанопористые материалы	Упорядоченные	Неупорядоченные
С несквозными полостями		
Со сквозными полостями		

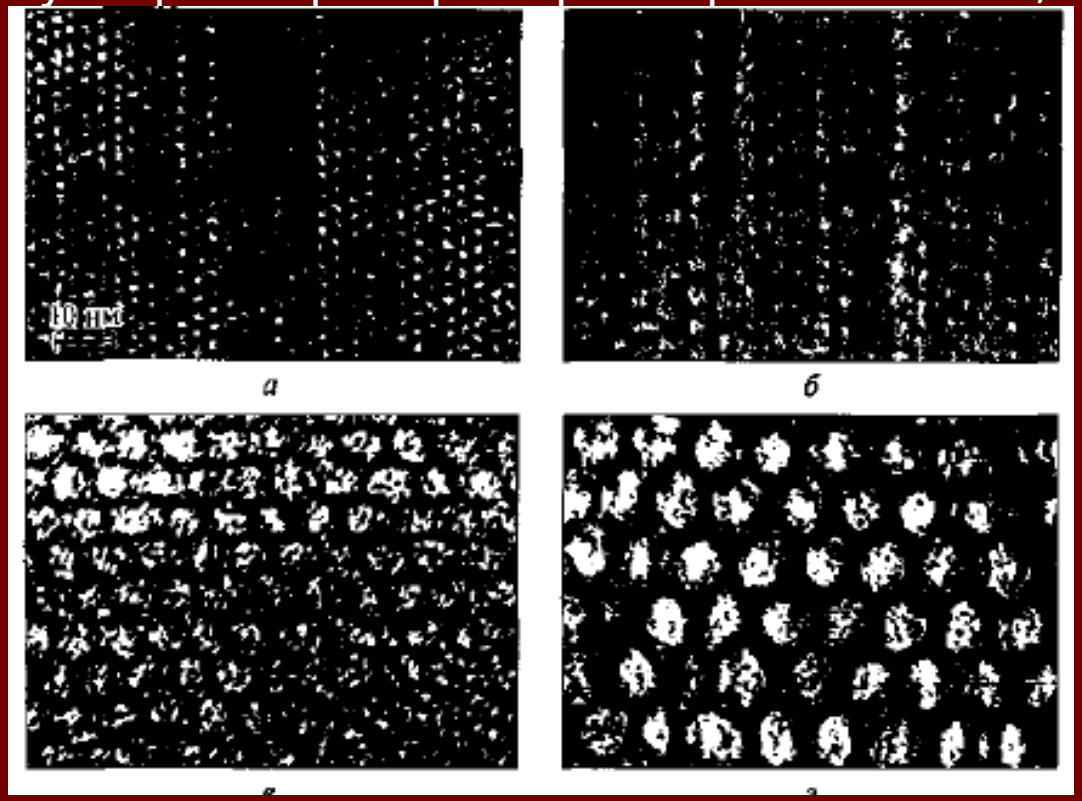
Численной характеристикой пористых веществ является пористость ρ:

$\rho = (V_{пор}/V)\times 100\%$

$V_{пор}$ – обьем пор; V- обьем материала.

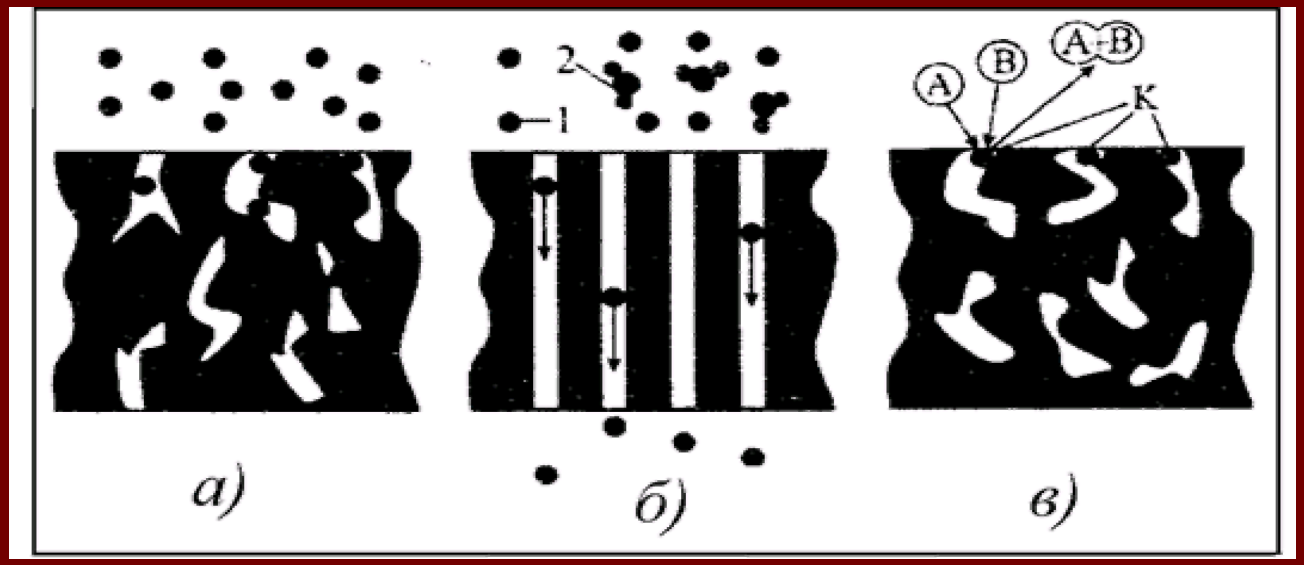
В методическом аспекте пористые материалы делятся на 3 класса: микропористые (характерный размер пор $R < 2$ нм, мезопористые

($2 < R << 50$ нм) и макропористые ($R > 50$ нм)). Среди микропор выделяют супермикропорыс размером в диапазоне 0,7 – 2 нм и ультрамикропоры с размером < 0.6 – 0,7 нм



Электронные фотографии материала МСМ-41 с порами d: а) 2 нм; б)-4 нм; в)- 6,5 нм; г)- 10 нм

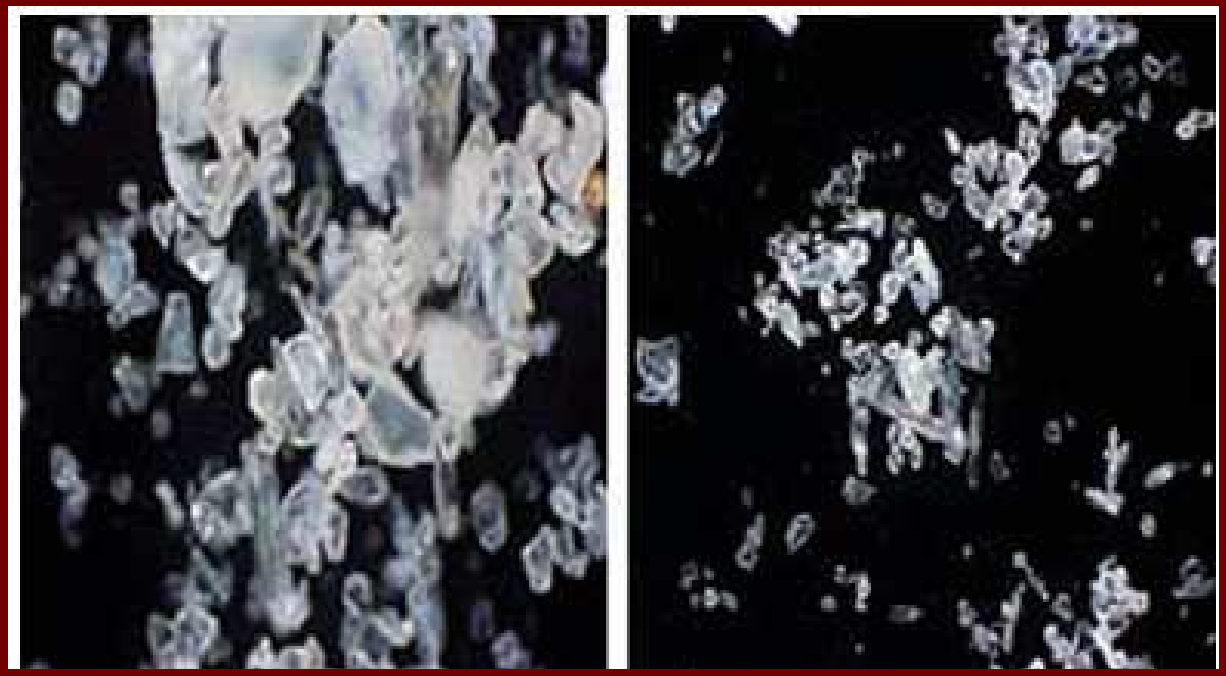
Важной характеристикой пористых тел, также, является проницаемость для газовых и жидких сред. При наноскопических поперечных размерах пор она может стать различной для молекул разных форм и размеров, т.е. нанопористые материалы могут использоваться в селективных молекулярных ситах и фильтрах (*K* – наночастицы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



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

НАНОДИСПЕРСИИ

Нанодисперсии – системи состоящие из жидкой фазы с равномерно растворенными в ней частицами.



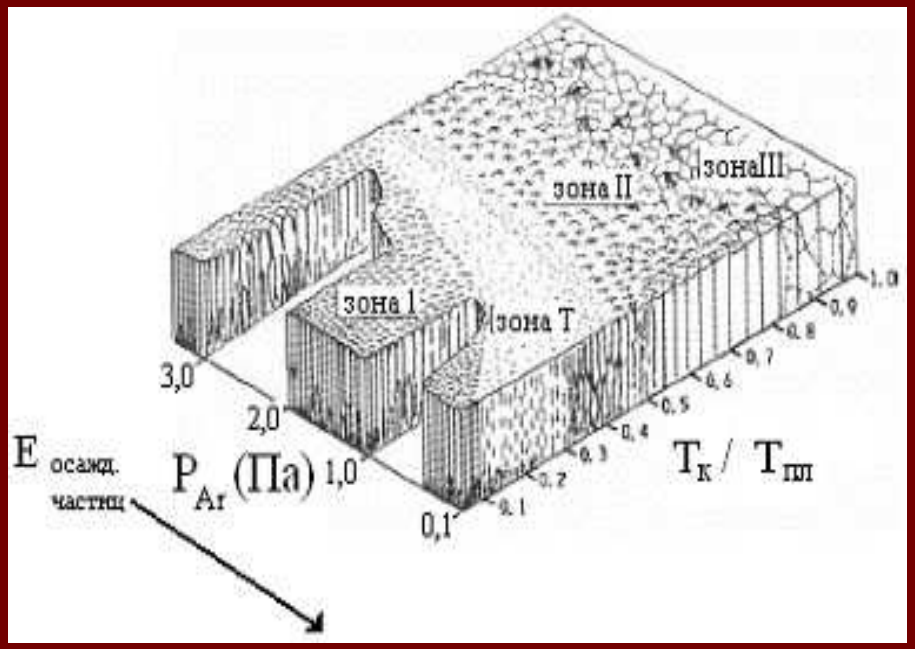
ВОПРОСЫ

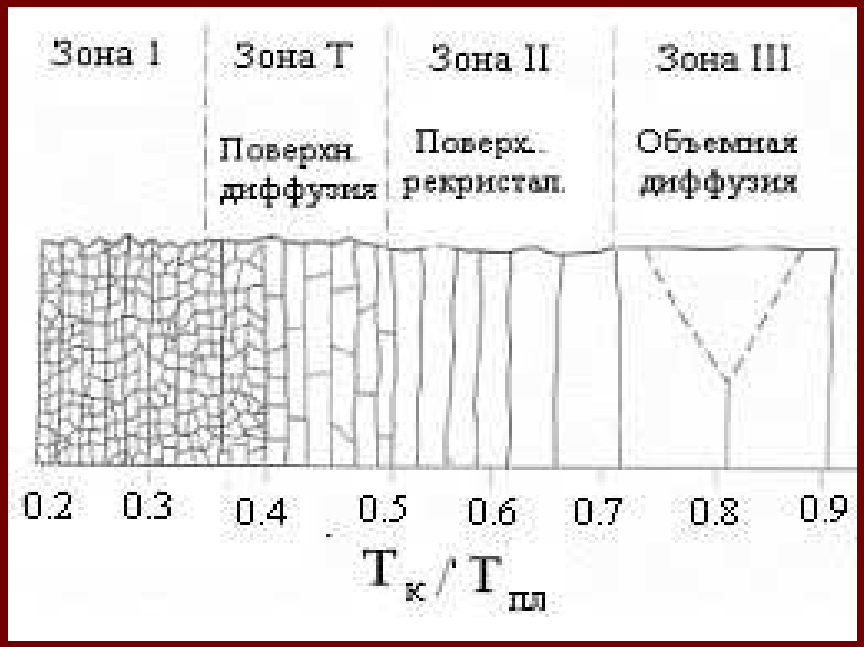
1. Перечислите типы нанопористых материалов.
2. Чем характеризуется пористость?
3. Определите современную ключевую проблему в создании нанопористых материалов.
4. Назовите и охарактеризуйте виды взаимодействия нанопористых материалов с окружающей средой.
5.Что такое фуллерен? Чем отличается молекулы C_{60} от C_{70}?
6. Каковы особенности фуллеренов?
7. Что такое фуллериты?
8. Охарактеризуйте структурные особенности одностеночных и многостеночных УНТ в сравнении с другими структурными состояниями углерода (алмаз, графит, фуллерены).
9. С помощью, каких методов можно получать фуллерены.
10. Каковы основные особенности выращивания УНТ методом дугового разряда.
11.Что такое нанокомпозиционный материал?
12. В чем заключается отличие металлического нанокомпозита от полимерного нанокомпозита?
13. Какие существуют типы накомпозитов?
14. Приведите примеры формирования металлополимерных нанокомпозитов.
15.Чем отличается нанодисперионный материал от нанокомпозитного материала?

Технологические параметры ионно-плазменных методов

Параметры			
	Магнетронное распыление	Осаждение с использованием анодного дугового разряда	Осаждение с использованием катодного дугового разряда
Принцып формирования потока частиц	Распыление	Электронный пучок	Термический дуговой разряд
Фазовые превращения	Твердое тело - пар	Твердое тело - пар	Твердое тело - пар
Геометрия мишени/катода	Гибкая	Ограниченная	Гибкая
Количество ионизированных атомов мишени (%)	1…5	5…40	50…100
Дополнительная ионизация	Позволяется	Не позволяется	Нет необходимости
Возможность химических реакций в процессе осаждения	Имеется	Имеется	Имеется

Схема распределения структурных зон ионно-плазменного конденсата в зависимости от $T_к$ и давления газа P_{Ar}





состоит из заостренных кверху колончатых зерен, разделенных порами или пустотами. Для описания этого типа структуры используется термин "пористо-колончатый". ". В рамках этой зоны была выделена особая область, связанная с образованием в покрытии микростолбчатой волокнистой структуры, названной Т-зоной («Transition-zone»).

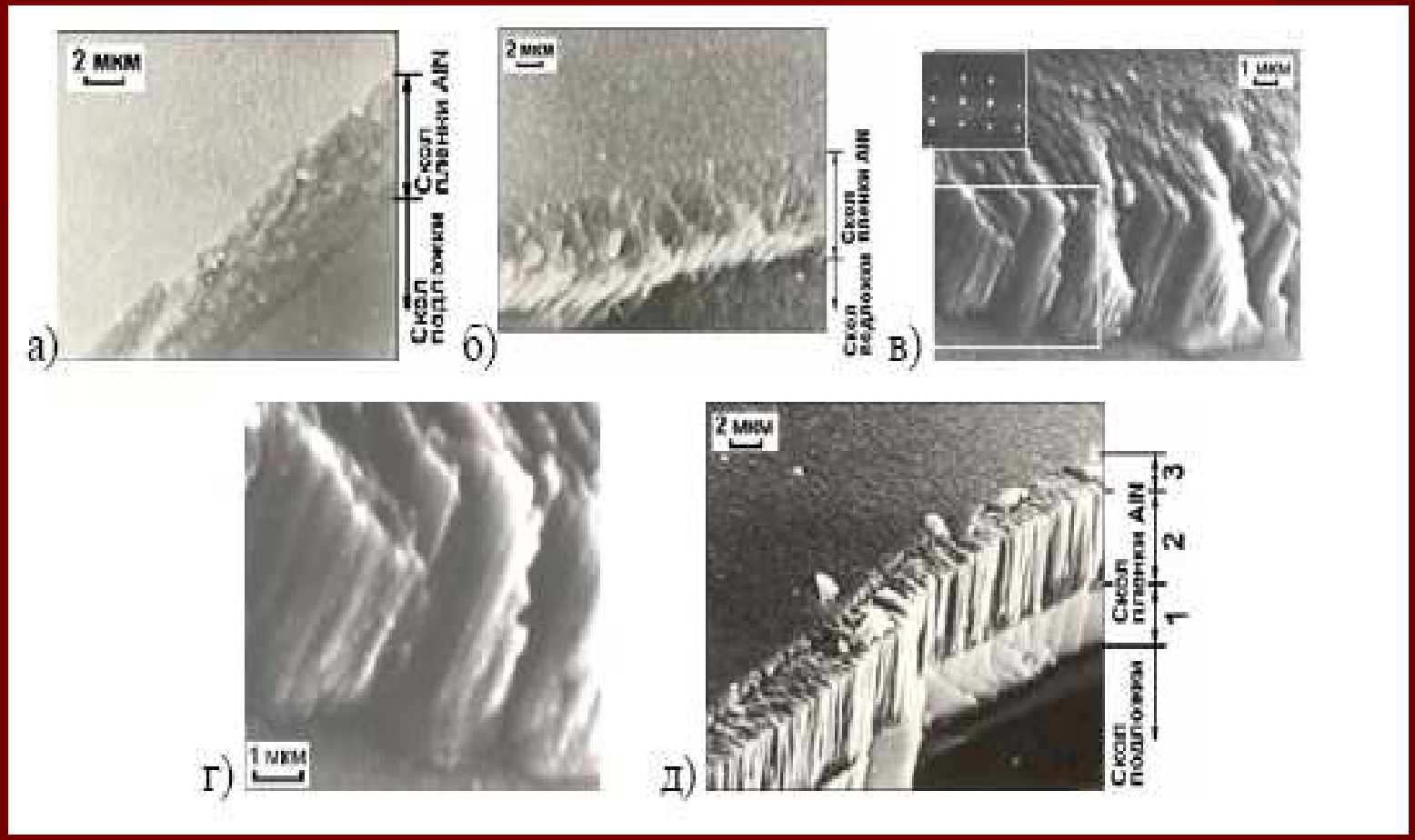
При более высоких температурах (зона 2) подвижность атомов повышена, что приводит к доминированию поверхностных диффузионных процессов. В этой зоне структура все еще имеет четкий колончатый вид, но между колонками нет пустот и структура описывается как "плотно-колончатая".

При еще более высоких температурах (зона 3) могут протекать процессы рекристаллизации и роста зерен в массиве материала и покрытия имеют плотную равноосную зеренную структуру. Таким образом, в области Тк < 0,3Тпл и парциальном давлении 0,1 < PAr < 3,0 Па формируются конденсаты с двумя типами структур – столбчатой и волокнистой.

параметров, которые оказывают влияние на формирования покрытий при этом параметры взаимно связаны.

Например, в магнетронном распылении этими параметрами являются ток разряда магнетрона I_d и напряжение U_d, смещение подложки U_s, плотность ионного тока подложки i_s, температура подложки T_s, расстояние от подложки до мишени d_s, скорость осаждения aD, скорость потока распыляемого газа ϕ, парциальное давление реактивного газа $P_{реак.}$, полное давление распыляемого газа $P = P_{реак.} + P_{Ar}$, а также скорость откачки вакуумной системы, основное давление в камере осаждения P_o, расположение входных отверстий распыляемых газов, взаимная ориентация мишени магнетрона и поверхности подложки (перпендикулярное или наклонное осаждение), неподвижные, вращающиеся или линейно движущиеся подложки, усиление плазмы дополнительным высокочастотным, сверхвысокочастотным разрядами, или повышение устойчивости плазмы посредством воздействия внешнего магнитного поля. Каждая комбинация этих параметров дает, однако, только одну дискретную структуру. Поэтому невозможно, изменяя один параметр процесса в этой комбинации, изменить непрерывно структуру осажденной пленки. Это есть главная причина, почему формирование пленки с заданной структурой, то есть, с заданными свойствами, является очень трудной и пока не решенной проблемой. Ключ к решению этой проблемы – это контроль энергии E осаждаемых ионов во время роста пленки

Строение пленок AlN, полученных ВЧ-магнетронным распылением при различных условиях



а-г) Строение поверхности и сколов пленок, сформированных на под-ложках из плавленого кварца. д) Переход пластинчатого строения (об-ласть 1) в волокнистое (область 2) и мелкозернистое с равноосными зернами (область 3).

Механизмы образования фаз с неметаллическими атомами попадающими в конденсат из реактивной или остаточной атмосферы при конденсации

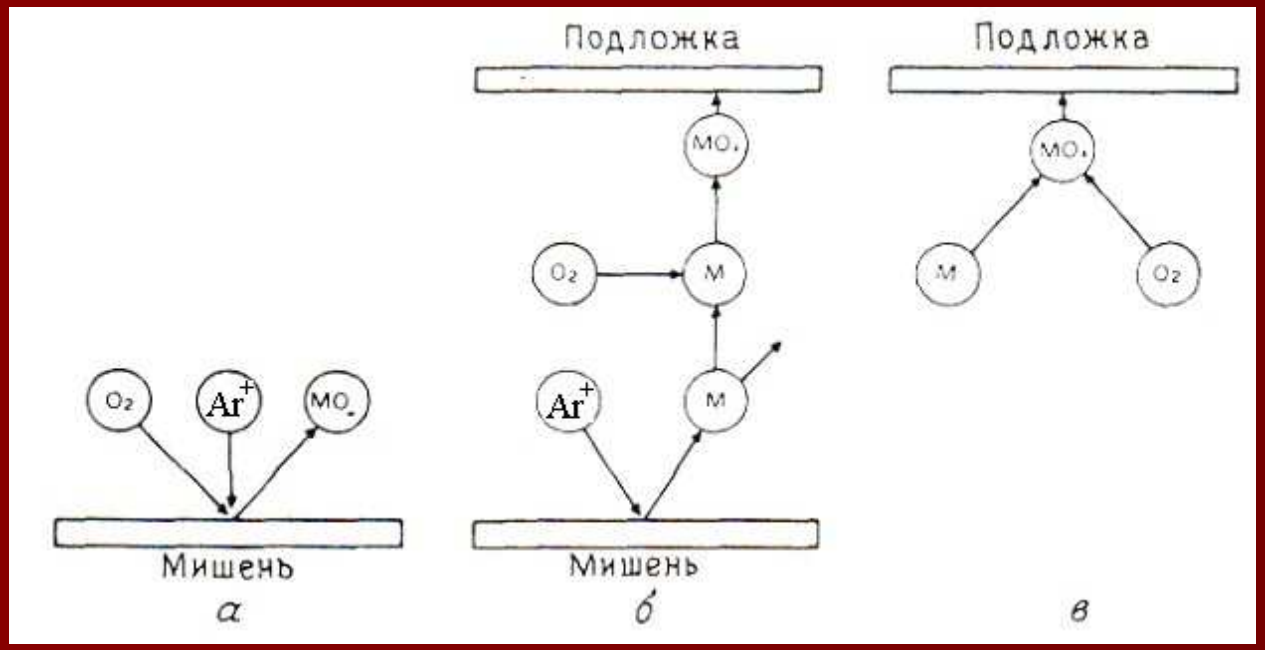
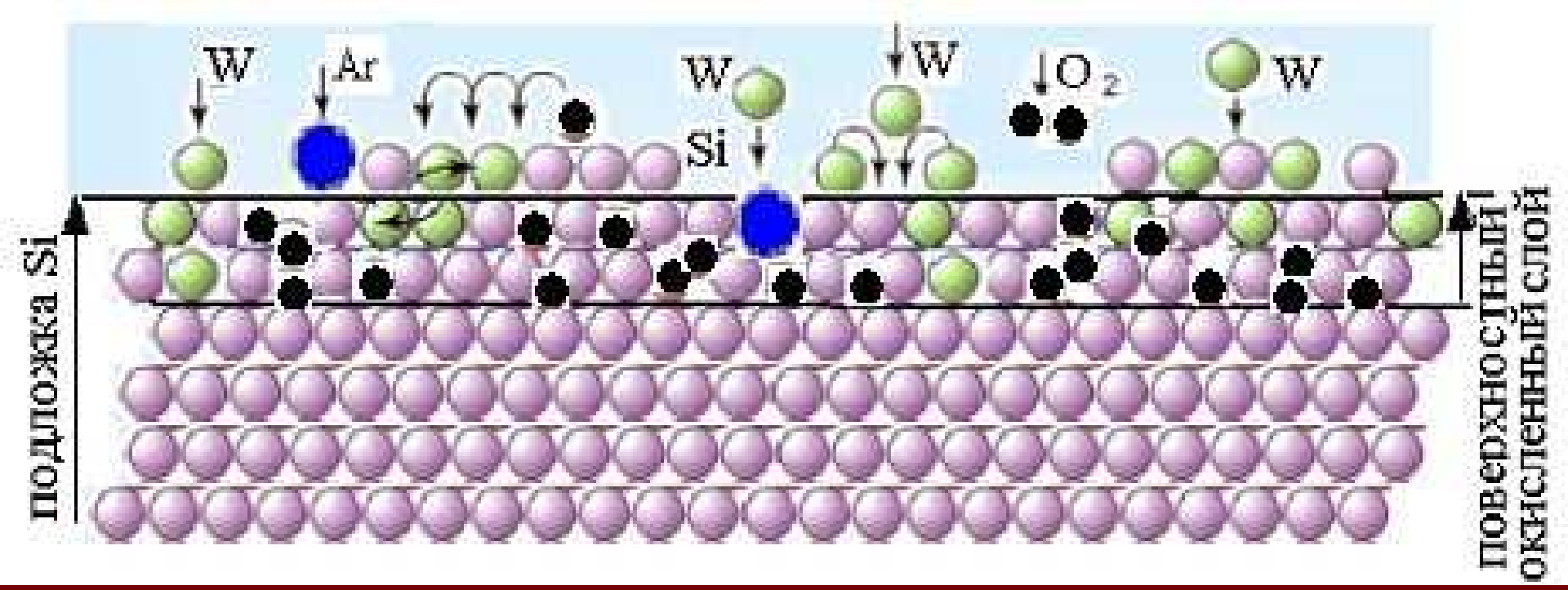


Схема механизмов протекания реакций при реактивном ионно-плазменном нанесении на примере образования окисла при распылении металлической мишени: (а) при осуществлении реакций на мишени, (б) в зазоре мишень — подложка в объеме плазмы, (в) на подложке.

Схема начальной стадии процесса осаждения вольфрамовых слоев на кремниевую подложку

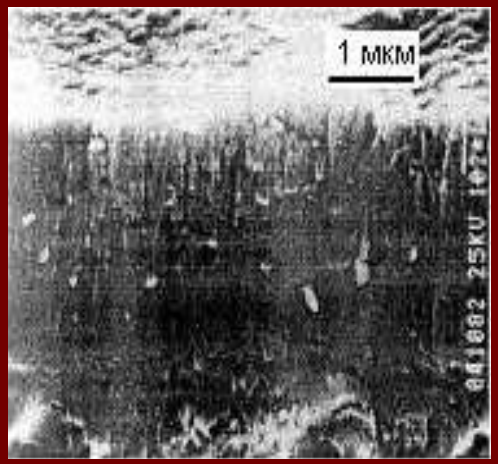


Модель развития структурного состояния поверхностных слоев ионно-плазменных конденсатов под действием термического фактора при осаждении с j = 10^{14}...10^{16} см$^{-2}$·с$^{-1}$

тип воздействия	термический фактор	структурное состояние конденсированного слоя
слабое	T< 300K	аморфноподобное (нанокластерное) состояние
среднее	300K < T< 550K	метастабильное "предплавильное" состояние, обусловленное наиболее простыми структурными преобразованиями
сильное	550K < T < 1000K	развитие текстуры
очень сильное	T> 1000K	формирование равновесных фаз

Снимки поперечного среза покрытий (Ti, Al)N, полученных при разных мощностях разряда магнетрона: *а* – 2,65 кВт; *б* – 3,65 кВт; *в* – 4,65 кВт

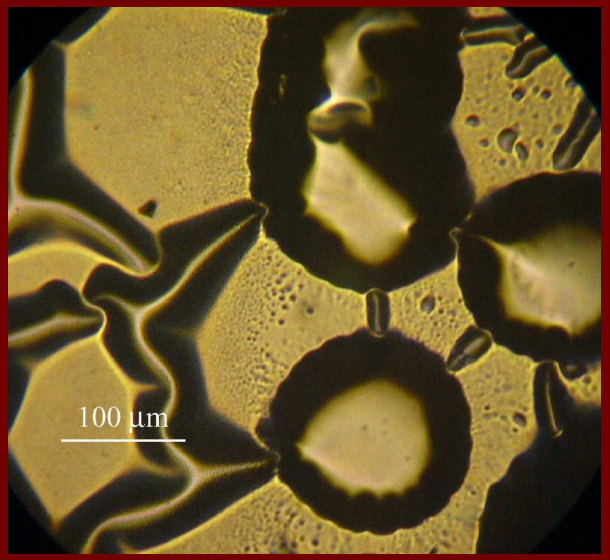
а

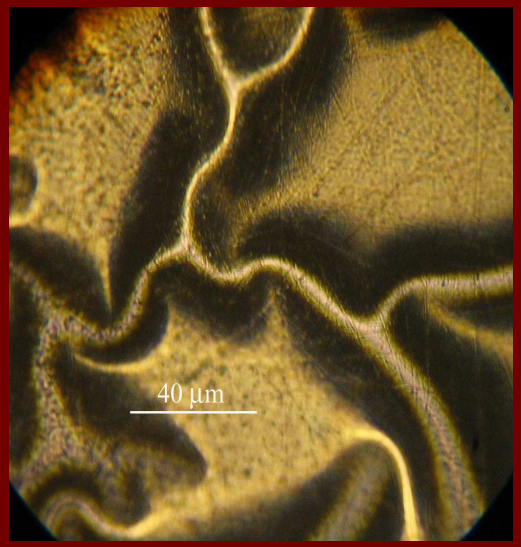


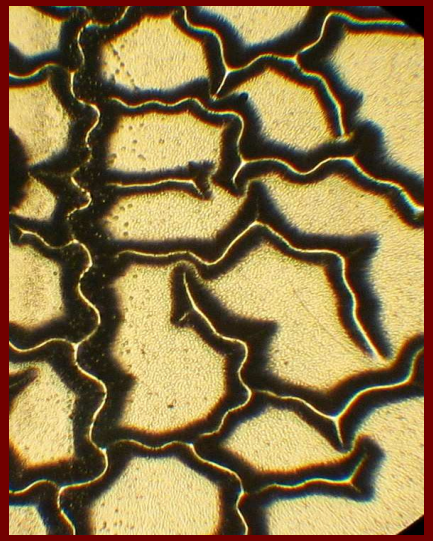
б

в

Результаты действия структурных сжимающих напряжений при осаждении конденсата на медный подслой толщиной 40…50 нм







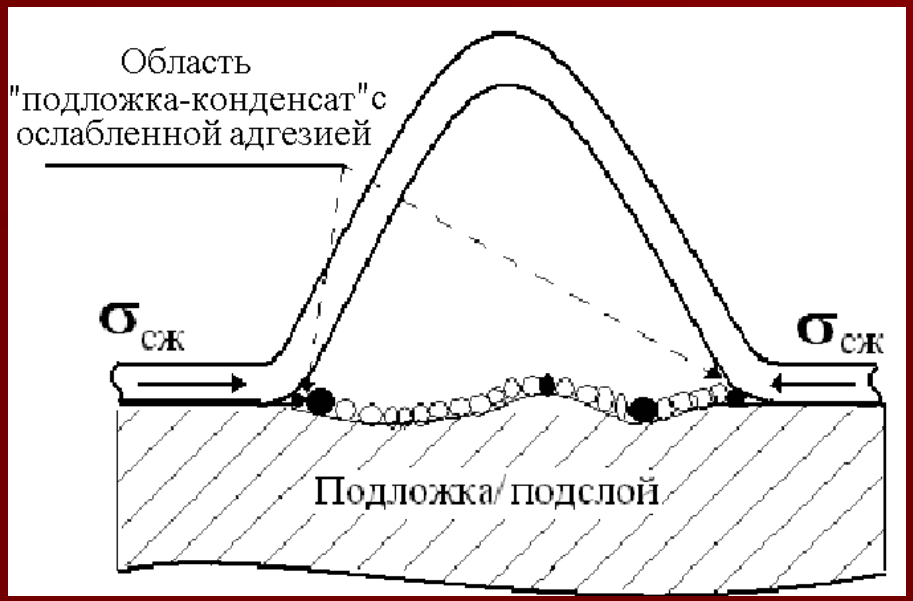


Схема формирования трехмерных куполообразных образований конденсированной пленки под действием сжимающих напряжений (а) и (б) снимок сечения объемных несплошностей, полученных в пленках нитрида титана на кремниевой подложке

Особенности формирования нанокристаллических покрытий

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

– изменением энергии осаждаемых частиц растущего конденсата;

– внедрением дополнительных элементов в основной материал, ограничивая рост размеров зерен;

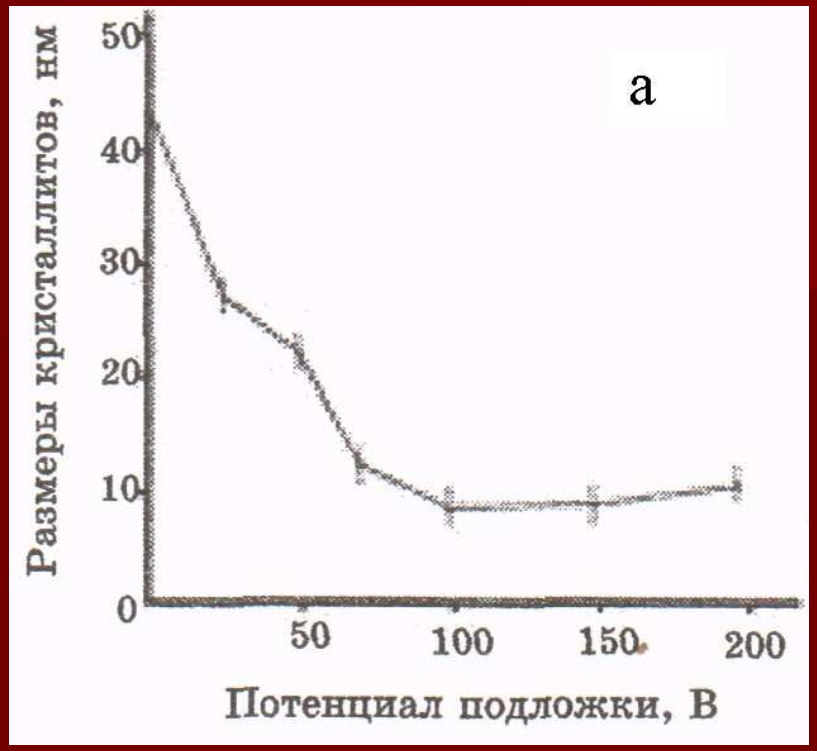
– осаждением многослойных пленок со слоями нанометровой толщины;

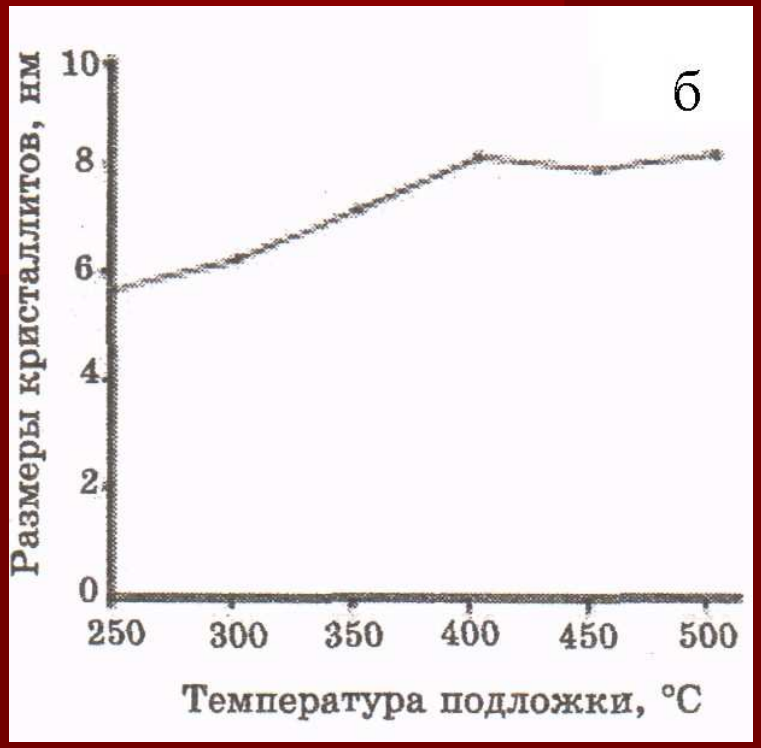
– формированием нанокомпозитных покрытий.

Влияние потенциала смещения на размер зерна можно объяснить с помощью двух моделей.

Первая основывается на том, что увеличение отрицательного потенциала смещения повышает энергию падающих ионов и в результате происходит нагрев поверхности, стимулирующий ре-распыление. Кроме того, когда энергия падающих ионов возрастает, увеличивается плотность образования дефектов, снижая таким образом подвижность адатомов. Это, в свою очередь, приводит к увеличению числа мест преимущественного зарождения, что уменьшает средний размер зерен.

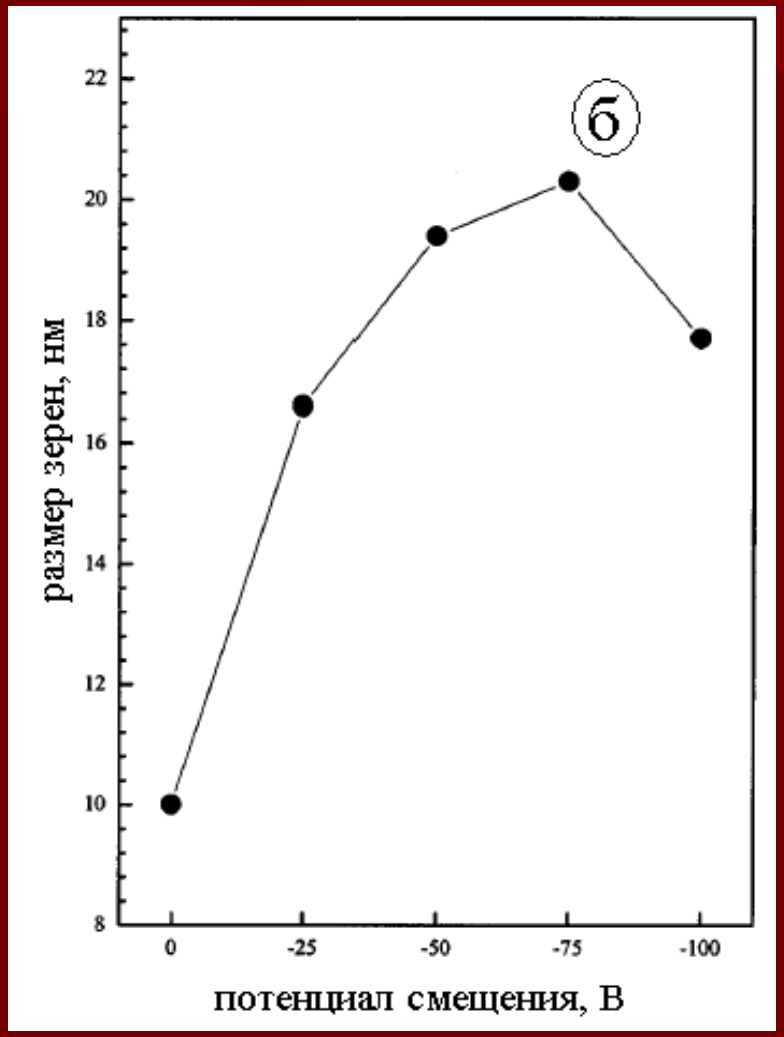
Вторая модель основана на увеличении подвижности адатомов с увеличением их средней энергии при подаче потенциала смещения, что по своему эффекту должно приводить, наоборот, к увеличению размера зерен.

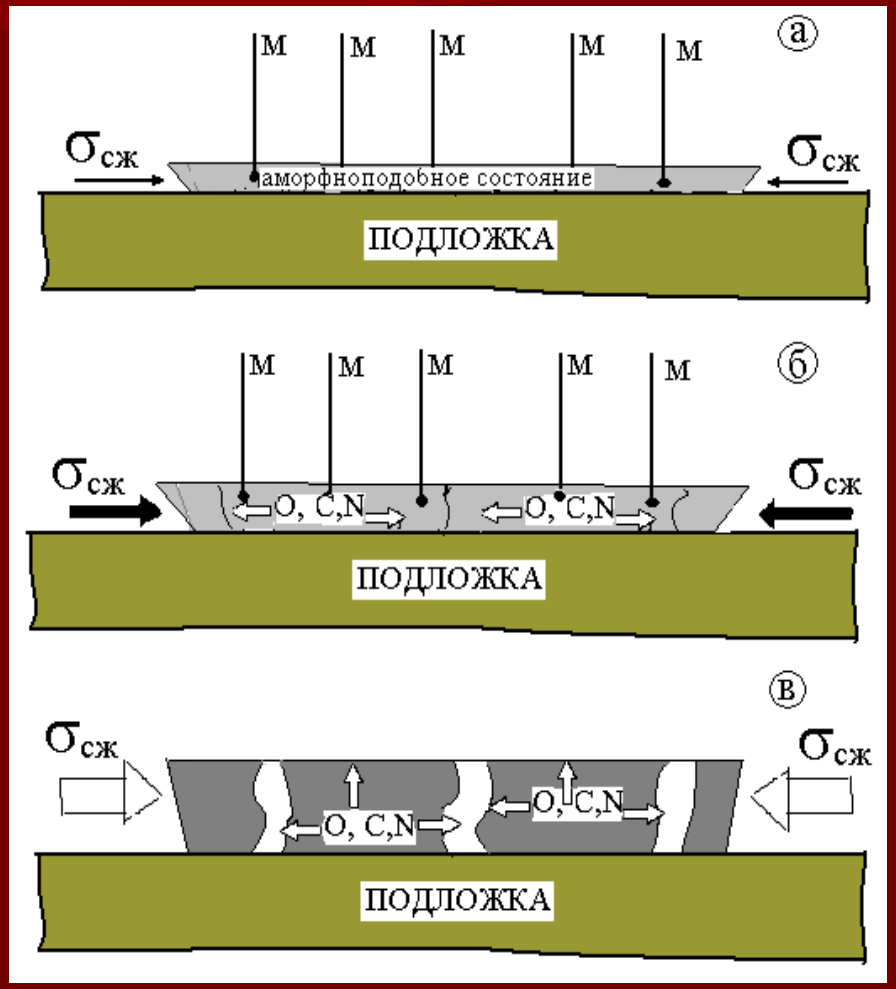


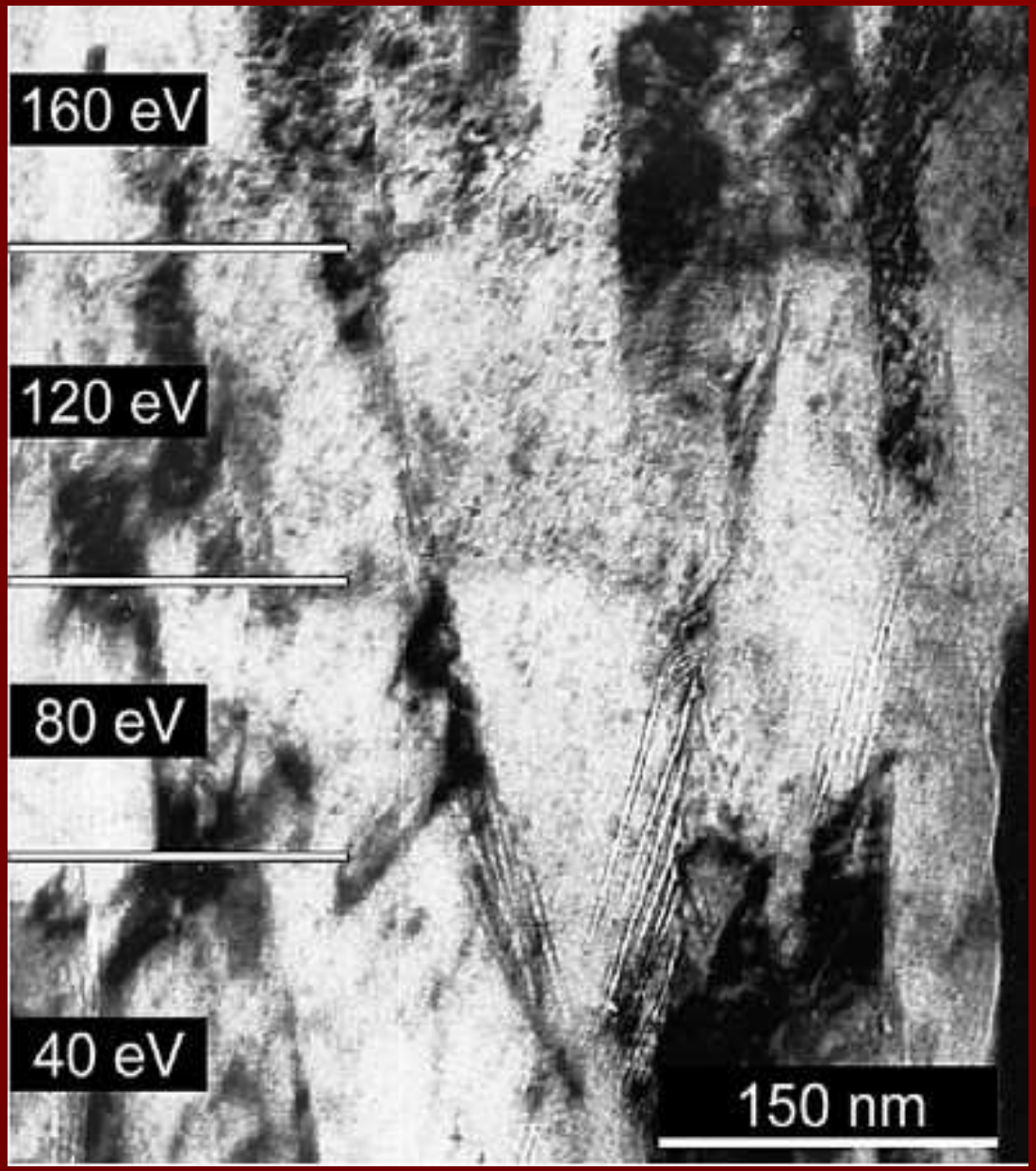


Зависимость размеров кристаллитов CrN от: а) потенциала смещения подаваемого на подложку; *б)* температуры

Зависимость размера зерна от потенциала смещения при формировании кпокрытий Та-В.

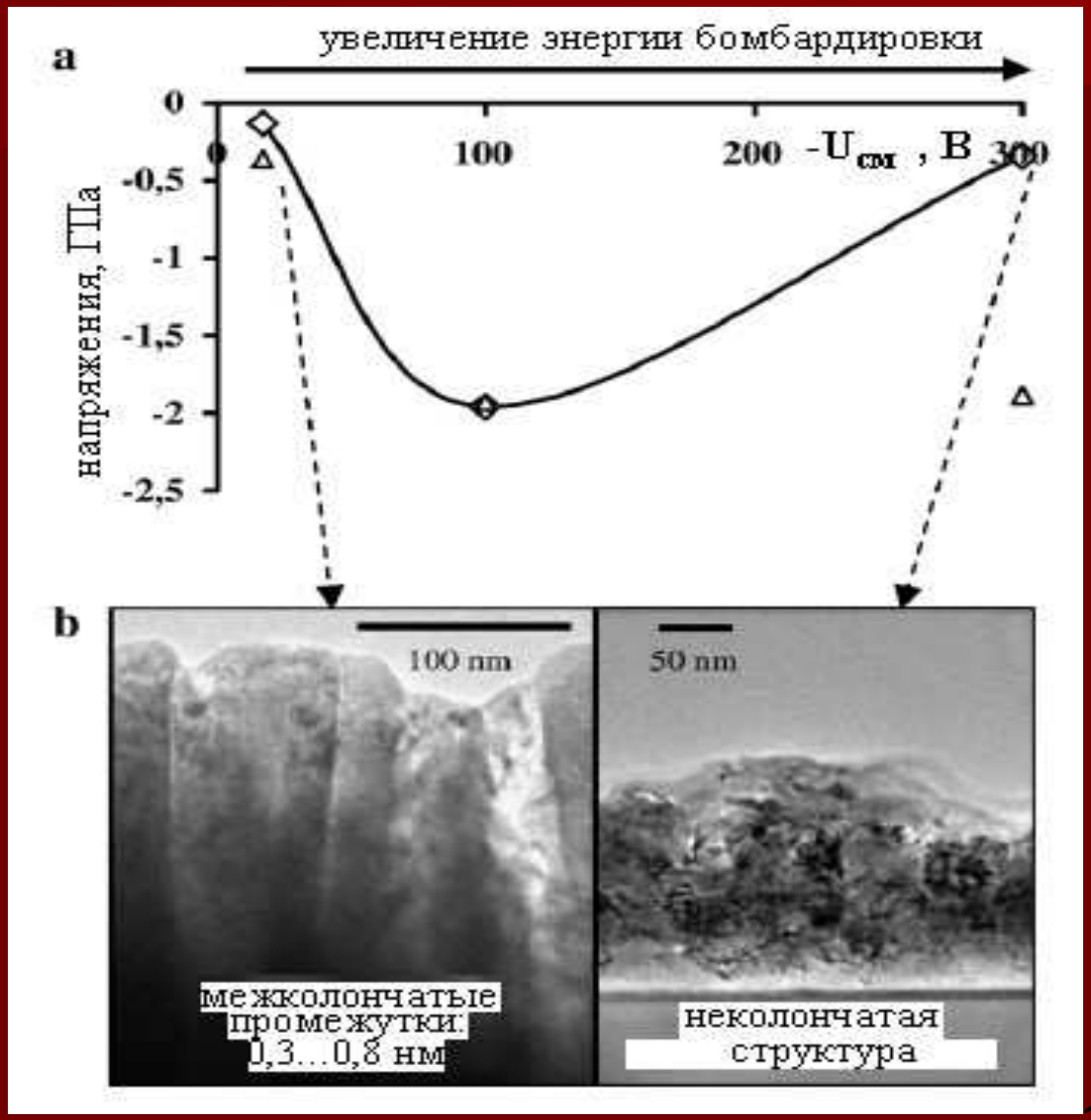






ПЭМ микрофотография 3,5 мкм TiN конденсата при реактивном магнетронном распылении для разных энергий ионной составляющей

ПЭМ-снимки и расчет межколончатых расстояний



Одним из путей изменения микроструктуры, физико-механических свойств покрытий является осуществление процесса осаждения в условиях обработки растущей поверхности конденсата энергетическими ионами (Musil et. al)

При нанесении покрытий TiN методом вакуумно-дугового осаждения путем подачи в процессе осаждения на подложку отрицательных импульсов напряжения 1…2 кВ с частотой 1…7 кГц и постоянного напряжение в диапазоне 0…500 В можно уменьшить размеры структурных элементов в покрытии. Оценка размеров кристаллитов дает средние значения 15-30 нм, в тоже время средние значения размеров кристаллитов TiN, полученных без имплантации с постоянным напряжением смещения составляет 100 нм.

Применение ионной бомбардировки в процессе формирования покрытий позволяет уменьшить размер зерна и тем самым изменять структуру и свойства получаемых материалов.

Внедрения дополнительных элементов в основной материал, ограничивая рост размеров зерен (процесс смешивания)

Процесс смешивания состоит в добавлении одного или нескольких элементов к основному материалу с одним элементом. Введение легирующего элемента препятствует росту зерен основной фазы покрытия. Для среднего и высокого содержания примесей или добавок полностью исчезает столбчатая микроструктура, которая типична главным образом для зоны I однофазных пленок. Пленки с плотной мелкозернистой микроструктурой могут формироваться не только внедрением примесей- и/или добавок, но также и выбором таких условий осаждения, которые позволяют формировать пленки, состоящие из смеси нанокристаллических зерен различных материалов, различных кристаллографических ориентаций, и/или различных структур решетки и зерен с сильной преимущественной кристаллографической ориентацией. Ключевую роль в формировании наноструктурных пленок играет также энергия, доставленная пленке во время ее роста. По сравнению с процессом, в котором превалирует осаждение в условиях ионной бомбардировки в рассмоpенном процессе возможно формировать пленки, состоящие из смеси различных нанокристаллических зерен, а также наноаморфные пленки с нанокристаллической структурой.

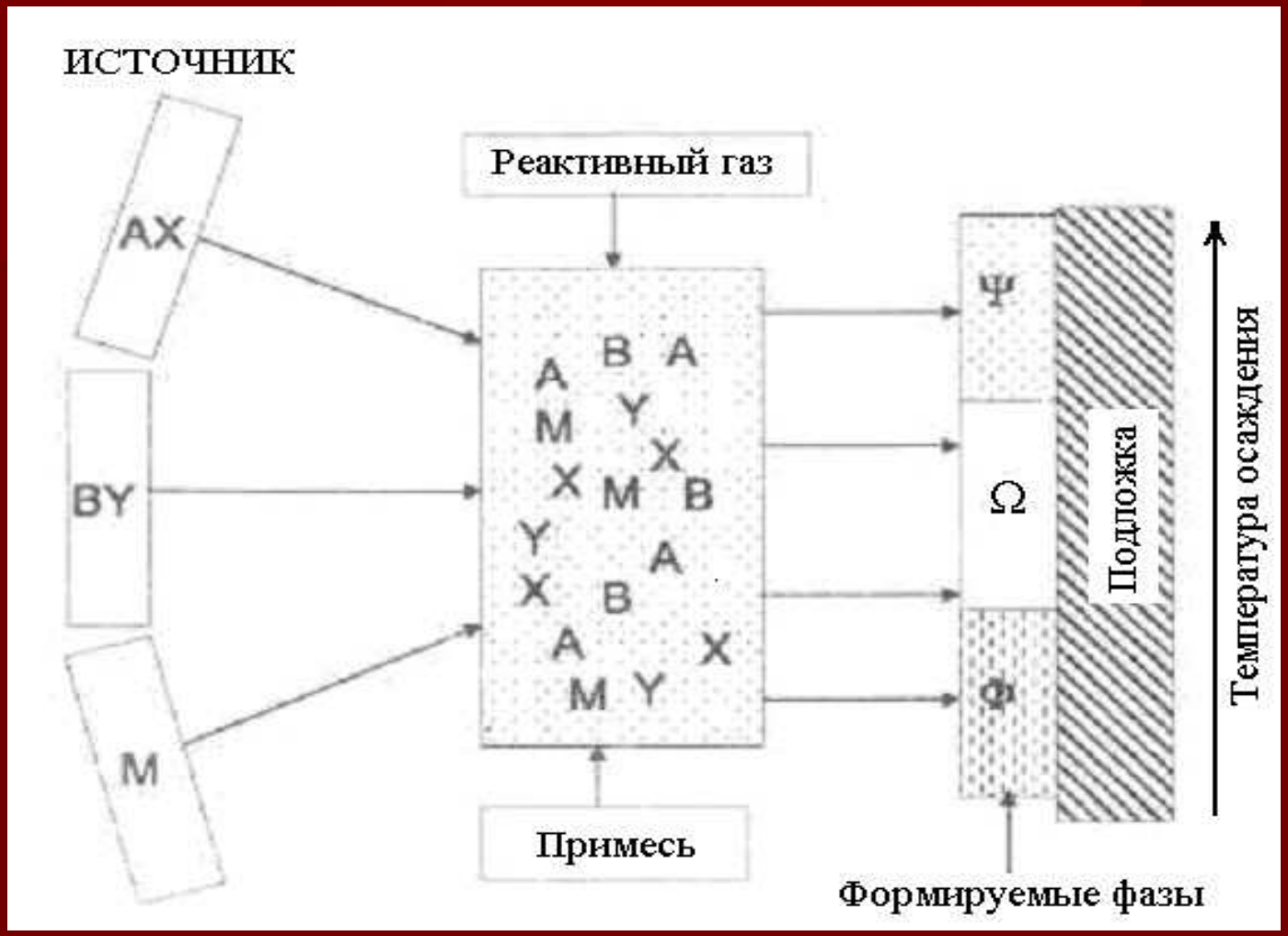
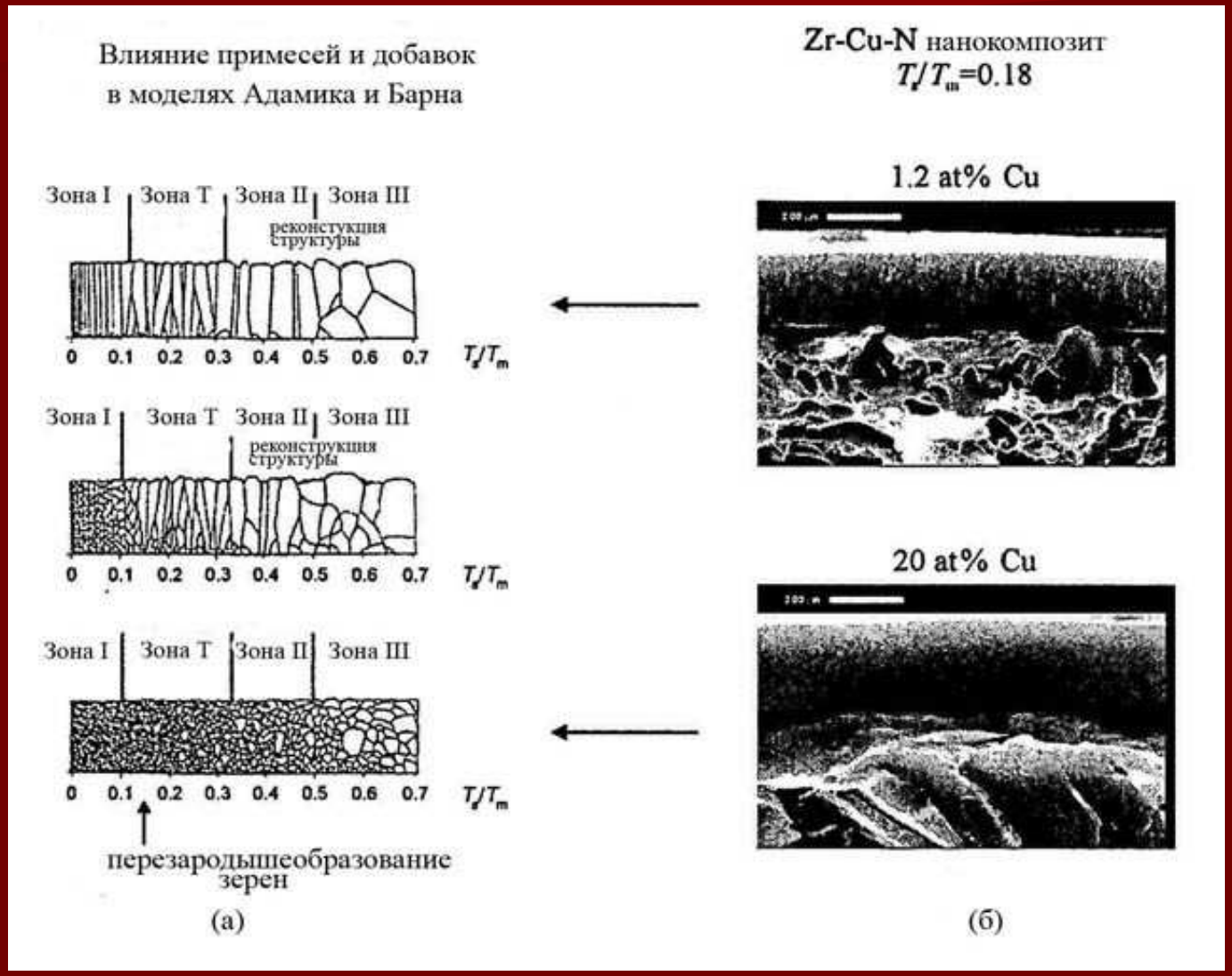


Схема процесса осаждения и формирования фаз в осаждаемой пленке

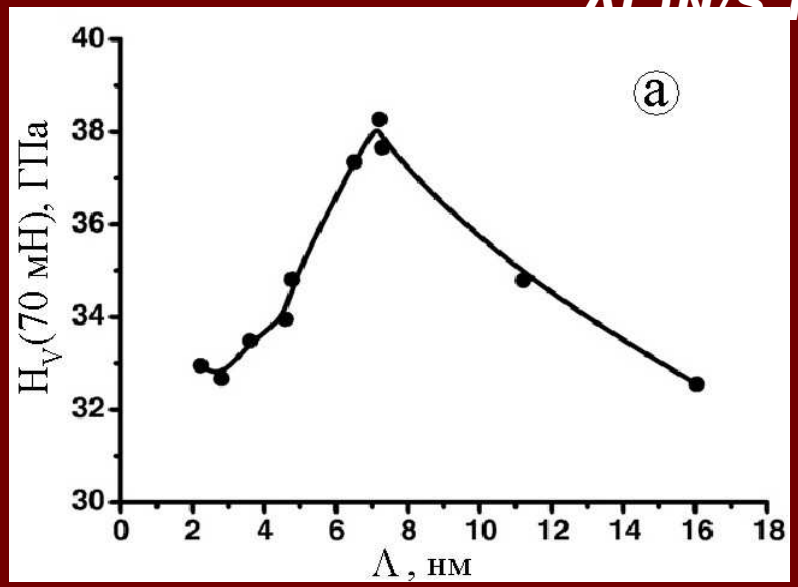
Модель Барна и Адамика для двухфазных пленок: а – модель; б – поперечное сечение Zr-Cu-N пленок с низким (1.2 ат. %) и высоким (20 ат. %) содержанием меди (эксперимент)

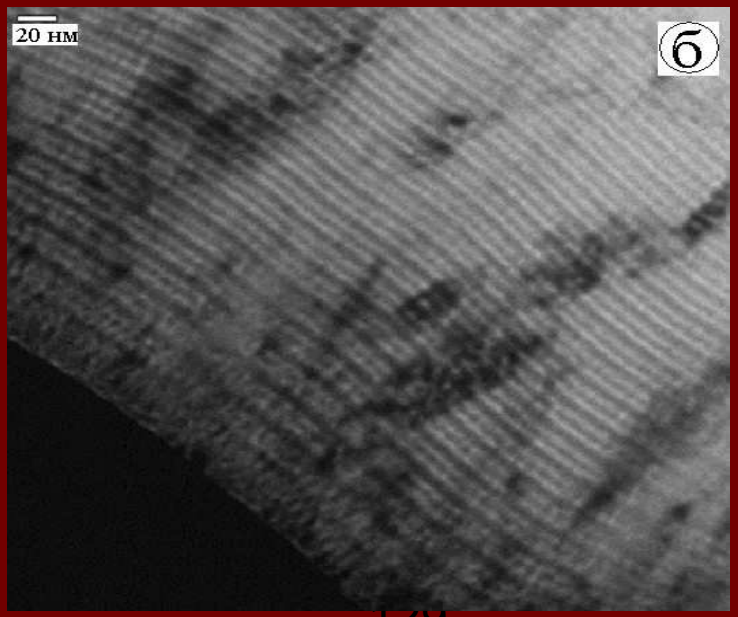


Многослойные покрытия с наноструктурой

Многослойное строение в покрытиях получают периодическим осаждением индивидуальных тонких слоев заданной толщины различных тугоплавких соединений. При этом в структуре наноматериала увеличивает-ся доля межфазных поверхностей раздела относительно общего объема границ раздела, которые существенно влияют на свойства многослойного покрытия. Границы зерен являются препятствиями на пути распространения дислокаций и трещин, что и предполагает повышение твердости покрытия.

Изменение твердостив зависимости от периода (Λ) многослойной структуры ($Ti_{1-x}Al_xN/CrN$)



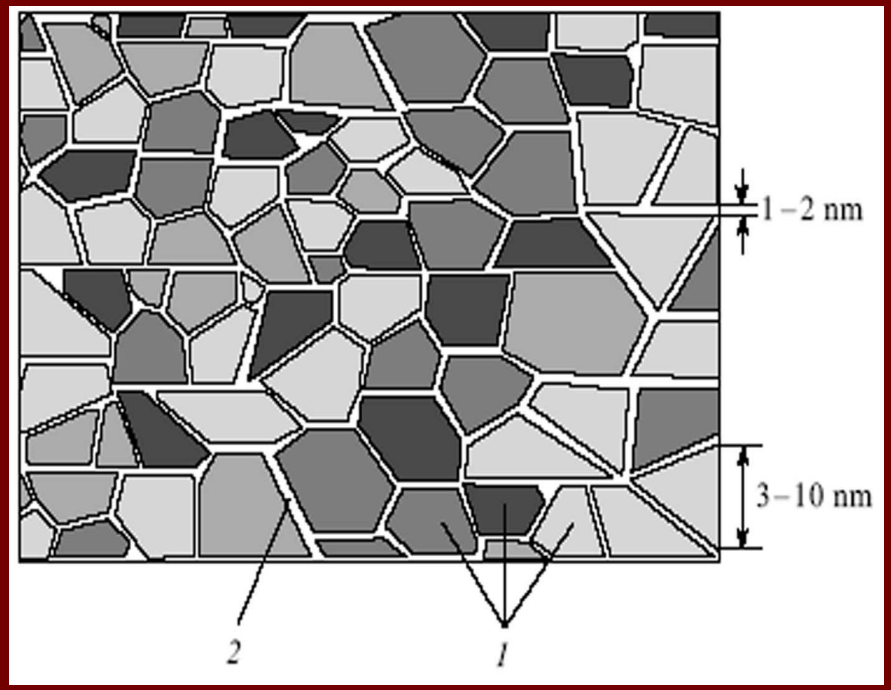


Нанокомпозитные покрытия

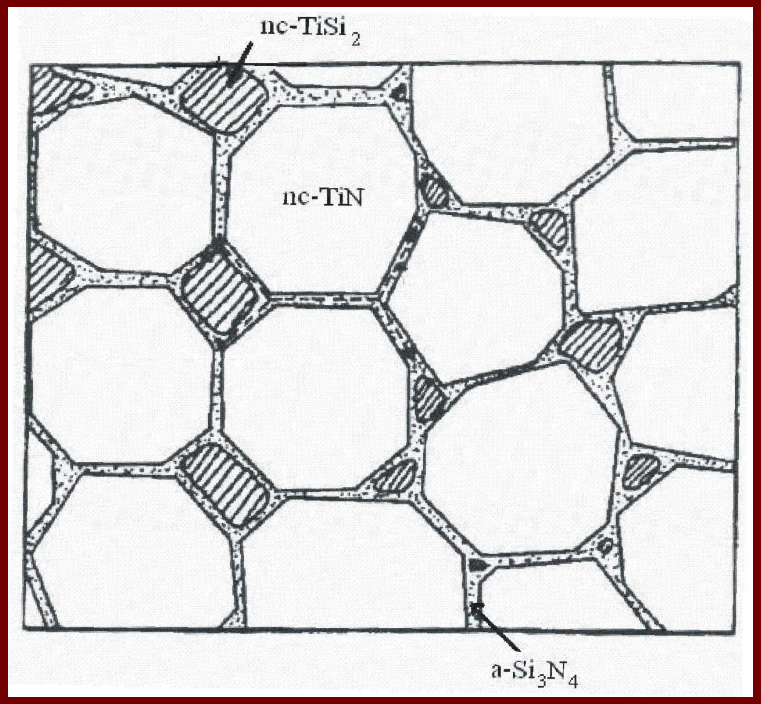
Нанокомпозитные материалы из-за 1) очень маленького (< 10 нм) размера зерен, из которых они состоят, и 2) значительной роли граничных областей, окружающих отдельные зерна, ведут себя другим образом по сравнению с обычными материалами с зернами больше, чем l00 нм, и таким образом они обладают совершенно новыми свойствами. Это особый класс наноматериалов, характеризующейся гетерогенной структурой, которая образована практически не взаимодействующими фазами со средним линейным размером структурных элементов < 100 нм. Они состоят как минимум из двух фаз с нанокристаллической и аморфной структурой.

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

Схематичное изображение строения нанокомпозитов:
а – идеализированное наноструктурированное покрытие (1 – нанокристаллиты, 2 – аморфная прослойка);
б – изображение строения нанокомпозитов *nc*–TiN/α–Si_3N_4/ *nc*–$TiSi_2$

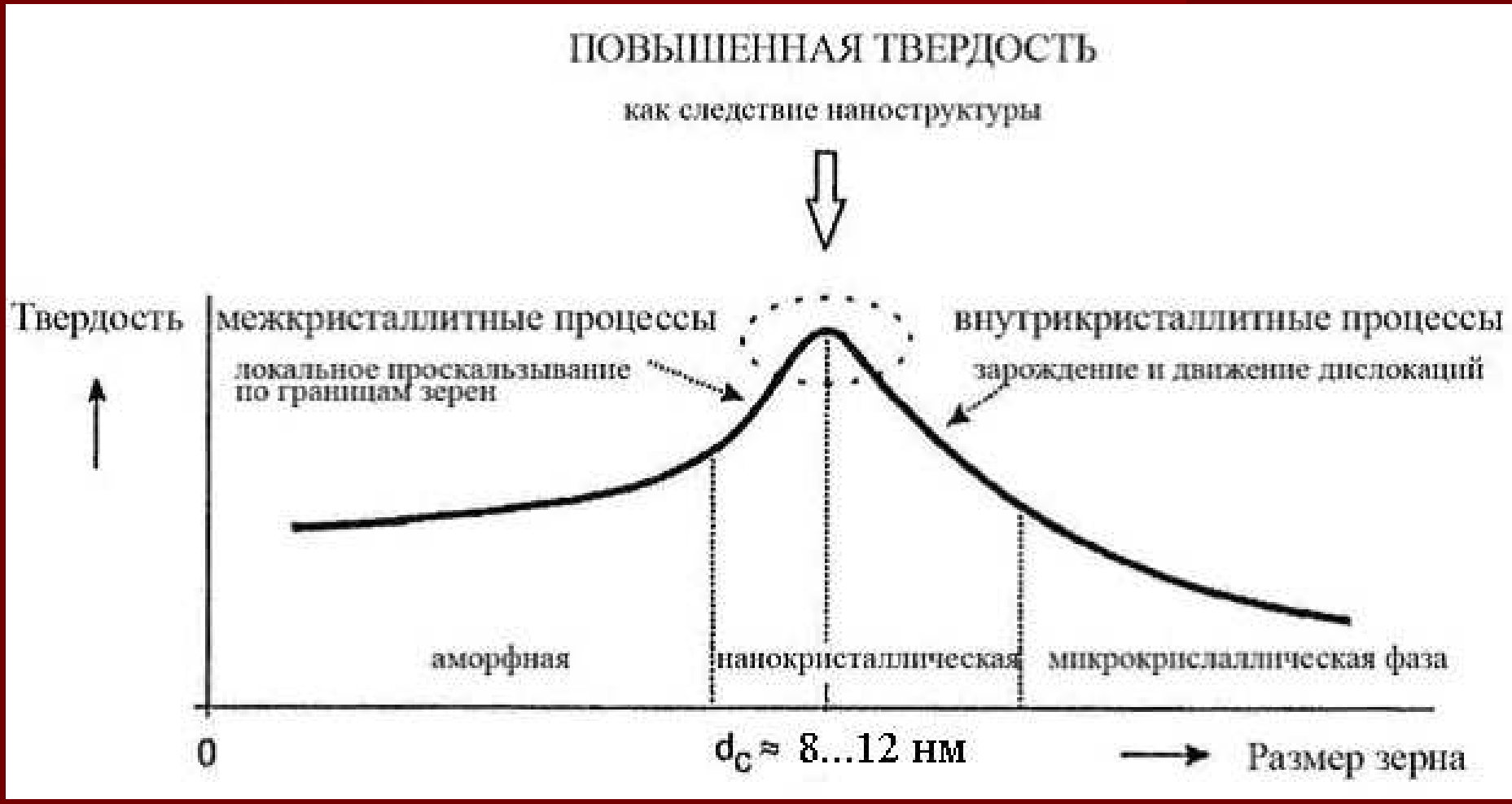


а



б

матическое изображение зависимости твердости материала *H* от размера з



Известно только две группы нанокомпозитных покрытий:

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

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

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

I. Классификация по твердости:

а) твердые покрытия с H ≤ 40 ГПа;

б) супертвердые покрытия с H = 40…80 ГПа;

в) ультратвердые покрытия с H ≥ 80 ГПа

II. Классификация по фазам:

а) две твердые фазы nc–MeN/твердая фаза, например a–Si3N4, BN, и т.д.;

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

Здесь nc – означает нанокристаллическая фаза, Me = Ti, Zr, Ta, Mo, W, Cr, Al и др. элементы, формирующие нитриды..

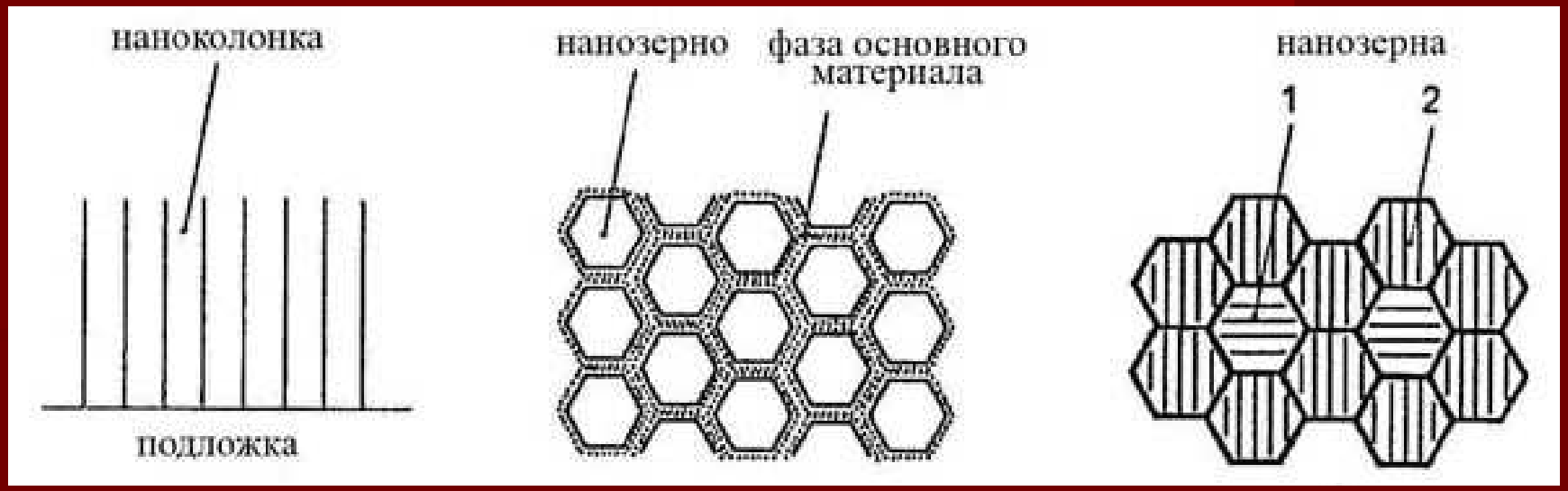
III. Классификация согласно размерности фаз:

а) 2D – двухмерные покрытия: сверхрешетчатые покрытия;

б) 3D – трехмерные покрытия: однослойные нанокомпозитные покрытия

Сверхрешетчатые покрытия состоят из многих чередующихся двух слоев различной композиции и полной толщины *d,* которая называется периодом сверхрешетки. Период сверхрешетки колеблется от нескольких нанометров до ~ 15 нм. Трехмерное однослойное нанокомпозитное покрытие толщиной до нескольких μм состоит из нанозерен (фаза 1), внедренных в матрицу или покрытых тонким слоем, эквивалентным основному материалу (фаза 2). Используя эти знания, была разработана концепция создания нанокомпозитов с повышенной твердостью

Концепция Musil и его соавторов основана на геометрии наноструктурных особенностей, т. е. размера зерен и формы кристаллитов. Существует три типа микроструктур, приводящих к повышенной *H* нанокомпозитных пленок: а) столбчатая; б) нанозерна, окруженные очень тонкой фазой основного материала (~1-2 монослоя); в) смесь нанозерен различной кристаллографической ориентации



а б в

Схематическое изображение разных наноструктур нанокомпозитов с повышенной твердостью: а – столбчатая; б – нанозерна, окруженные фазой основного материала; в – смесь наноз

1. Нанокомпозиты со столбчатой наноструктурой, состоящие из зерен, собранных в наноколоны. При этом наблюдается недостаточное количество второй фазы (основного материала), чтобы покрыть все зерна [а]
2. Нанокомпозиты с плотной глобулярной наноструктурой, состоящей из нанозерен полностью окруженных тонкой фазой основного материала [б]
3. Нанокомпозиты с плотной глобулярной наноструктурой, состоящей из нанозерен различных материалов (двухфазные материалы) или нанозерен с различными кристаллографическими ориентациями и

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

Механические свойства нанокристаллических покрытий.

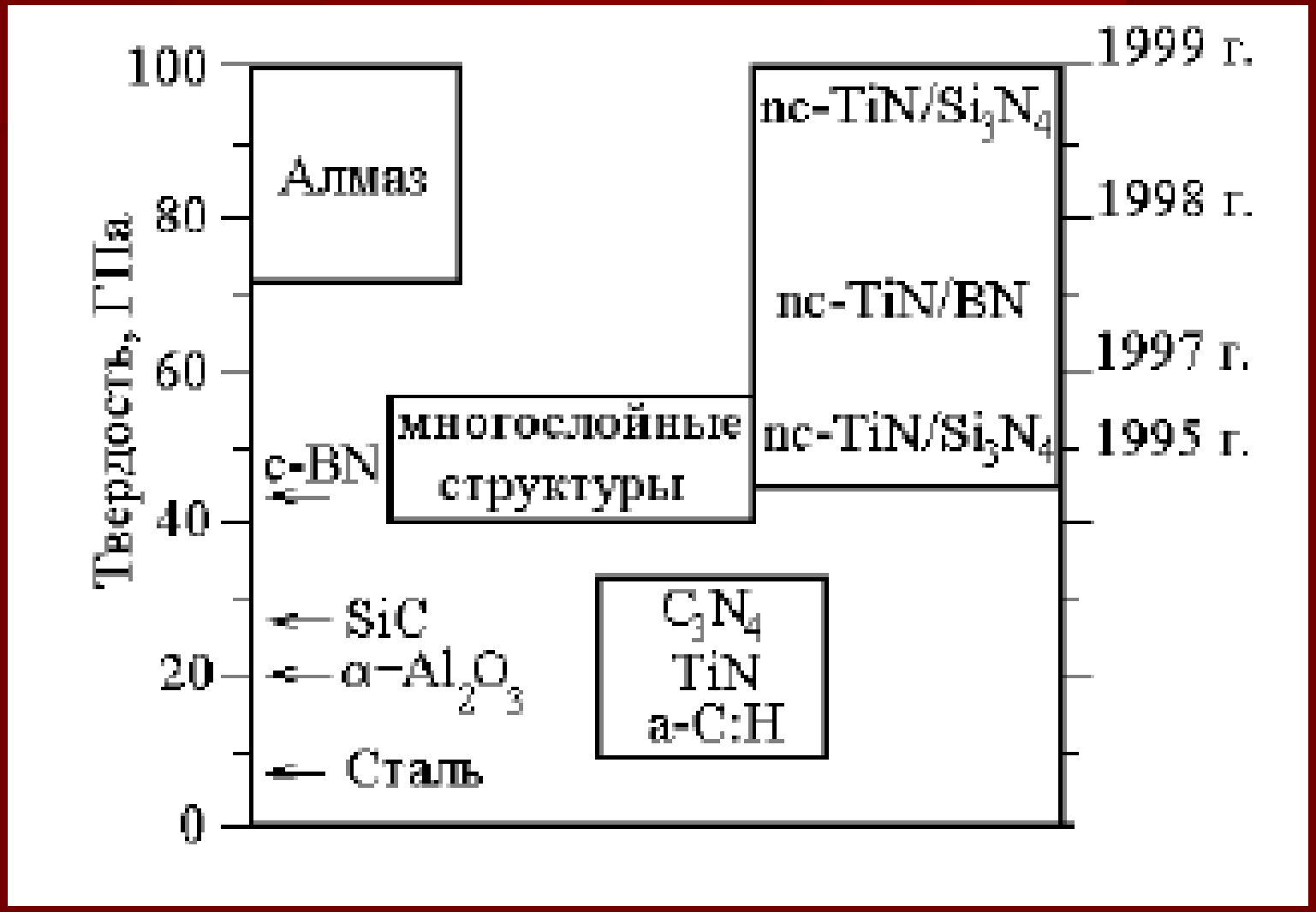
Известны три параметра, влияющих на увеличение твердости нанокомпозитов:

1) макронапряжение σ, возникающее в покрытии во время его роста;
2) наноструктура нанокомпозита;
3) короткие ковалентные связи между атомами, присутсвующие, например, в Si-C-N и Si-C-B-N покрытиях.

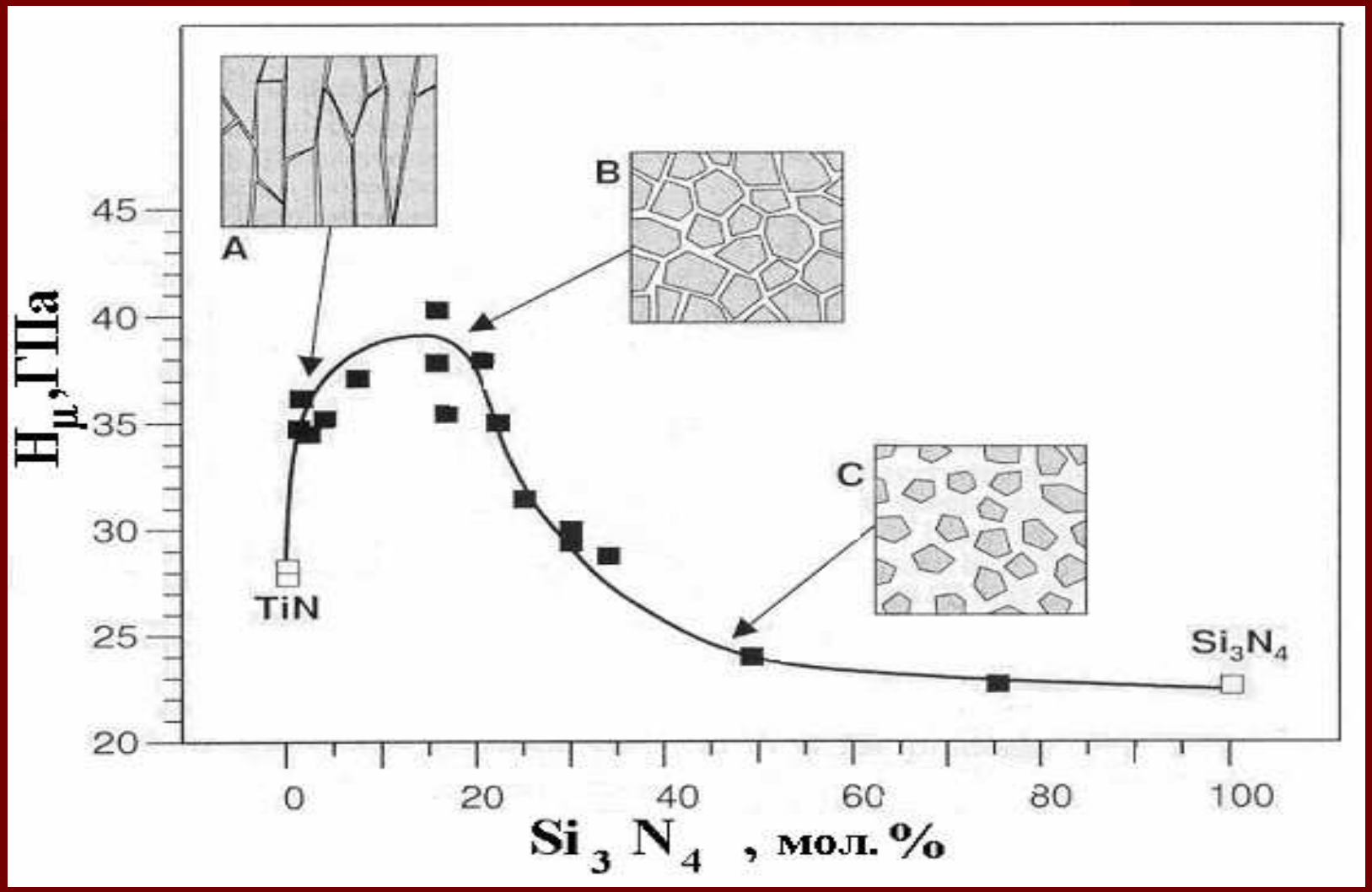
Твердость наноструктурных покрытий

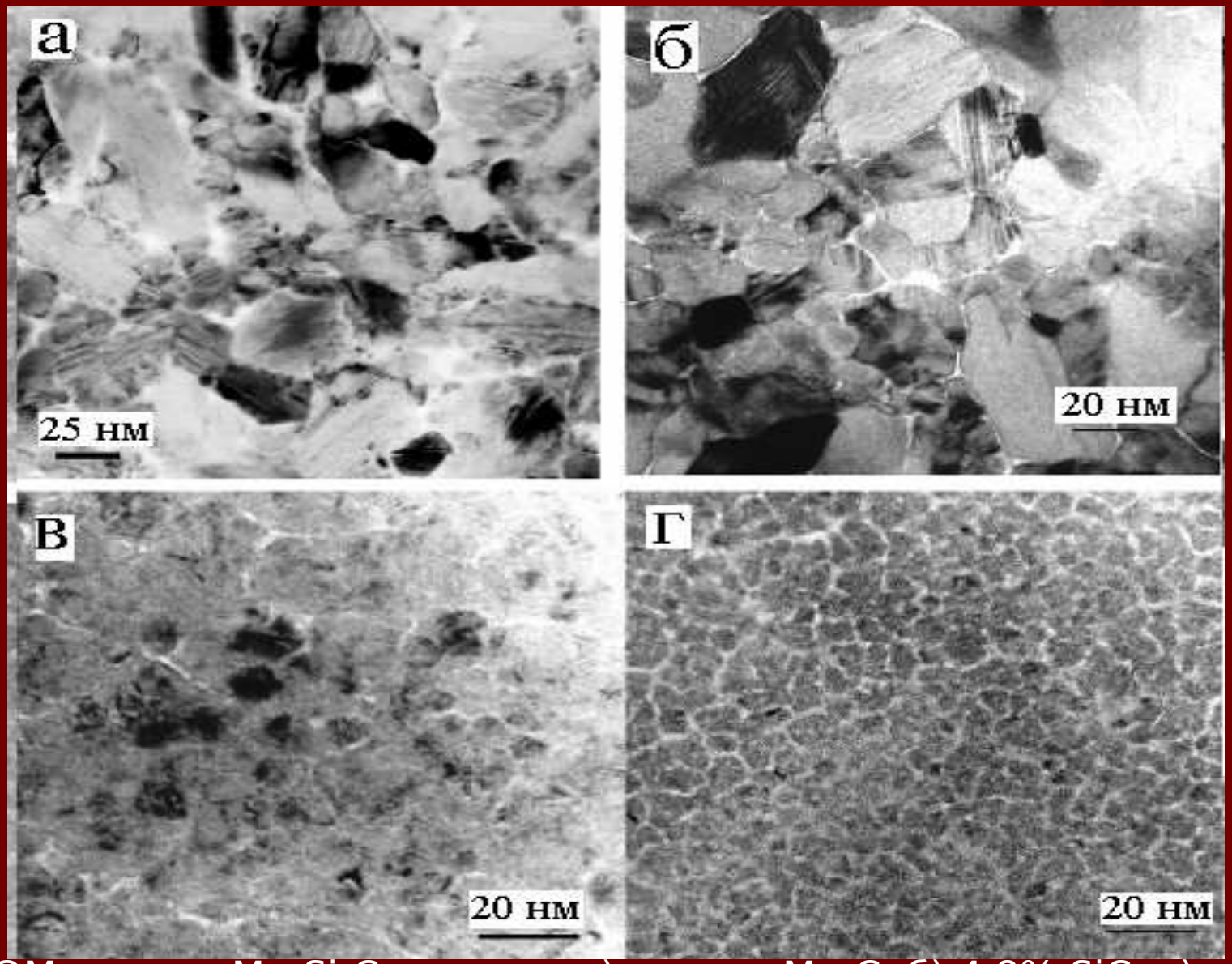
Состав	Метод получения	Толщина, мкм	Размер зерна, нм	Твердость, Н, ГПа	Примечание
TiN	Магнетронное распыление	1…2	5…30	35..40	
TiB_2	Магнетронное распыление	1…4	2…8	50…70	
Ti (B, N ,C)	Магнетронное распыление	5…12	1…5	60…70	
$TiN-Si_3N_4-TiSi_2$	CVD	3,5	3,0	~ 100	
TiN/VN	Магнетронное распыление	2,5	2,5	54	
TiN/NbN	Дуговое	2,0	10	78	
TiN/MoN	Дуговое	Период. 9,6нм		42…48	Осаждение с помощью импульсного. ВЧ
Ti-Si-N	Дуговое	10	15…20	43,7	Катод, спеченный порошковый Ti -15%Si
TiN	Дуговое	3.5	15…30	40…68	Осаждение с имплантацией
TiN/CrN	Дуговое	Период. 8,7нм		50	
TiN/CrN	Дуговое	Период. 8,7нм		60	Осаждение с имплантацией

Твердость некоторых материлов, гетероструктур и нанокристаллических композитов



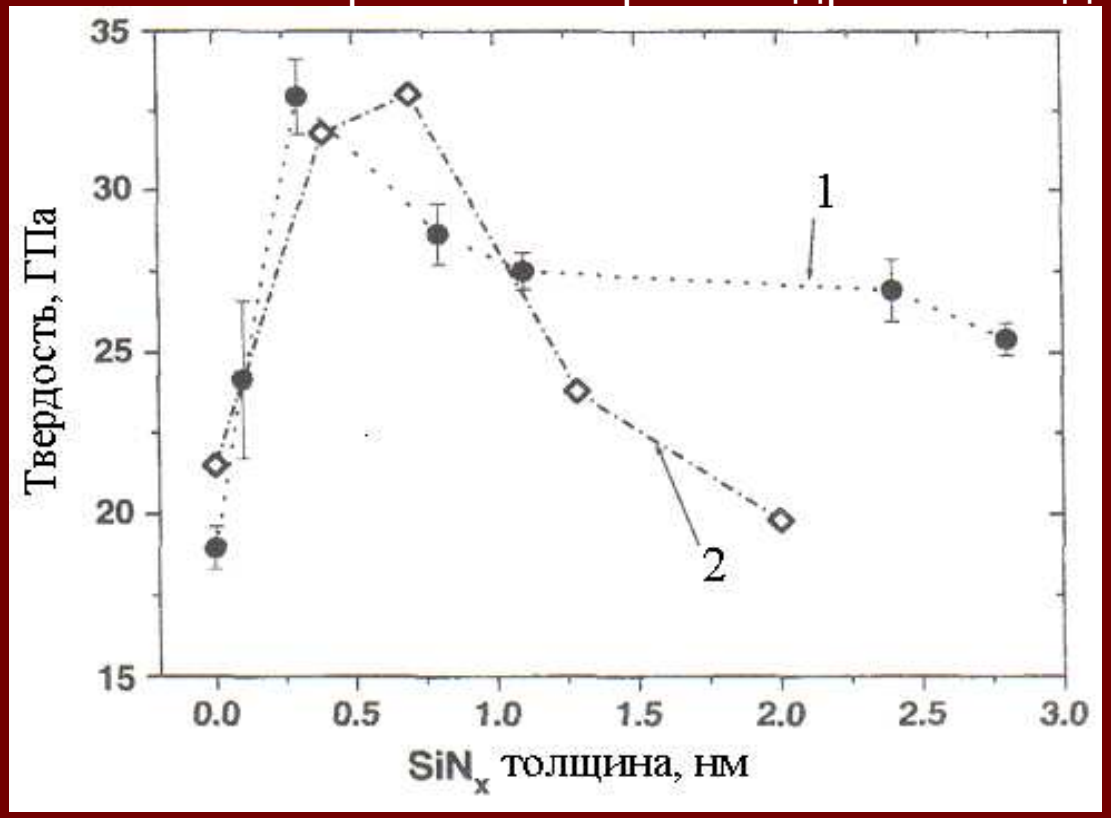
Влияние содержания нитрида кремния на твердость материала системы *nc*–TiN/*a*–Si3N4





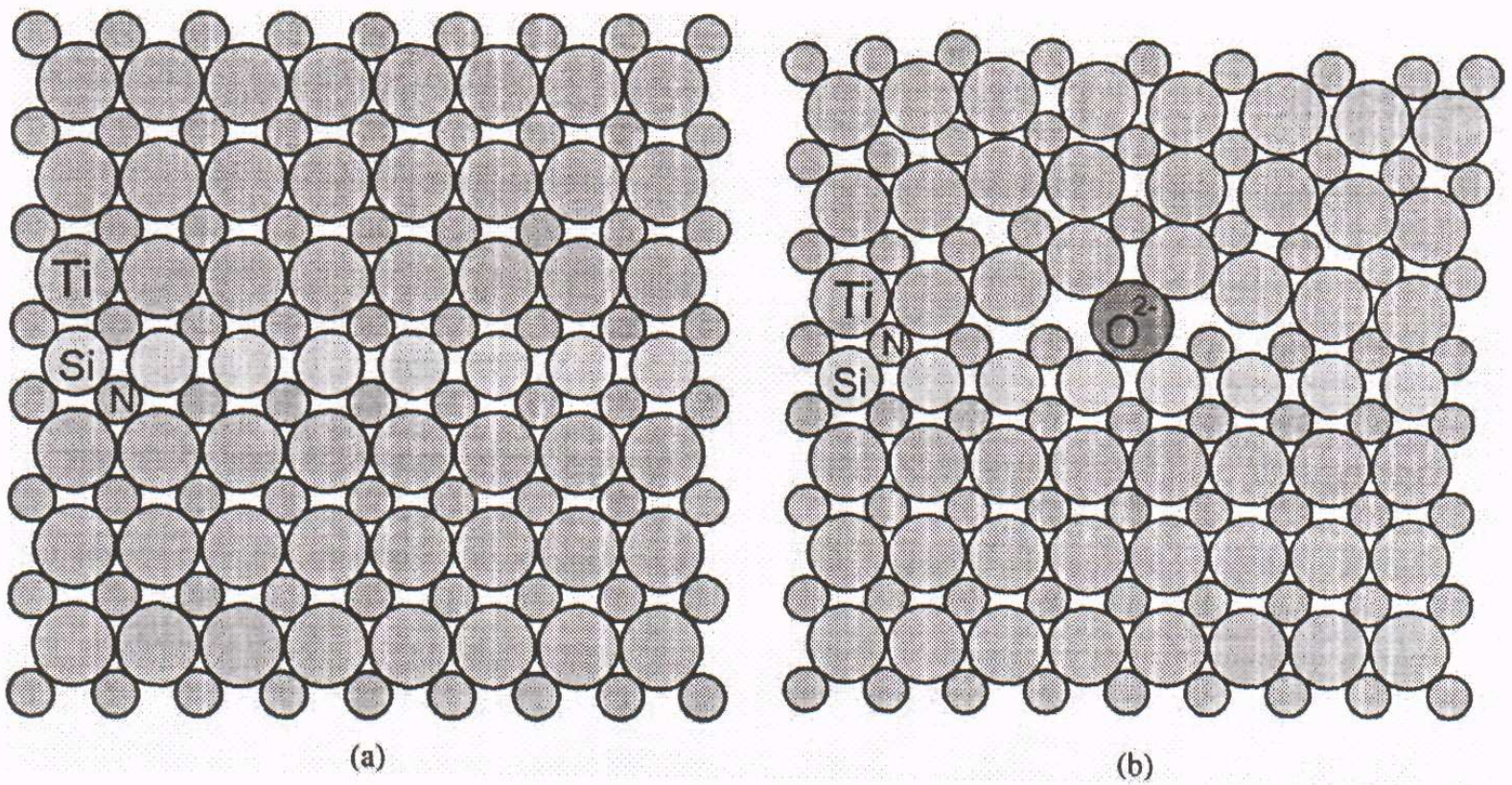
ПЭМ снимки Mo-Si-C пленок: а) только Mo_2C, б) 4.8% SiC, в) 7.4%SiC,
г) 11.2 %SiC

Существует оптимальная толщина межкристаллитной прослойки. Она составляет 0.3...0.7 нм, т.е до 2 монослоев. При увеличении толщины более этих величин происходит резкое падение твердости TiN-Si_3N_4 композита. Такое влияниние толщины можно связать с механическими свойствами прослойки. Действительно как показывают проведенные в работе оценки при толщине соответствующей 1 монослою деформация решетки, выдерживаемая материалом достигает величины 10%, что позволяет выдерживать таким материалом высокие напряжения при внедрении индентора при испытаниях



Зависимость влияния толщины Si_3N_4 прослойки на твердость

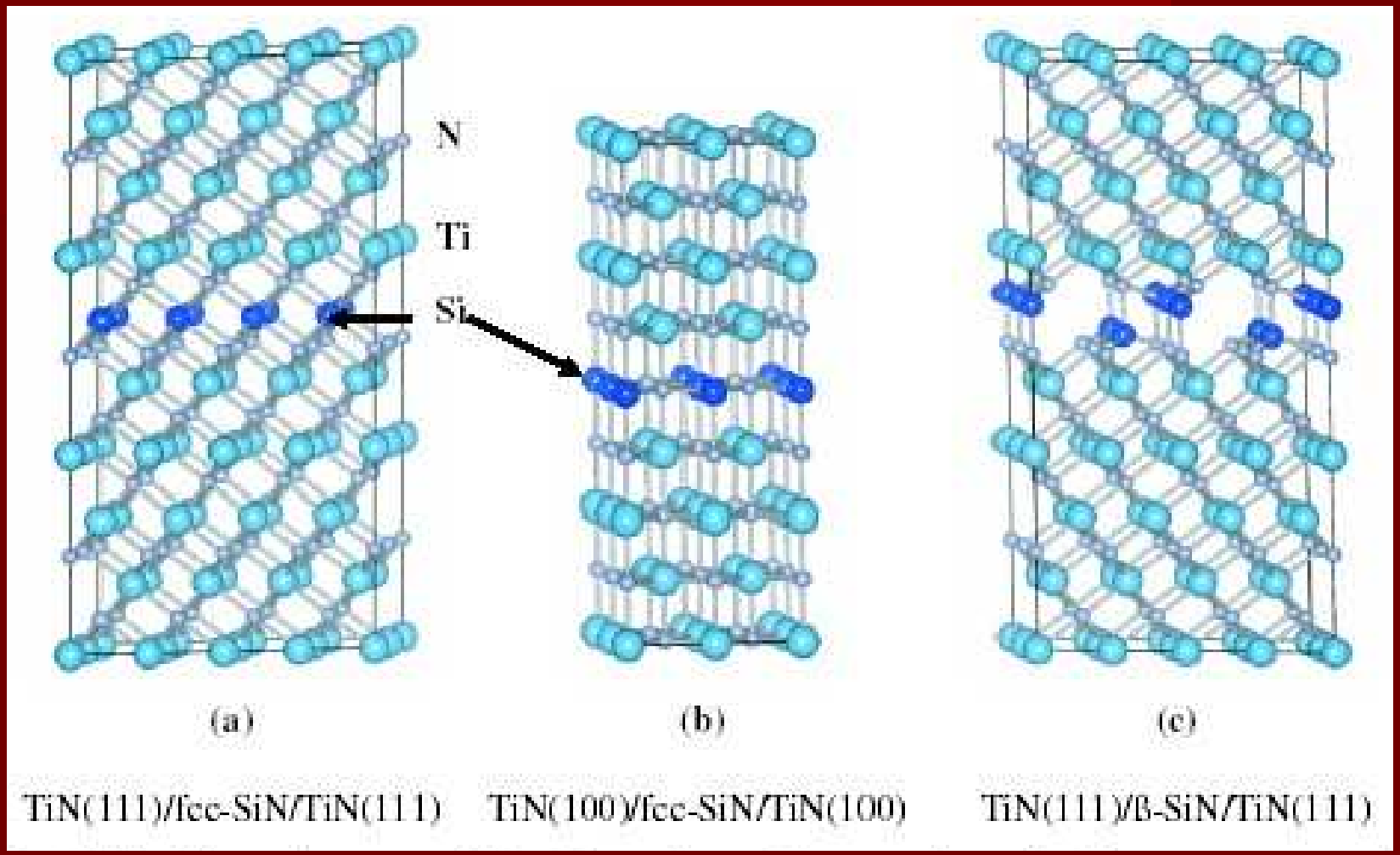
Схема планарной TiN/Si_3N_4 границы в чистой (а) и кислородосодержащей системе (б). Использовался масштаб размеров: атомов титана 0.13 нм, O_2- -связанный дефект около 0.7…0.9 нм, сравнимый с размером TiN кристаллитов 3..4нм



При введении типичного O_2- -связанного дефекта значительно повышается свободная энергию наносистемы, которая переводит ее в очень неустойчивое энергеперегруженное состояние.При этом относительно невысокая температура получения нанокомпозита не позволяет значительным образом релаксировать такое воздействие путем, например, диффузии внедренных кислородных комплексов и их выхода на поверхность или образования газонаполненных кластеров.

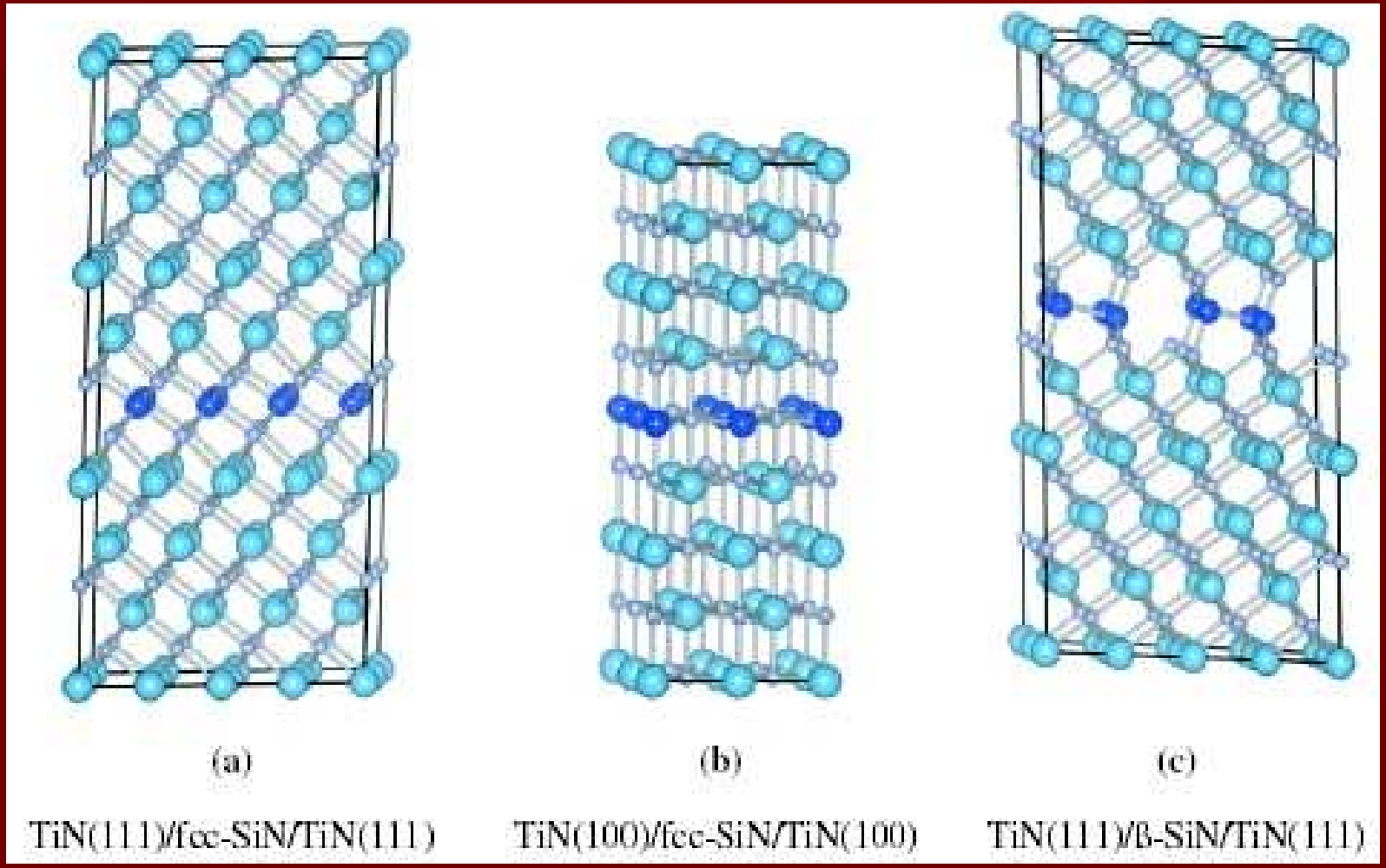
При размере TiN кристаллитов 4 нм приходится $1.56 \bullet 10^{19}$ нанокристалло в/см3 или $1.64 \bullet 10^{20}$ кристаллов/моль. Содержание 0.1 ат.% кислородных атомов соответствует $6.02 \bullet 10^{20}$ O-атомов на моль . Таким образом понижение твердости наблюдаемое при содержании 0.1 ат. % связано с появлением 3.7 дефектов с внедренным кислородом (б) на один TiN нанокристалл.

Модель начала образования переходного монослоя нитрида кремния через промежуточную ГЦК-SiN фазу

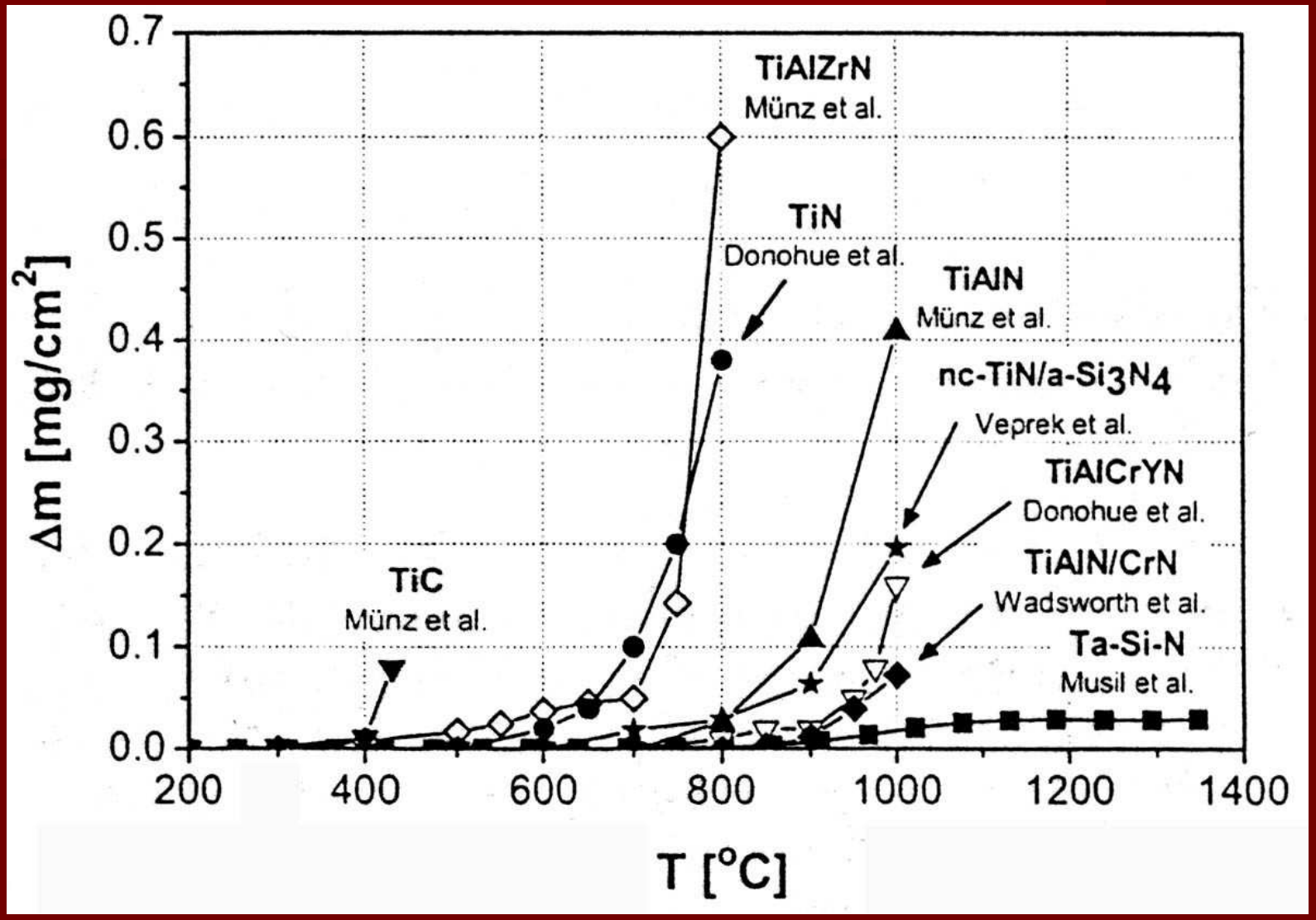


Профиль расположения переходного слоя ГЦК-SiN (a, b) и ГПУ β-Si_3N_4 (c) в нанокомпозите с нитридом титана в плоскости (111) (a,c) и (100) (b): малые сферы изображают атомы азота, средние сферы –кремния,

Переходной слой из предыдущего рисунка после полной релаксации. Изменение топологии стиммулированное β-подобным слоем

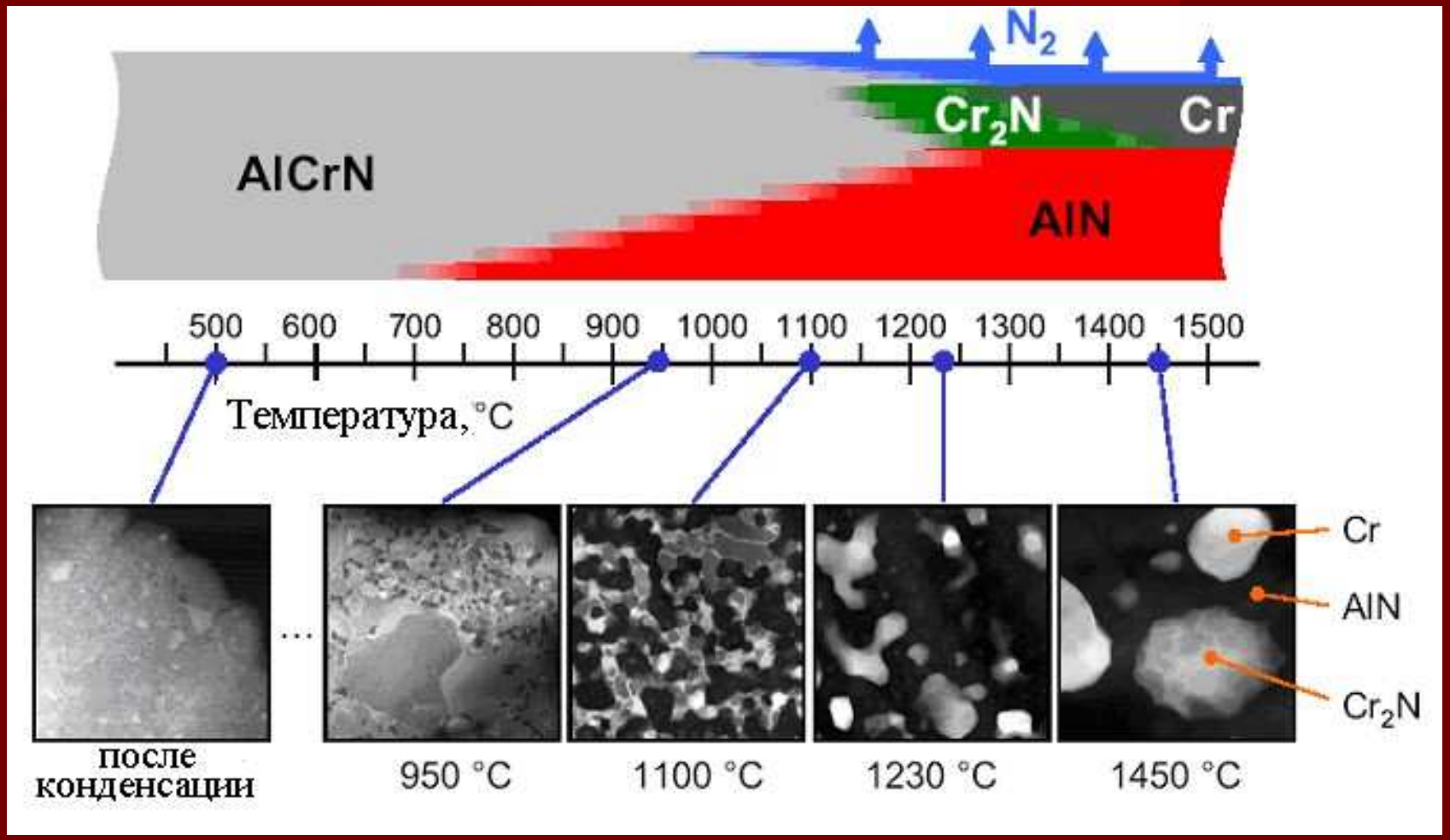


ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ

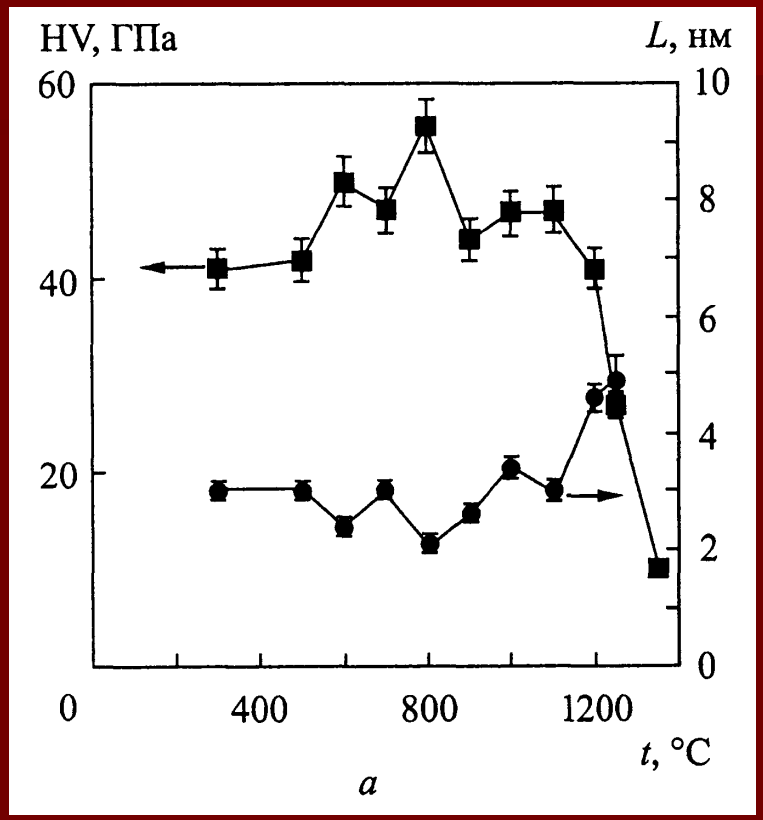


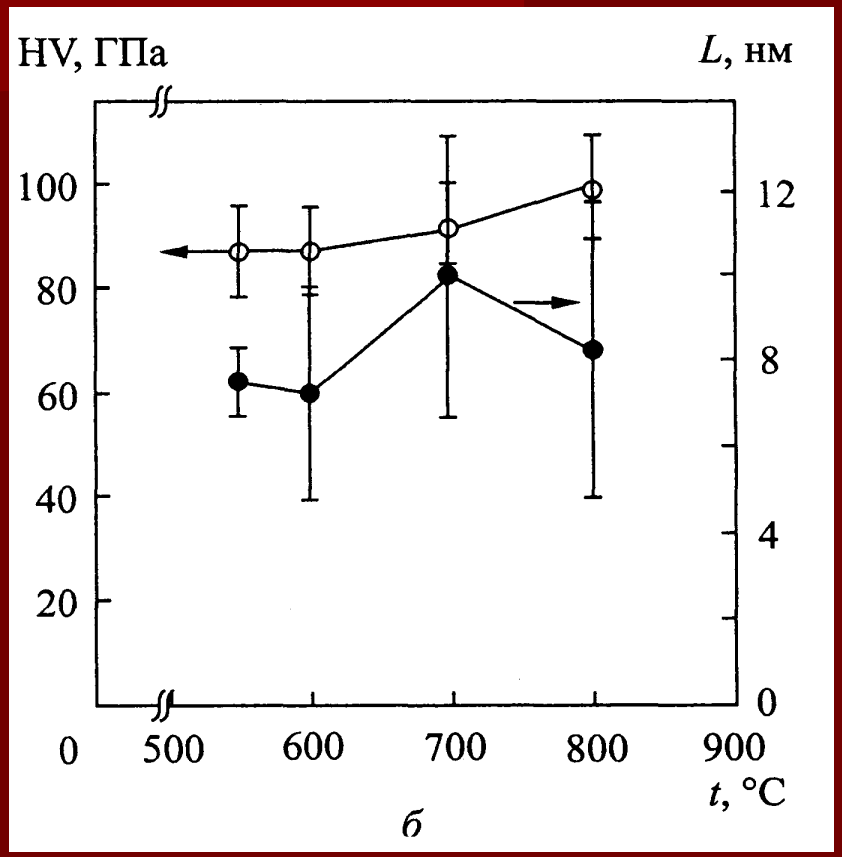
Стойкость к оксидированию твердых покрытий

Изменение фазового состава и микроскопической структуры конденсата $Al_{1-x}Cr_xN$ при вакуумном отжиге в температурном интервале 500…1450 ^{0}C



Изменение твердости и размера кристаллита от температуры отжига нанокомпозитных покрытий

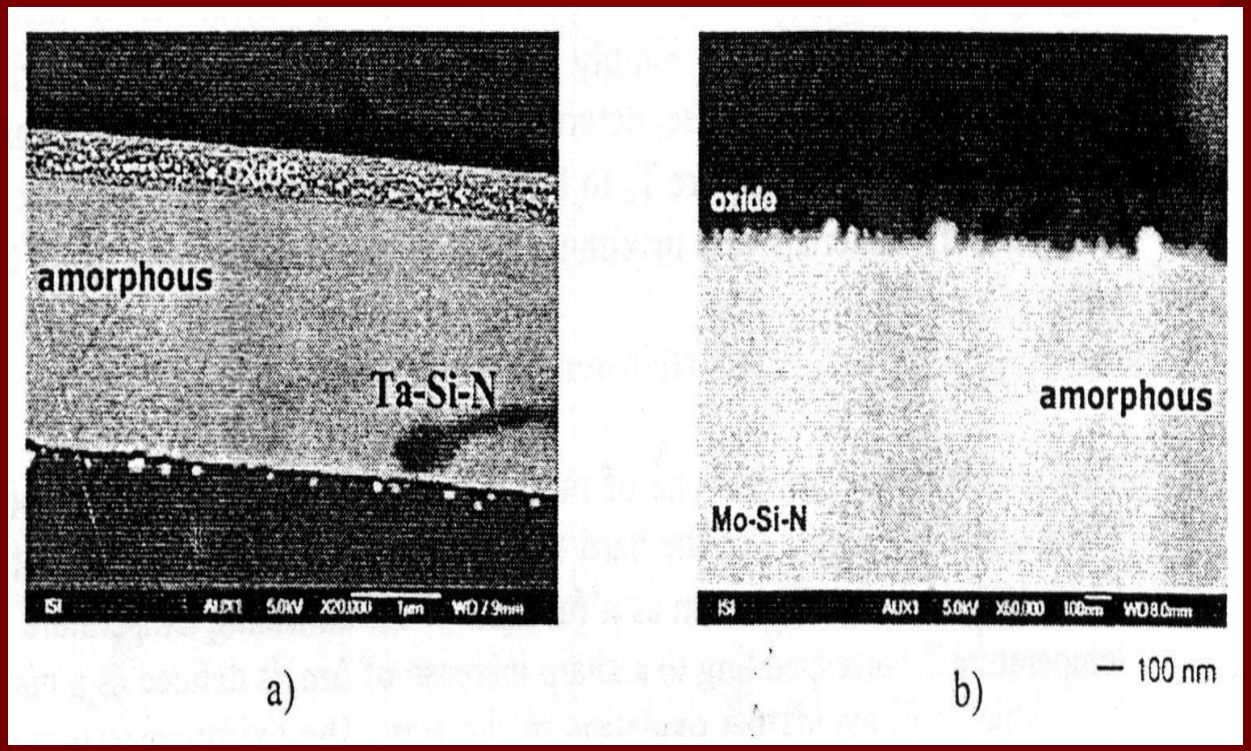




$Ti_{1-x}Al_x)N/\alpha–Si_3N_4$

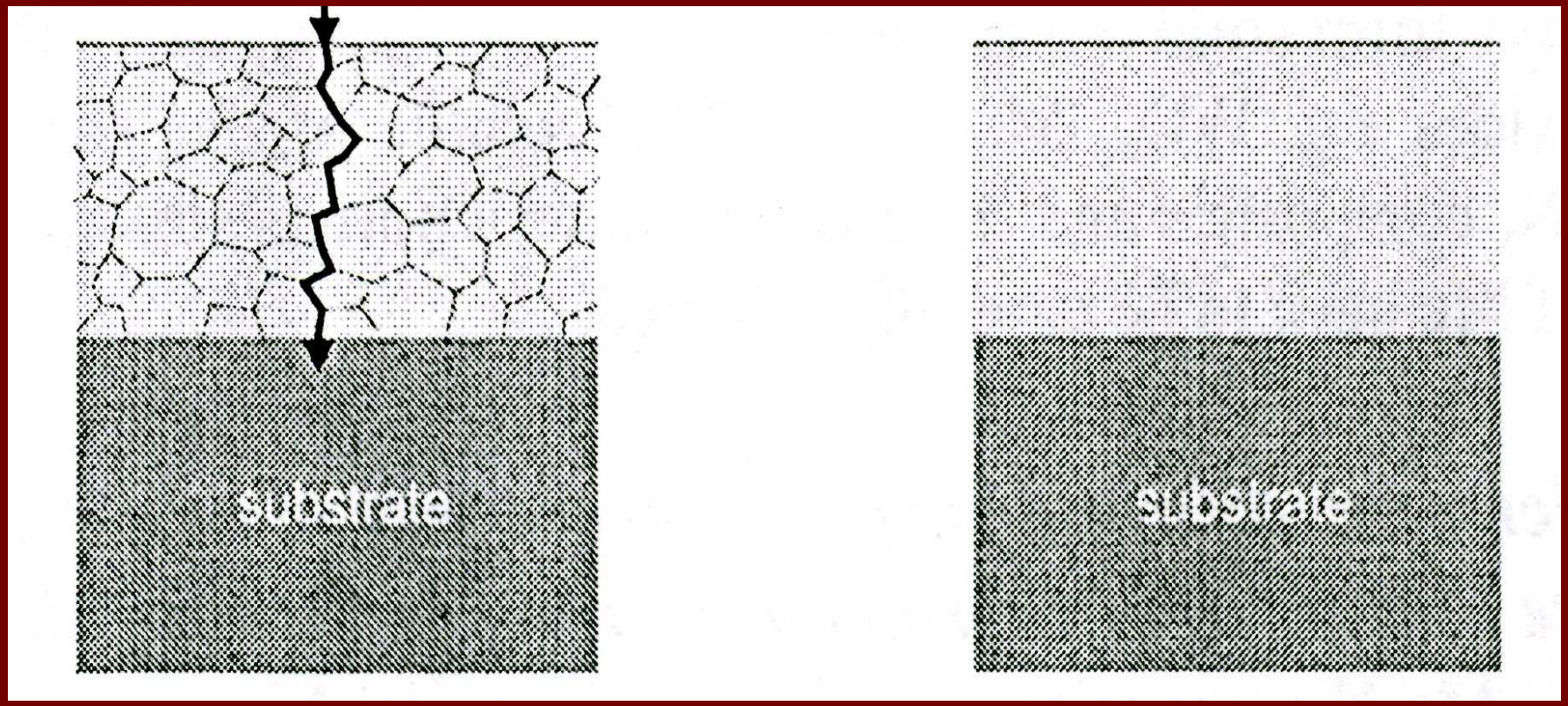
$TiN/\ \alpha–Si_3N_4/TiS_2$

Шлиф плёнки (а) Tα-Si-N и (б) Mo-Si-N на подложке Si (100) после высокотемпературного отжига в потоке воздуха при температуре T_a = 1300°C.



Существует всего один эффективный способ как достичь увеличения стойкости к оксидированию у твердых покрытий это прервать непрерывный путь вдоль границ зёрен от поверхности покрытия через всю его толщину до подложки. Этого можно достичь в том случае, если твердая плёнка будет аморфной. Это можно осуществить легко, если получить новое семейство композитов α-Si_3N_4/MeNx с высоким содержанием α-Si_3N_4 фазы

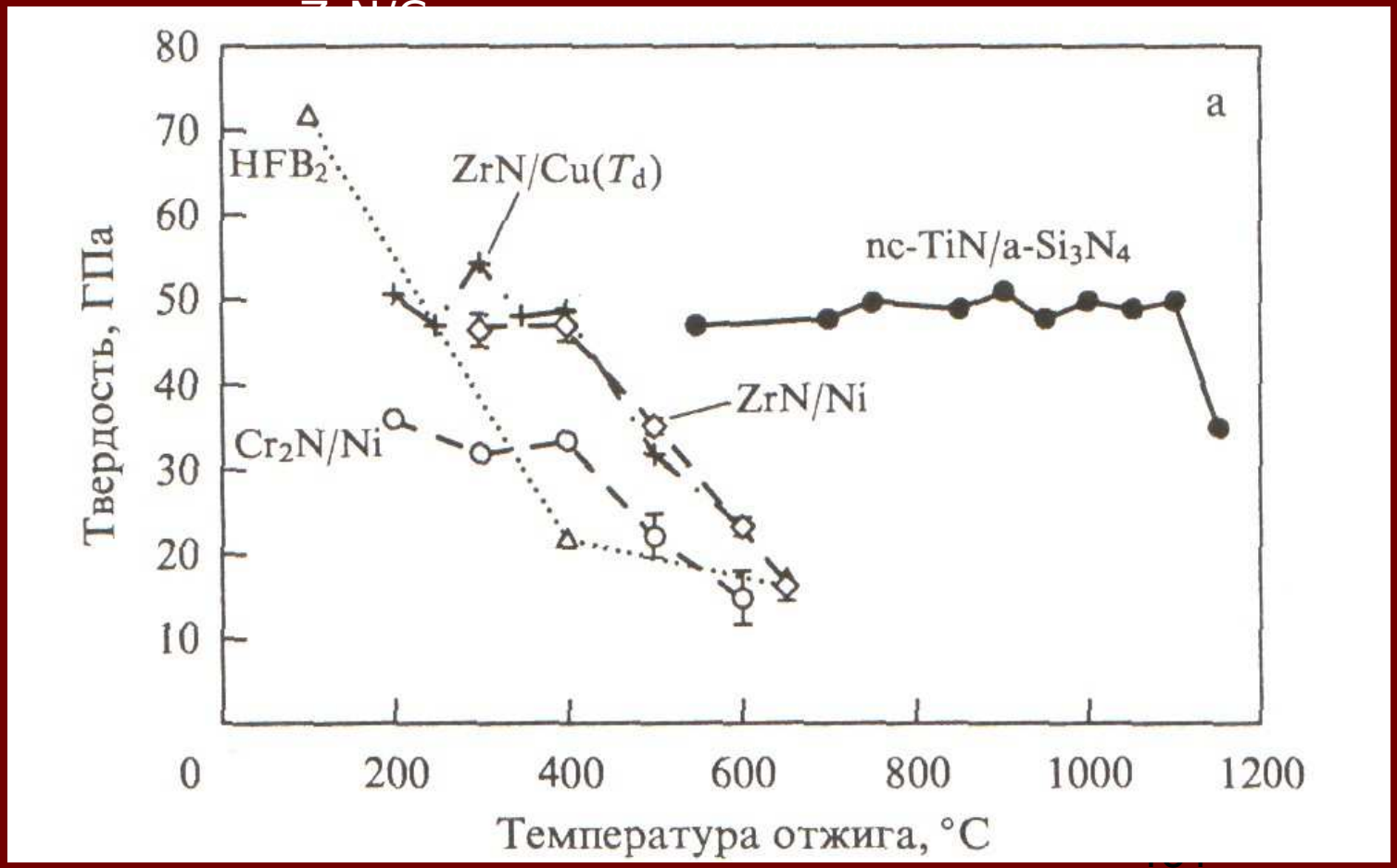
Схематическое изображение контакта подложки через твердую
нанокомпозитную пленку, с внешней атмосферой: а – пленка,
б – аморфная пленка

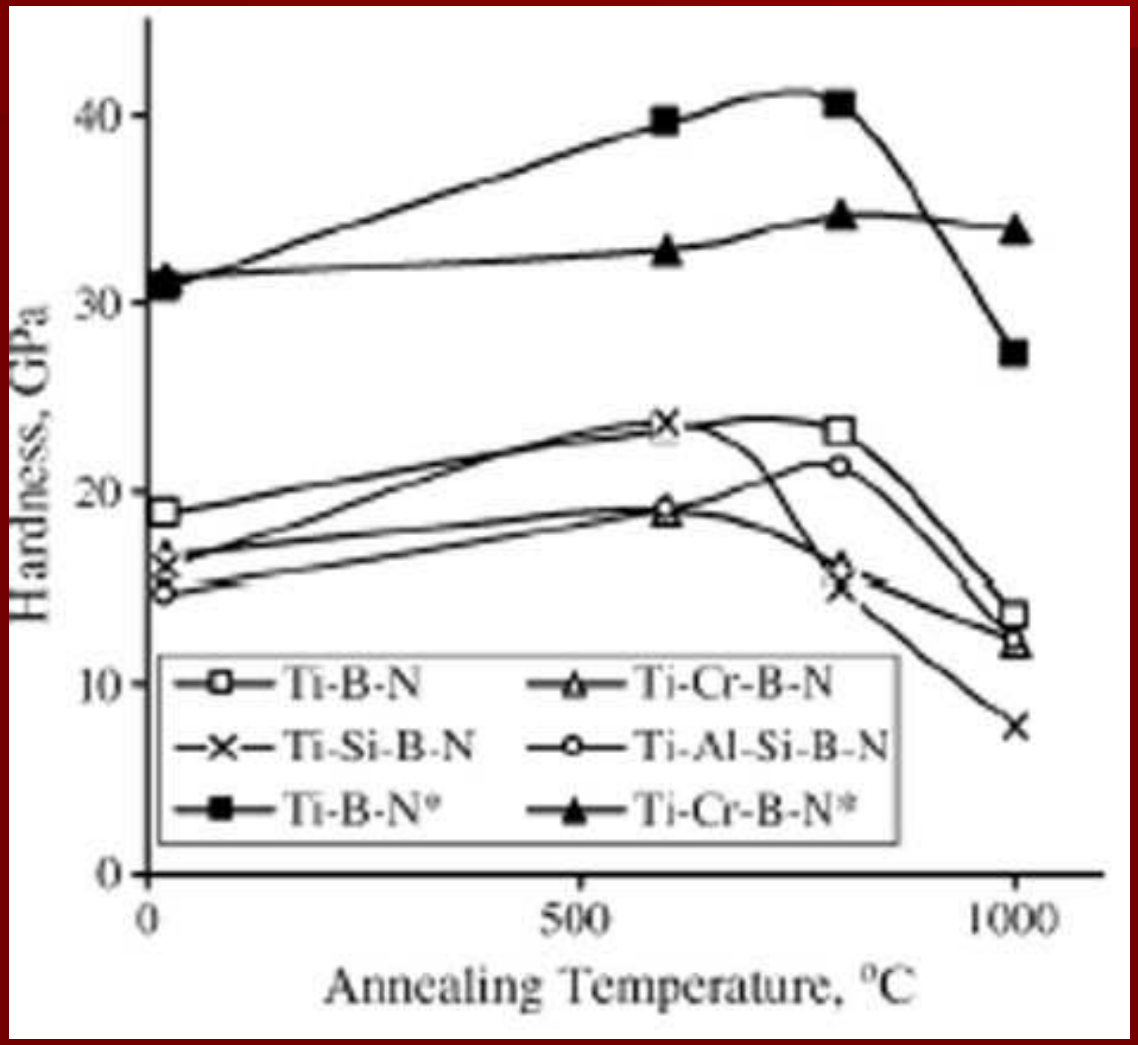


а

б

Зависимость твёрдости покрытий HfB_2, Cr_2N/Ni и ZrN/Ni, упрочнённых бомбардировкой энергетическими ионами и стабильных супертвёрдых нанокомпозитов nc-TiN/α-Si_3N_4 от температуры изотермического отжига в чистом азоте. Твёрдость измерялась при комнатной температуре после каждого шага отжига. Крестики показывают зависимость твёрдости покрытий




Hardness, GPa
40
30
20
10
0
0
500
1000
Annealing Temperature, °C
Ti-B-N
Ti-Cr-B-N
Ti-Si-B-N
Ti-Al-Si-B-N
Ti-B-N*
Ti-Cr-B-N*

Компоненты тройных, четверных и более сложных систем наиболее часто используемые для получения сверхтвердых материалов «нанокристаллические зерна – аморфноподобная связка»

nc-зерна

нитриды: TiN, CrN, AlN, ZrN, MoN, HfN...
карбиды: TiC, VC, ZrC, HfC, WC...
бориды: TiB_2, CrB_2, VB_2, ZrB_2 ...
силициды: $TiSi_2$, $CrSi_2$, $ZrSi_2$ ...
оксиды: Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2 ...

компоненты связки

Si-N, Al-N, B-N, C-C, B-C, W-B, Si-C...

ПЕРСПЕКТИВЫ

Вся деятельность будет сконцентрирована, в основном, на решении следующих проблем:

1. Получении плёнок с контролируемым размером зёрен в пределах от 1 до 10 нм с целью (a) исследовать, какие явления в наноструктурированных плёнках зависят от размера и (b) получение новых улучшенных покрытий с уникальными физическими и функциональными свойствами;
2. Нанокристаллизация из аморфной фазы;
3. Перенос электронного заряда между нанозёрнами с различным химическим составом и различной энергией Ферми, а также с целью получить плёнки с новыми функциональными свойствами;
4. Получение новых защитных покрытий со стойкостью к оксидированию, превышающей 2000°C ;
5. Получение новых систем PVD для производства наноструктурированных покрытий в новых физических условиях.

Также можно ожидать, что очень скоро тонкие наноструктурированные пленки смогут служить экспериментальными моделями для изобретения наноструктурированных объёмных материалов с заданными свойствами.

Вопросы

1.В каких условиях формируются нанокристаллические пленки.
2. Роль энергии осаждаемых ионов в ионно-плазменных методах.
3. Механизмы управления формированием нанокристаллических покрытий.
4. Что такое нанокомпозитные покрытия.
5. Какие существуют группы нанокомпозитных покрытий и как они классифицируются.
6. С чем связано повышение твердости в нанокомпозитных покрытиях.
7. Как влияет структура покрытий на термические свойства.

БИО-МАТЕРИАЛЫ

Требования, предъявляемые к биоматериалам

• *химические свойства*

– отсутствие нежелательных химических реакций с тканями и межтканевыми жидкостями
– отсутствие коррозии, или растворение с контролируемой скоростью

• *механические свойства*

– прочность (σ_c)
– трещиностойкость (K_Ic)
– сопротивление замедленному разрушению(усталости)
– износостойкость

• *биологические свойства*

– отсутствие реакций со стороны имунной системы (биосовместимость)
– срастание с костной тканью
– стимулирование процесса образования костной ткани (остеосинтеза)
– для быстрого прорастания костной ткани в имплантат необходимо наличие в последнем сквозных пор размером

Три основные группы веществ составляют кость: коллаген (25 мас. % – органическая составляющая костной ткани, или костный матрикс), фосфаты кальция (65 мас. % – неорганическая составляющая) и вода (10 мас. %). Кроме указанных веществ в костной ткани
присутствуют в малых количествах другие органические соединения (отличные от коллагена белки, полисахариды, липиды). Кроме Ca^{2+} и ой ткани представлен также другими

Иерархические уровни организации костной
ткани (VII уровень, не показанный на рисунке, связан с различным характером укладки коллагеновых молекул)

Костная ткань является композитом на основе нанокристаллического фосфата кальция и белка коллагена. Поэтому керамика и цементы на основе фосфатов кальция находят все большее применение в медицине в качестве материалов –имплантатов кости. Важнейшими параметрами биоматериалов являются состав, микроморфологические особенности порошковых прекурсоров, микроструктура

керамики и цементов.

Методом осаждения из водных растворов с использованием различных кальциевых солей (хлорида, нитрата, ацетата) были синтезированы порошки гидроксилапатита с различной микроморфологией (иглы, пластинки, равноосные частицы). Различия в размерах и форме кристаллов связаны с различной способностью

хности или к анионному замещению в

Образец биоцемента после механических испытаний

Используемые в настоящее время материалы можно разделить на три большие группы, применяя в качестве критерия отклик организма на введенный в него имплантат :

1) токсичные (окружающие ткани отмирают при контакте) – большинство металлов;

2) биоинертные (нетоксичные, но биологически неактивные) – керамика на основе Al_2O_3, ZrO_2;

3) биоактивные (нетоксичные, биологически активные, срастающиеся с костной тканью) – компози-ционные материалы типа биополимер – фосфат кальция, керамика на основе фосфатов кальция, биостекла.

Костная ткань является композитом на основе нанокристаллического фосфата кальция и белка коллагена. Поэтому керамика и цементы на основе фосфатов кальция находят все большее применение в медицине в качестве материалов – имплантатов кости. Важнейшими параметрами биоматериалов являются состав, микроморфологические особенности

Биоинертная керамика

Два свойства делают керамику привлекательной в качестве материала для изготовления имплантатов. Это ее исключительная химическая инертность и высокая прочность. Оба этих достоинства имеют также и обратную сторону. Так, устойчивость керамики по отношению к среде организма приводит к тому, что кость не может врасти в имплантат, и место контакта заполняется волокнистой соединительной тканью, которая механически охватывает инородное тело. Ясно, что такой контакт не может быть прочным. Похвальные прочностные характеристики керамики оборачиваются ее повышенной жесткостью. Также отметим еще один недостаток, присущий керамическим материалам. Это их повышенная хрупкость, то есть неспособности выдерживать заметные деформации без разрушения.

Несмотря на перечисленные недостатки, существуют области травматологии и ортопедии, где керамическим имплантатам нет альтернативы. В первую очередь это относится к протезированию тазобедренного сустава. Наиболее широко используют здесь керамику из оксида алюминия (Al_2O_3) с добавкой очень малых количеств MgO (менее 0,5%) с целью получения мелкозернистого поликристаллического материала. Низкой трещиностойкости, присущей керамике на основе Al_2O_3, лишен керамический материал, изготовленный из оксида циркония (ZrO_2) с добавками оксидов магния или иттрия. За свои великолепные механические характеристики

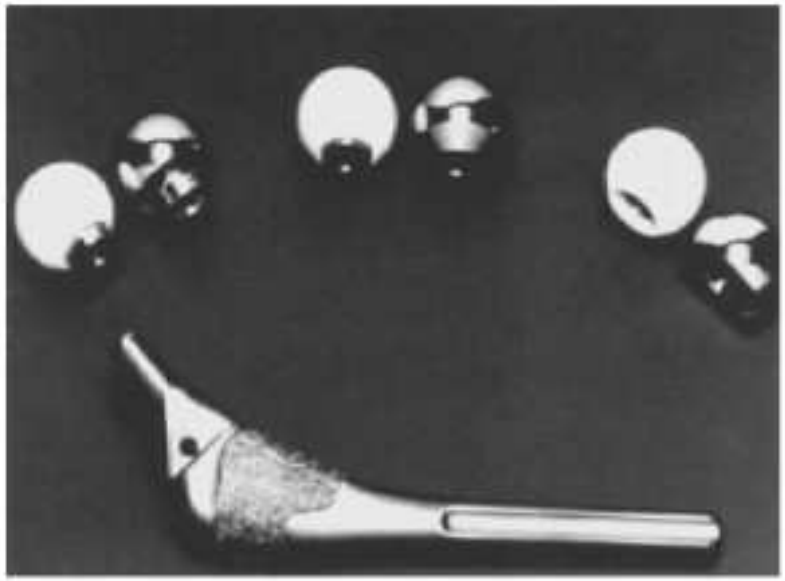
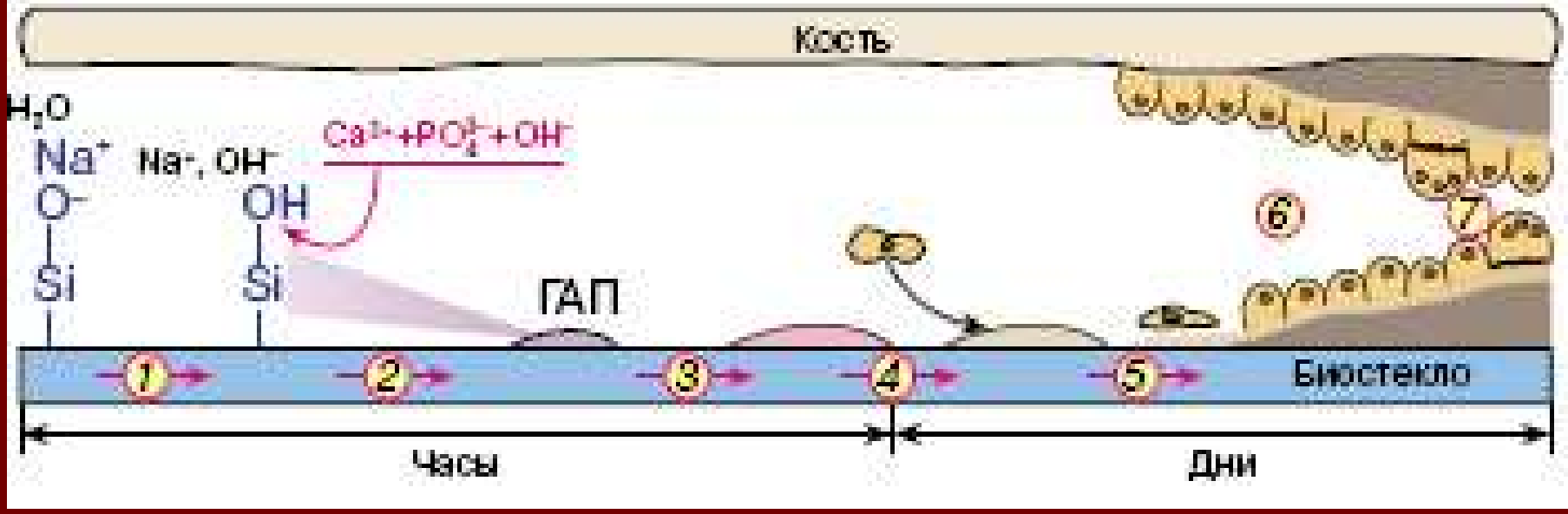


Табл . *Свойства керамики, применяемой в медицине*

Свойство	Al_2O_3	Mg–PSZ	TZP
Хим.состав	99.9% Al_2O_3 +MgO	ZrO_2	ZrO_2
Плотность (г/см^3)	3.97	5.74–6	>6
Прочность на изгиб (МПа)	500	450-700	900–1200
Прочность на сжатие (МПа)	4100	2000	2000
Модуль Юнга (ГПа)	380	200	210
Трещиностойкость K_{Ic}(МПа·м$^{-1/2}$)	4	7–15	7–10
Теплопроводность (Вт·м·К$^{-1}$)	30	2	2
Твердость (по Виккерсу)	2200	1200	1200

СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ БИОМАТЕРИАЛЫ

Биоактивные стекла, история использования которых насчитывает уже более 30 лет, содержат в своем составе оксиды Na_2O, CaO, SiO_2, P_2O_5. При создании большинства биостекол используется состав 45S5: 24,5% Na_2O, 24,5% CaO, 45% SiO_2, 6% P_2O_5. Изменяя состав, можно в широких пределах менять биоактивность таких материалов. Медленное охлаждение расплава указанных оксидов по специальным температурным режимам позволяет частично закристаллизовать стекло (при этом чаще всего образуется метасиликат кальция – волластонит $CaSiO_3$) и получить смешанные, стеклокристаллические материалы – биоситаллы, которые имеют более высокие по сравнению со стеклами механические характеристики. Биостекла и материалы на их основе не воспринимаются организмом как что-то чужое, напротив, серия биохимических реакций на границе биостекло–кость приводит к интенсивному образованию костной ткани в области контакта и в конечном счете к
врастанию имплантата в костную ткань. Следует отметить, что переходный слой между биостеклом и костью может иметь толщину до 1 мм (ср. со слоем волокнистой соединительной ткани, имеющим толщину порядка 1 мкм, в случае имплантирования биоинертной керамики) и быть настолько прочным, что перелом произойдет в



События” на границе биостекла и костной ткани:*1*– формирование Si–OH-групп на поверхности стекла в результате ионного обмена,*2* – образование аморфного фосфата кальция на поверхности гидратированного стекла и его кристаллизация в ГАП, *3*– адсорбция биологически активных веществ апатитовым слоем, *4*– “включение” иммунной системы; направленный выброс и адсорбция специфических костных белков, *5* – прикрепление недифференцированных клеток и их превращение в костные клетки,
6– рост костного матрикса и его минерализация, *7* – перестройка костной ткани и “зарастание” промежутка между стеклом и костью. Условно говоря, граница между “неживым” и “живым” проходит по стадиям *4* – *5*

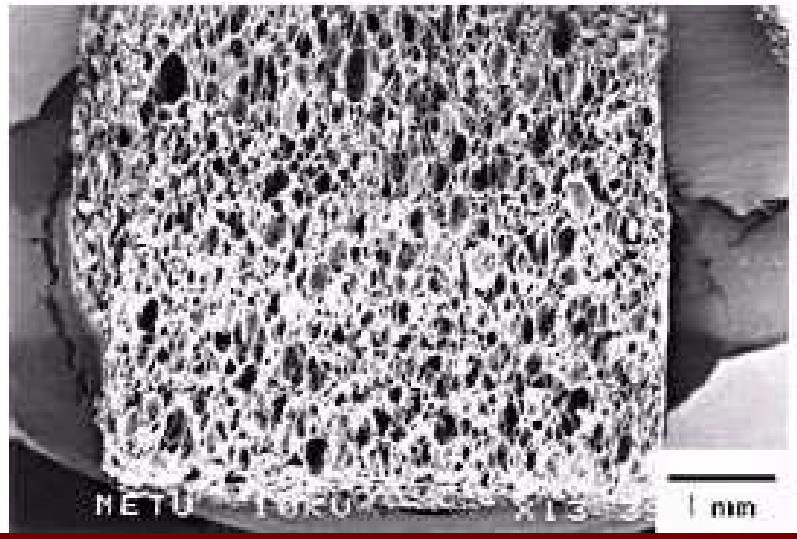
Биокерамика на основе гидроксиапатита (БАП)

*Керамические композиты на основе НАр (* ГИП - горячее изостатическое прессование; ГП - горячее прессование; в скобках – эффект от введения добавок).*

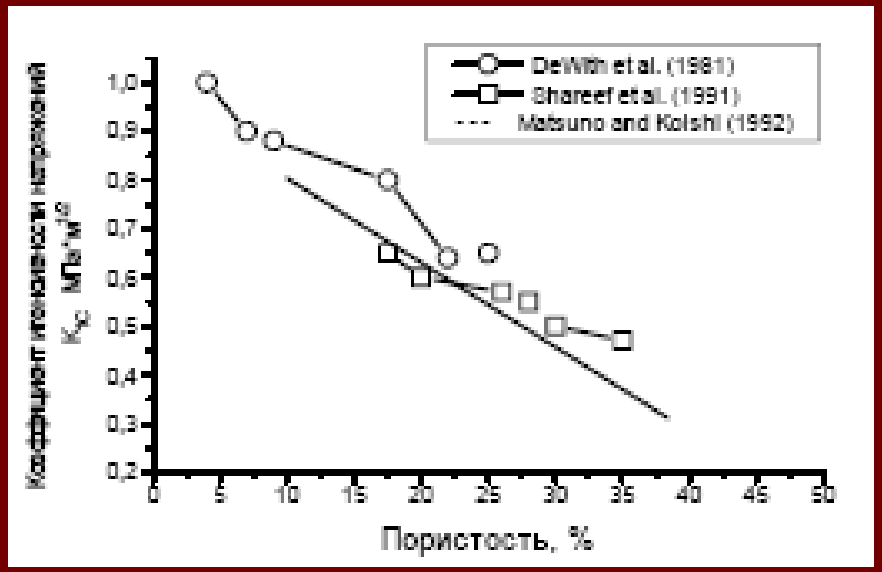
Армирующая добавка	Прочность на изгиб (МПа)	K_{1C} (МПа·м$^{1/2}$)	Фазовый состав матрицы	Процесс *
5-60 % об. вискеров (SiC, Si_3N_4)	180-300 (3х)	2.5-3.2 (1.8-3х)	НАр, α-,β-TCP	Отжиг: 1250-1300 °С ГП: 1000-1200 °С (+ГИП)
10-30 % об. металлических волокон	96-224 (2х)	3.7-7.4 (6-7х)	НАр	ГП: 1000 °С
5-30 % об. Al_2O_3	90-250 (1-2.5х)	1.4-2.5 (2х)	НАр, след. β-TCP	ГП: 1000-1250 °С
5-15 % об. SiC (дискообр. частицы)	...	...	НАр, α-, β-TCP	Отжиг: 1000-1200 °С
5 % вес. SiC (наночастицы)	110 (1.4х)	2.1 (1.6х)	...	...
10 % об. волокон Al_2O_3, C, ZrO_2	...	...	НАр, β-TCP	Отжиг: 1000-1150 °С
10-50 % об. (3Y) ZrO_2	160-310	1.0-3.0 (3х)	НАр, (α-,β-TCP)	ГП: 1050-1400 °С (+ГИП)
Нар/ 0-30% вискеров НАр	...	1.4-2.0	НАр	ГИП: 1000-1100 °С 190 МПа 2 ч.

- керамические композиты

Пористая керамика на основе ГАП



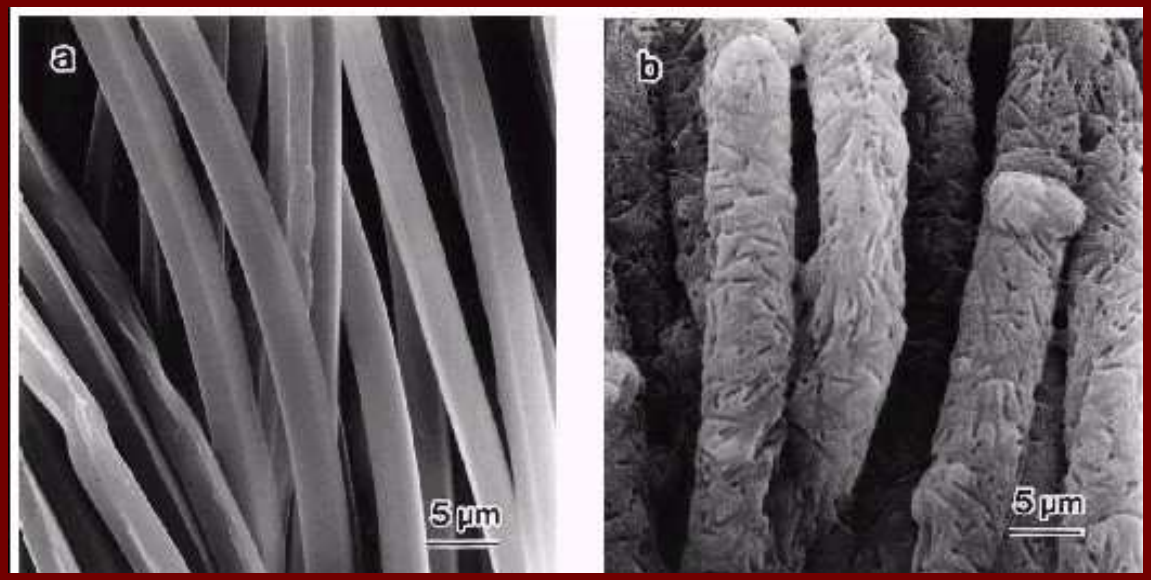
Пористая керамика из гидроксиапатита широко применяется как костный заменитель в силу хорошего срастания с костной тканью. Костная ткань прорастает в поры имплантата, тем не менее наличие крупных пор заметно ухудшает его прочность



Трещиностойкость ГАП керамики от пористости

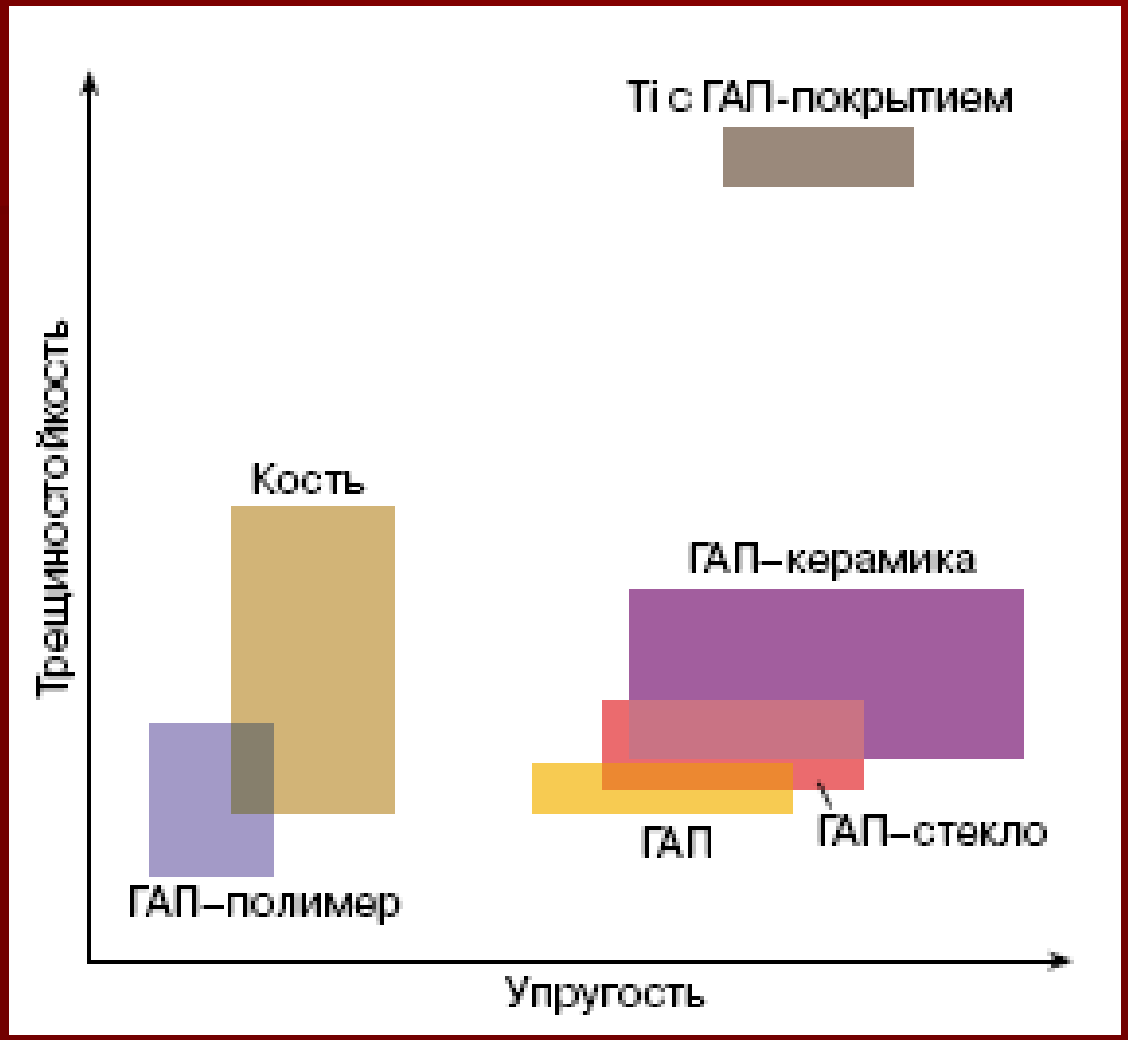
Композиционные материалы фосфат кальция – полимер

Стремление улучшить механические характеристики кальций-фосфатной керамики привело к созданию композиционных материалов на основе фосфатов кальция и различных полимеров.



Покрытие из ГАП (b) , на полимерных волокнах (a) в растворе-аналоге межтканевой жидкости

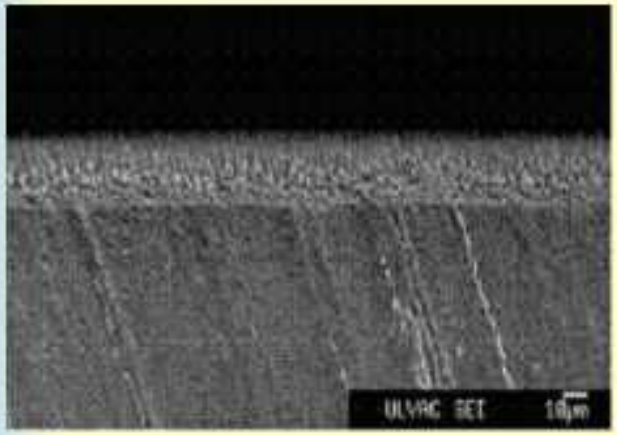
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БИОКЕРАМИКИ

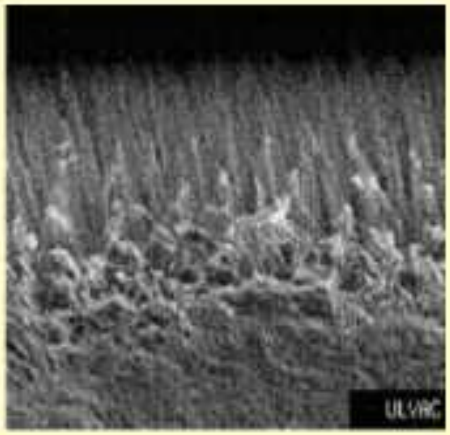


Сравнение механических свойств различных биоматериалов

Оборудование для получения наноструктурных материалов

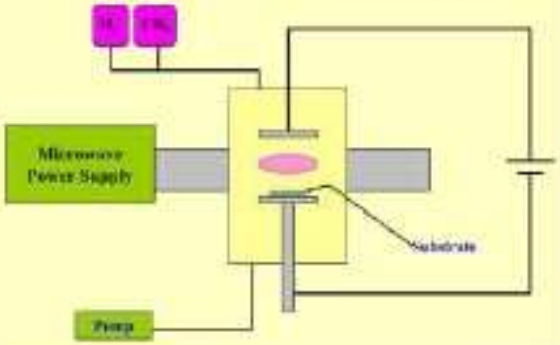
2000 год





Микрофотоснимок в растровом электронном микроскопе поперечного среза подложки с углеродными нанотрубками, выращенными на ней с помощью системы модели CN-CVD-100

На этом снимке можно увидеть, что углеродные нанотрубки растут на подложке вертикально вверх.



Принципиальная схема модели CN-CVD-100 (ULVAC, Япония)

Оборудование для получения наноструктурных материалов 2007

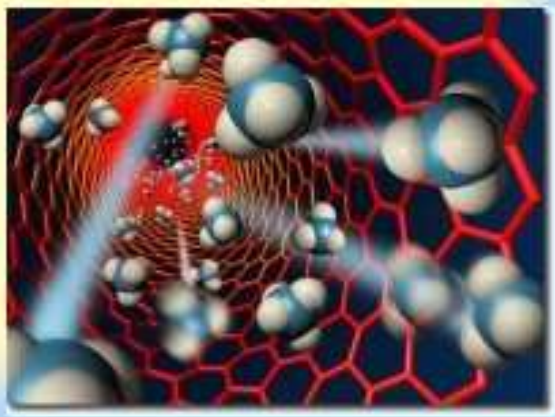
Лаборатория электрохимического синтеза из расплавленных солей

Углеродные нанотрубки, полученные в LiCl расплаве, средний диаметр нанотрубок ~ 150 нм

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

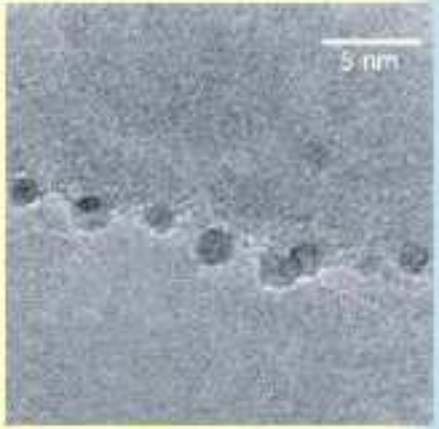
Направления исследований по нанотехнологиям в научных учреждениях НАН Украины

- Нанофизика и наноэлектроника
- Технология многофункциональных наноматериалов
- Строение и свойства наноструктурных материалов
- Бионаноматериалы: синтез и свойства
- Диагностика наносистем
- Атомно-молекулярная архитектура наноструктур
- Физика полупроводниковых наноструктур
- Физико-химия поверхностных явлений
- Синтез и формирование наноструктур
- Коллоидные наноразмерные системы
- Тонкопленочные нанотехнологии соединения неорганических материалов
- Физика и технология наноматериалов в экстремальных условиях



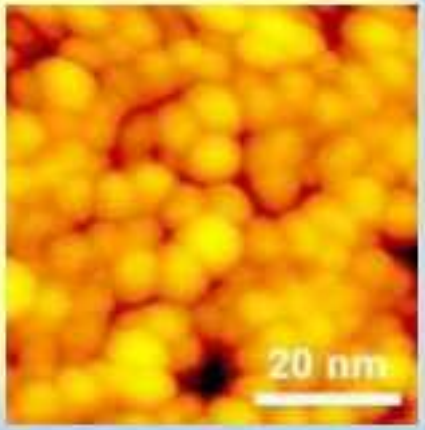
Суб - нанометровый кластер частиц золота – сильный катализатор

Нанокластеры золота размером менее 2 нм проявляют **сильные каталитические свойства** при критической конверсии токсичного моноксида углерода (CO) в менее опасную двуокись углерода (CO_2) даже при комнатной температуре.



Катализаторы на основе наночастиц золота могут найти широкое применение:

- в **защитных масках пожарников**;
- **при защите водородных топливных ячеек от загрязнения** окисью углерода;
- в процессах **преобразования паров метана в водород**;
- **в автомобилях** (разлагают оксиды азота и моноксид углерода до безвредных веществ).

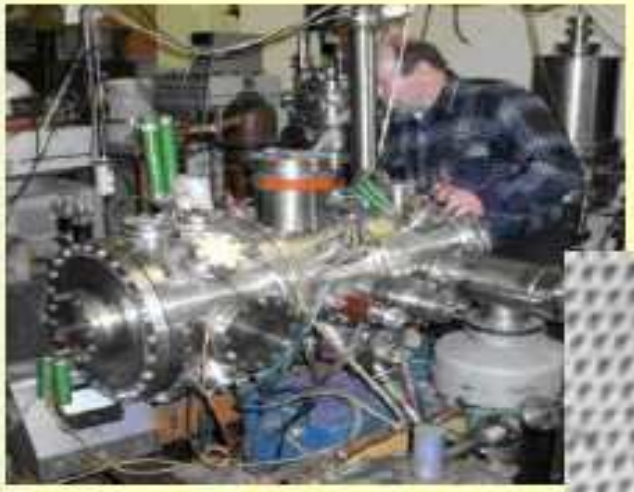


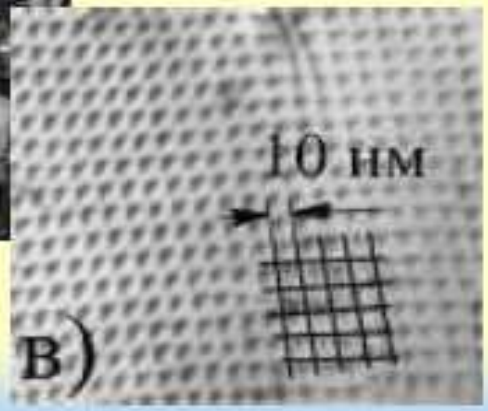
Материалы журнала Science, сентябрь 2008 г.

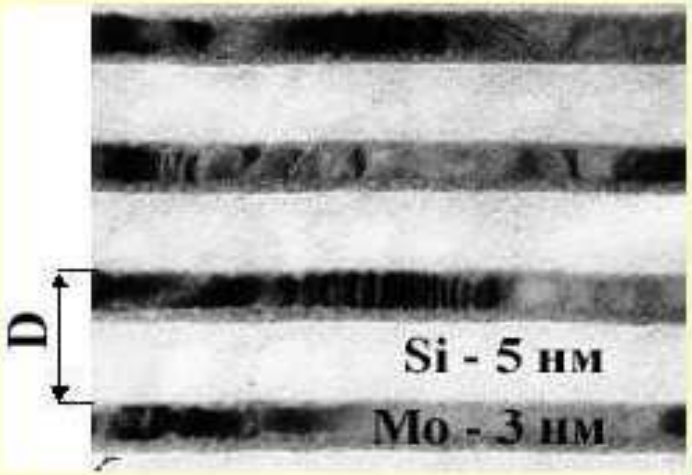
Синтез многослойных наноструктур на вакуумных установках с резистивным, электронно-лучевым и магнетронным распылением

Установлены новые явления:

- Размерное квантование
- Резонансное туннелирование
- Сверхпроводимость
- Гигантское магнитосопротивление







Поперечный срез многослойной наноструктуры Mo-Si

Полупроводниковые наноструктуры и сверхрешетки

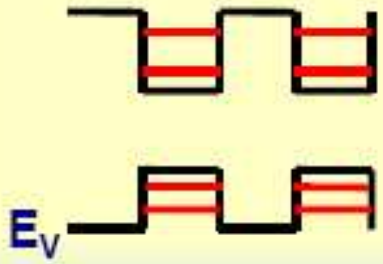
Созданы **одно-, двух- и трехмерные сверхрешетки наноструктур многослойных пленок** халькогенидных полупроводников.

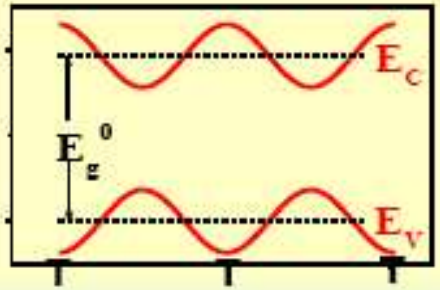
Впервые:

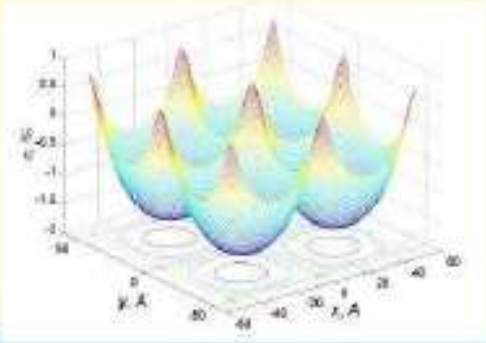
для **двухмерных** (дислокационных) сверхрешеток была обнаружена **сверхпроводимость;**

для **трехмерных** решеток PbSe-PbS найдены **спектры люминесценции** с квантовых точек;

для **одномерных** (композиционных) сверхрешеток найдено **резонансное туннелирование электронов** через ферромагнитный барьер EuS



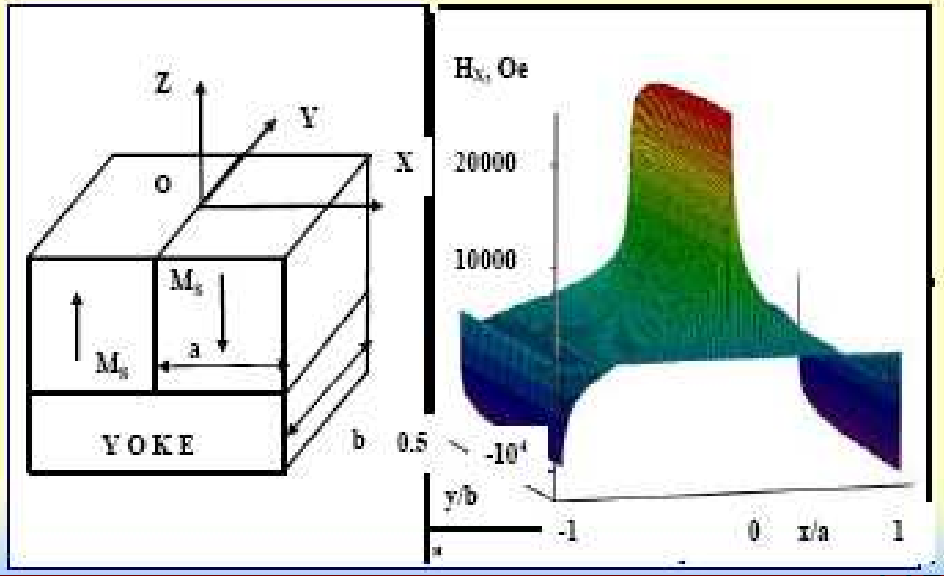




Нанопленочные датчики магнитного сопротивления

Нанопленочные датчики позволили открыть явление существования в системах постоянных магнитов зоны с гигантской магнитной анизотропией.

Это свойство магнитов найдет практическое применение в информационных технологиях для создания высокоплотных и сверхобъемных носителей информации.



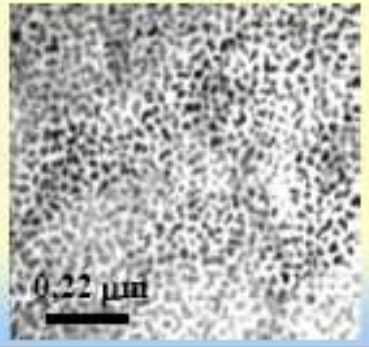
Материалы для термоэлектрических преобразователей энергии

Разработаны методы получения **тонкопленочных наноструктур для управления термоэлектрическими параметрами и создания высокоэффективных материалов** для термоэлектрических преобразователей энергии на основе полупроводниковых соединений типа IV-VI - PbTe, PbSe, Pb, SnTe

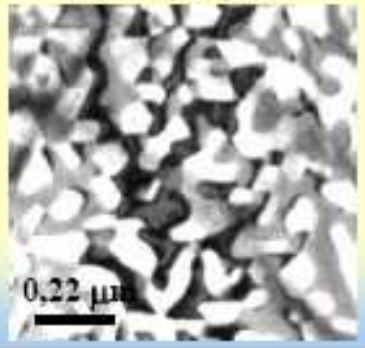
Работа выполнена вместе с учеными Массачусетского технического университета (США)

Структура тонких пленок PbTe

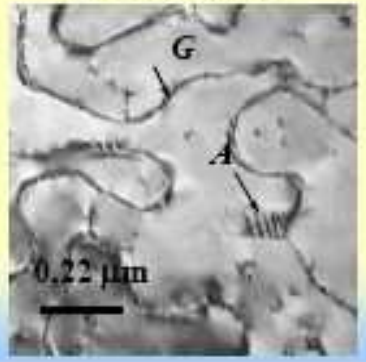
Островковая структура
d = 4 нм



Канальная структура
d = 10 нм



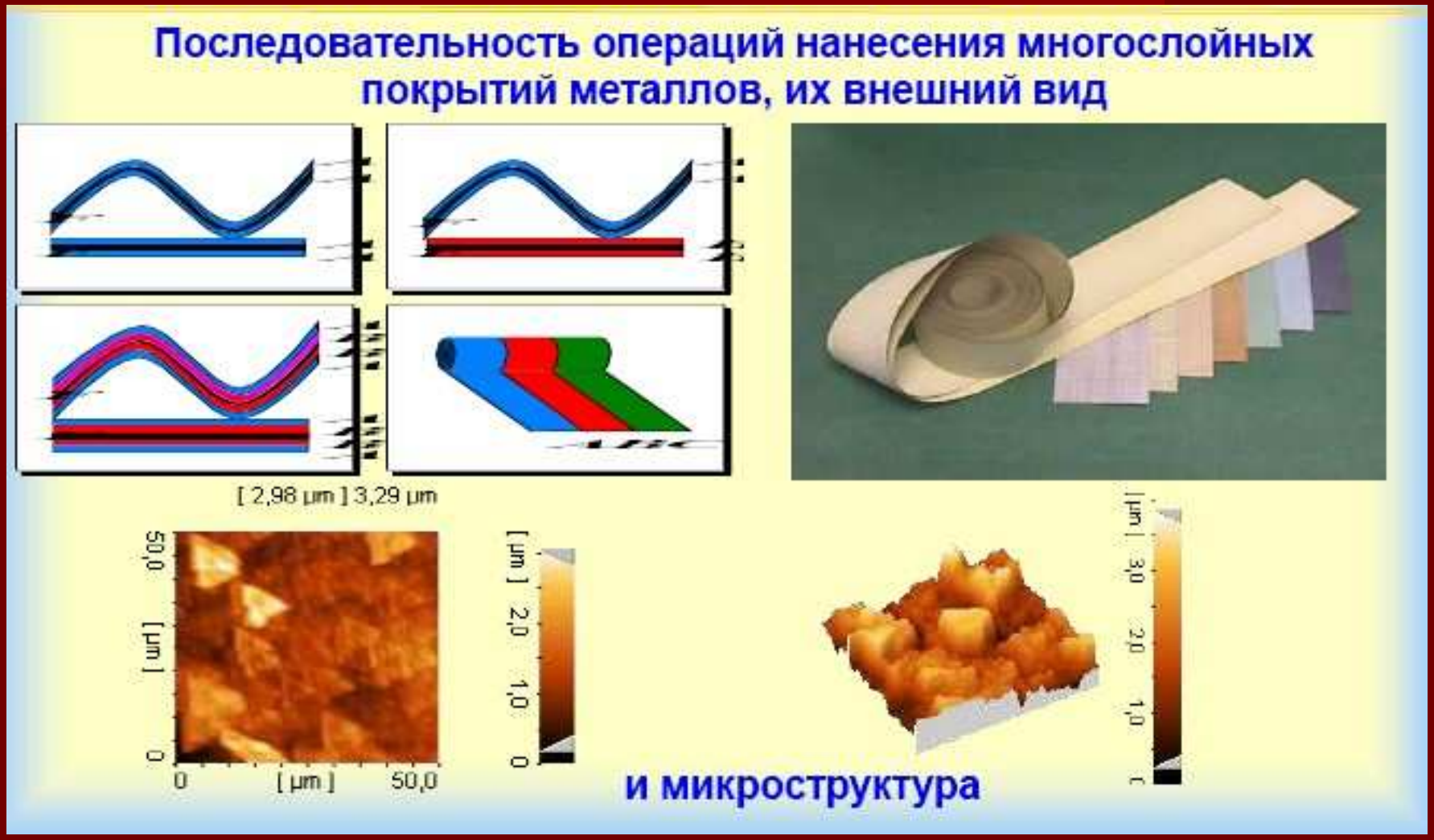
Сплошная пленка
d = 100 нм



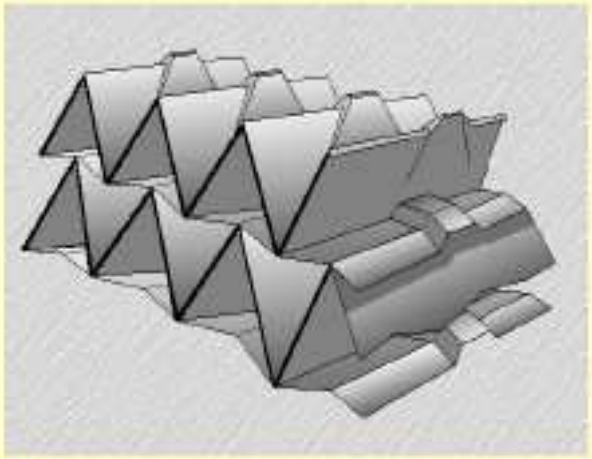
Технология диффузного карбидного поверхностного легирования

Структура карбидного слоя на стали 45 во время диффузионного легирования карбидом хрома при 1000°С

Нанокатализаторы - преобразователи вредных газовых выбросов



Нанокатализаторы - преобразователи вредных газовых выбросов



Конструкция преобразователя, его каналы

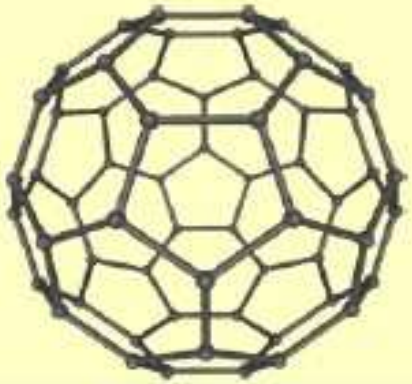
и структура движения газа в каналах

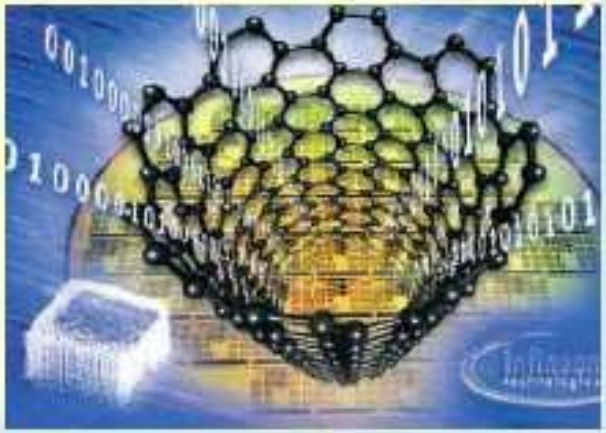
Структура и свойства углеродных пленок, полученных из пучка ускоренных ионов С60 (фуллерен)

Создана экспериментальная установка для получения сверхтвердых углеродных пленок в широком интервале энергий и температур.

Получены сверхтвердые пленки из ионов C_{60}, сепарированные по энергиям, которые по свойствам близки к алмазу.

Средняя энергия ионов варьировалась от 2 до 5 keV, температура подложки от комнатной до 900 K.

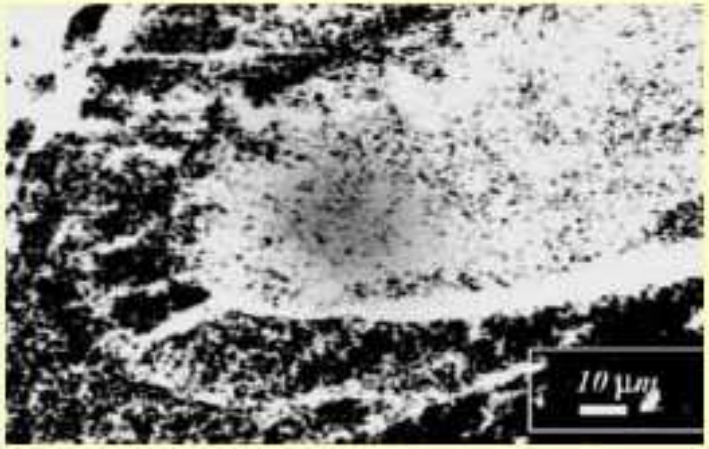




Многослойные пленочные композиции

Разработаны физико-технические основы нанесения многослойных пленочных композиций с наноразмерными толщинами слоев с периодом, изменяющимся в соответствии с заданным законом.

Это позволило создать фокусирующие и отображающие рентгенооптические системы для изучения медицинских и биологических объектов и диагностики плазмы.



Изображение кровеносного сосуда эмбриона человека получено впервые в мире

Создание наночастиц и нитевидных кристаллов тугоплавких бескислородных соединений в порах нитридкремниевой керамики

Керамические изделия на основе полученных нанопорошков обладают повышенной трещиностойкостью и высокой плотностью

Нанопробирки в серийном призводстве

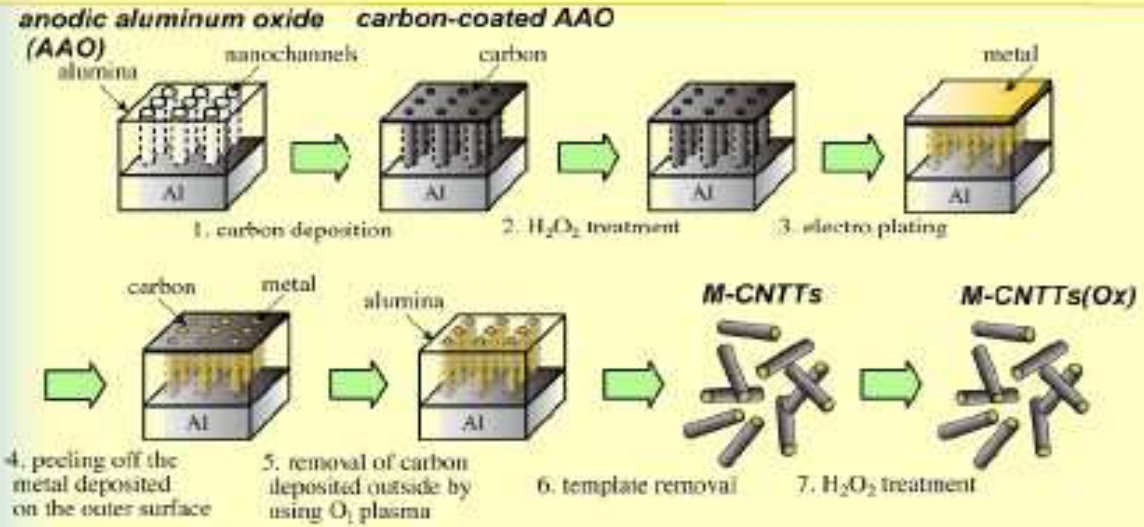


Схема синтеза магнитных нанопробирок

Взаимодействие взвешенных в воде нанопробирок с магнитом

Нанопробирки — это трубки, один из концов которых закрыт. Внутрь такой пробирки можно поместить, например, магнитные частицы. Образующиеся пробирки хорошо диспергируются в воде, что открывает множество их возможных применений, например, в области доставки лекарств.

Наноструктурированные биосовместимые с костной тканью керамические композиты и покрытия, магнитоуправляемые носители лекарственных препаратов для целевой терапии в медицине

Пористая
нанокерамика из
гидроксиаппатита
кальция
для костной хирургии

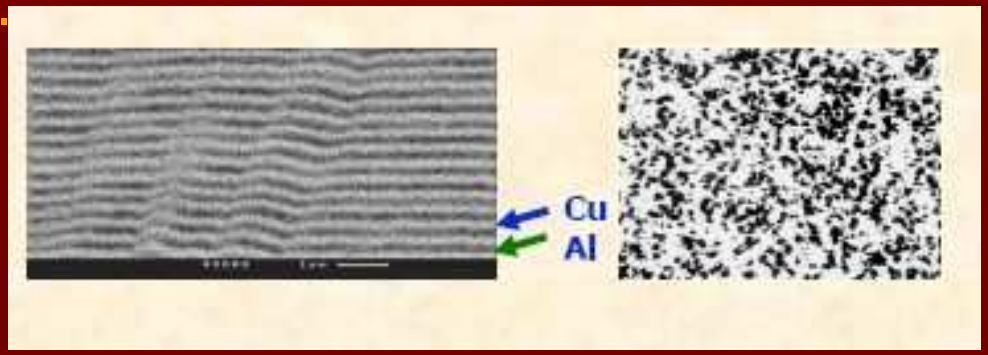
Наноструктурированные
биосовместимые
покрытия гидроксиаппатита кальция
на
титановых и сапфировых
медицинских
имплантатах

Наноматериалы с высокими прочностными и корзионностойкими свойствами, полученные способом интенсивной пластической деформации

Пластины для травматологии и ортопедии, изготовленные из титана ВТ**1-0**

Свойства	В исходном состоянии	После обработки
Предел прочности, МПа	450	900
Пластичность, %	30	37

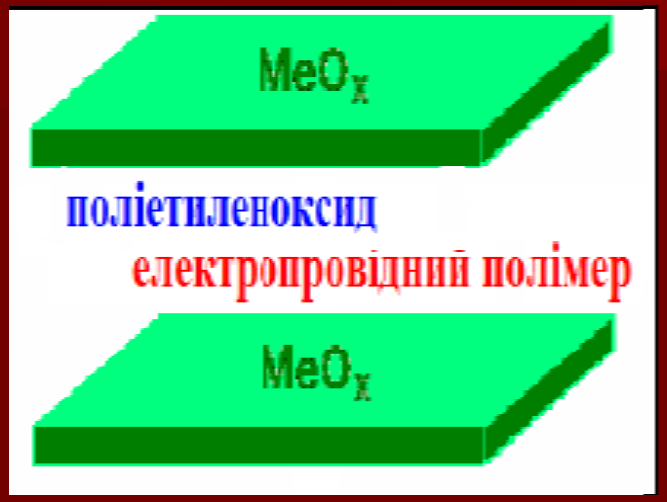
Наноструктурные композиты для новых технологий сваривания перспективных конструкционных металлических материалов, не поддающихся свариванию в обычных условиях жаропрочные нанодисперсные алюмокомпозиты для авиационной и космической техники.



технологии получения покрытий в наноструктурном состоянии, повышающие защитные и механические свойства лопаток газовых турбин и конструкционных материалов

Магнитомягкие нанокристаллические сплавы для сердечников высокоэкономичных трансформаторов в телекоммуникационных системах, электротехнике, силовых устройствах электровозов, датчиков феррозондовых магнетометровметаллические и металлоксидные нанопленоки для датчиков магнитного поля,
устройств спинтроники и защитных фильтров в системах

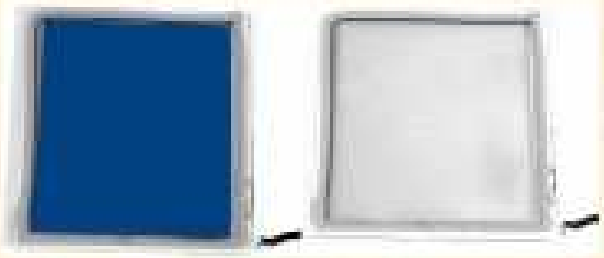
Нанокомпозиты для светоизлучающих диодов, материалы для литиевых аккумуляторов высокой емкости, систем записи информации и преобразования солнечной энергии



Гибридные нанокомпозити наоснове полимеров и V_2O_5 для катодов литиевых аккумуляторов

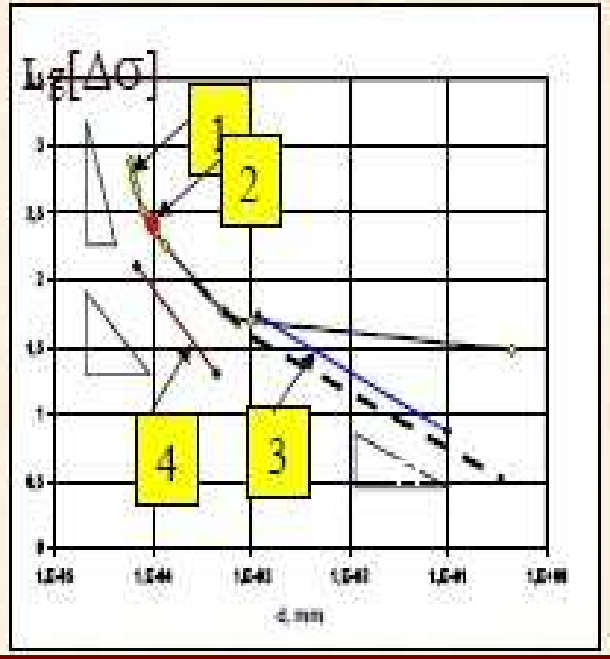
Электрохимические и электрохромные устройства на основе наноструктурированных материалов

Химические источники тока на основе наноструктурированных оксидов Mn, Cr, Co, W.



Электрохромный светофильтр в окрашенном и обесцвеченном состоянии.

Высокопрочные металлические покрытия



1 - магнетронные **Cr** покрытия**; 2 -** ионно**-**плазменные **Cr** покрытия**;**
3 - (Fe-C);
4 - (Fe-0,49%Ti)

Твердость наноструктурных пленок **Cr** превышает **20** ГПа и приближается к твердости керамик**,** а твердость наностуктурных пленок **Fe, Mo, Ni** составляет **5 - 8** ГПа

Технологии получения и спекания нанокристаллических порошков титаната бария для многослойных конденсаторов на основе керамик твердые, радиационно-стойкие, электропроводящие масла для космического и наземного использования на основе интеркаллированных наносистем дихалькогенидов переходных металлов, нитрида бора и углерода.

Наноструктурированные катализаторы для сгорания метана в процессах газоочистки и углеводородного топлива в газовых турбинах,

нанокатализаторы для очистки газов от вредных промышленных выбросов

Линия получения нанопорошков металлооксидов для создания керамических изностойких элементов приборов и устройств машиностроения.

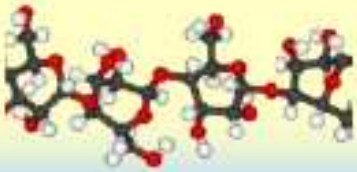
Наноматериалы с высокой стойкостью до абразивного износа, пригодных для инструментальных материалов тонкого точения.

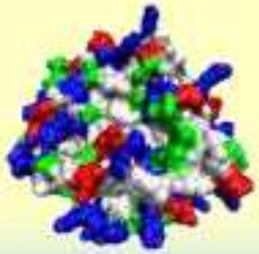
Материалы с квантовыми точками германия на кремнии со стабильной полевой электронной эмиссией для создания приборов ночного видения, работающих без охлаждения

ПРОГНОЗЫ, ИДЕИ

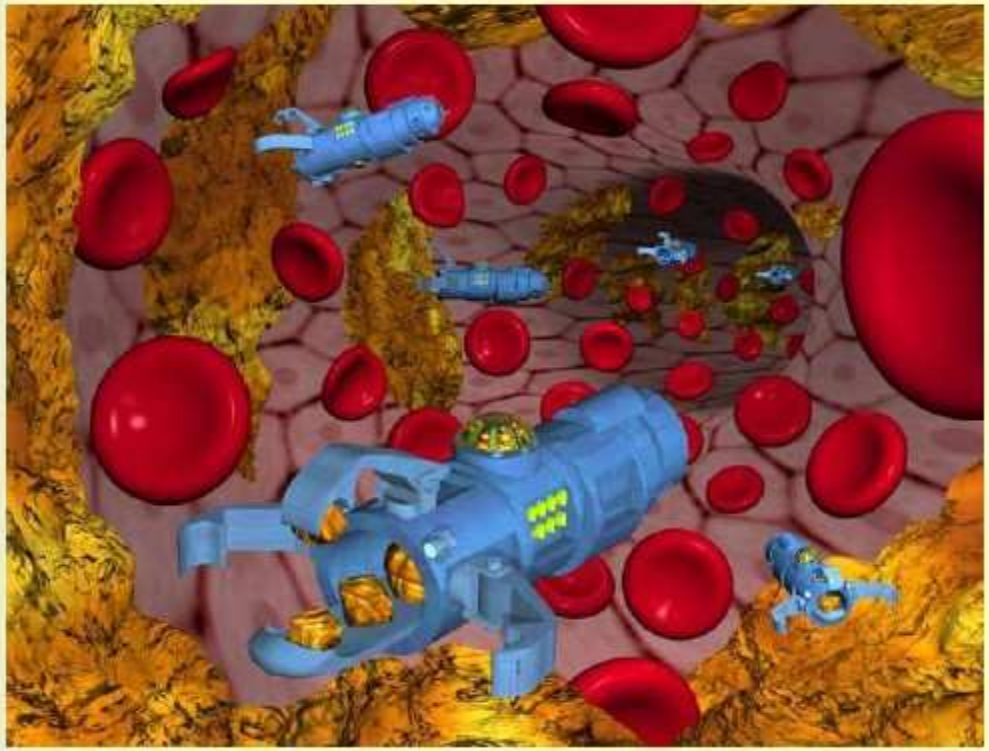
Три главных направления развития современных нанобиотехнологий

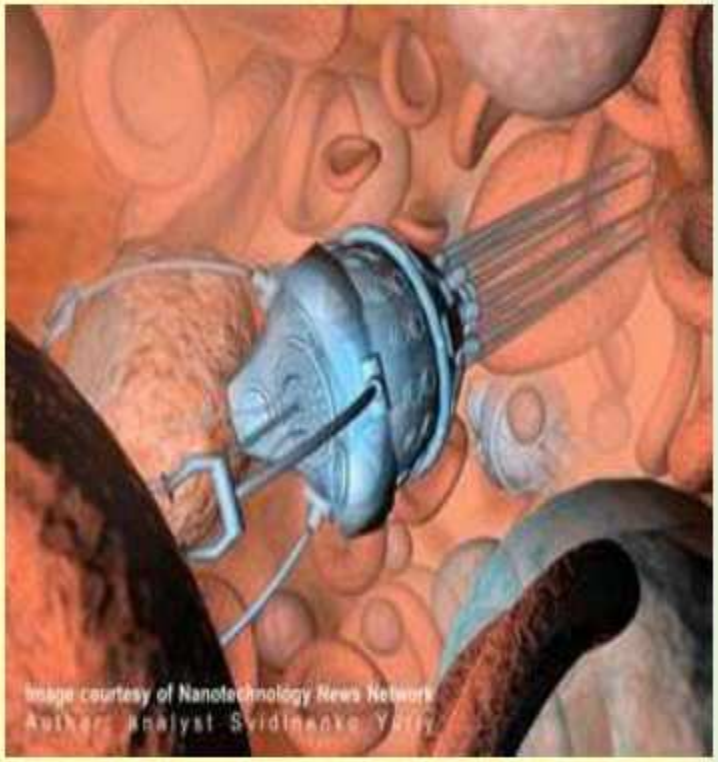
- **Нанобиотехнологии живых систем. Придание живым системам** (микроорганизмам) путём направленной модификации **свойств, необходимых для обеспечения определённой функции**. Использование микроорганизмов как продуцентов наноматериалов.
- **«Полусинтетические» нанобиотехнологии**. **Использование биополимеров**: белков, нуклеиновых кислот, других молекул и их комплексов **для создания различных нанобиотехнологических устройств** (биомоторов, пор, сенсоров).
- **«Синтетические» нанобиотехнологии**. Предполагается **использование явления самосборки или синтеза органических и неорганических молекул для создания устройств из многочисленных атомов, упорядоченных друг относительно друга.**





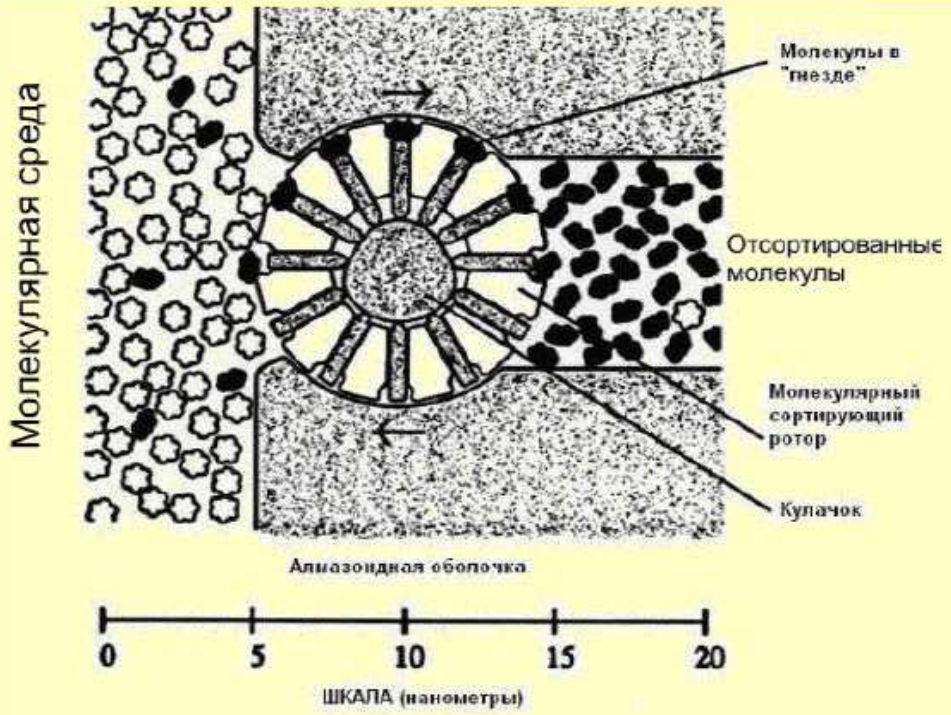
НАНОРОБОТЫ





Микроскопический робот для поиска в кровеносных сосудах поврежденных кровяных телец и их лечения. Создает движение гибкий упругий винт из нанотрубок. Винт изгибается по спирали и вращается в жидкости.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОРТИРУЮЩИЙ РОТОР



Гнезда" ротора сортируют молекулы из 20 и менее атомов со скоростью 106 *мол/сек.*

Селективно связывают заданные молекулы и удерживают их, пока молекула не окажется внутри устройства.

Роторы при энергозатратах в 10-22 Дж на мол и массе $2x10^{-21}$ кг сортируют молекулы. Размеры (7x14x14 нм). Создают давление в 30 000 атм. Обратимы для нагнетания и выгрузки газов, воды и глюкозы. Каскад МСР позволят нагнетать в резервуары химически чистые вещества без чужеродных молекул

Космический лифт

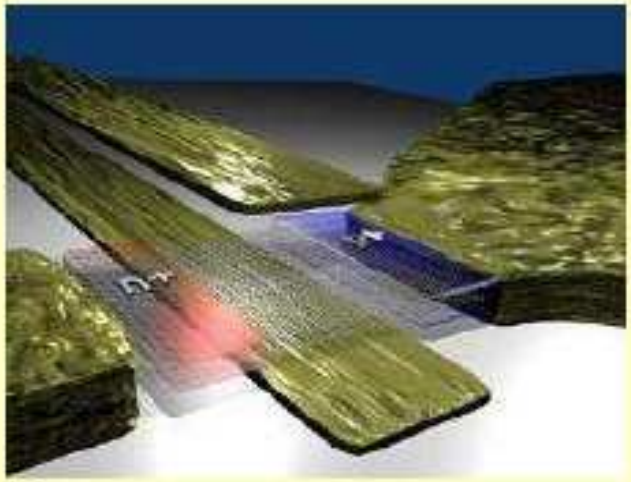
Космический лифт **– это трос длиной в несколько десятков тысяч километров, соединяющий орбитальную КС с платформой, размещенной на Земле**

NASA планирует построить «космический лифт» на основе троса состоящего из многослойных нанотрубок длиной до 1 метра

Нить диаметром 1 мм, состоящая из нанотрубок, могла бы выдержать груз в 20 т, что в сотни миллиардов раз больше ее собственной массы

Графен может стать основой для новых транзисторов

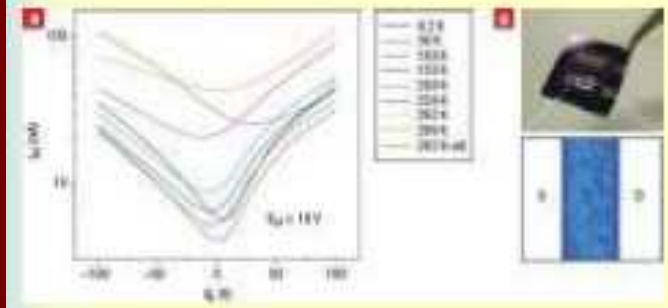
Двухслойный графен является перспективной основой для создания **TFET-транзисторов** (Tunneling Field Effect Transistors, транзисторов на туннельном эффекте), считают ученые Пизанского университета. Переключение в таких устройствах будет облегчено в силу высокого входного и выходного тока даже при низком напряжении питания.



Двухслойный графен — более эффективен для туннельного эффекта, нежели обычный графен

Тонкослойные графеновые пленки для нанотранзисторов

Фотографии тонких пленок оксида графена на стеклянной (а) и пластиковой (б) подложках



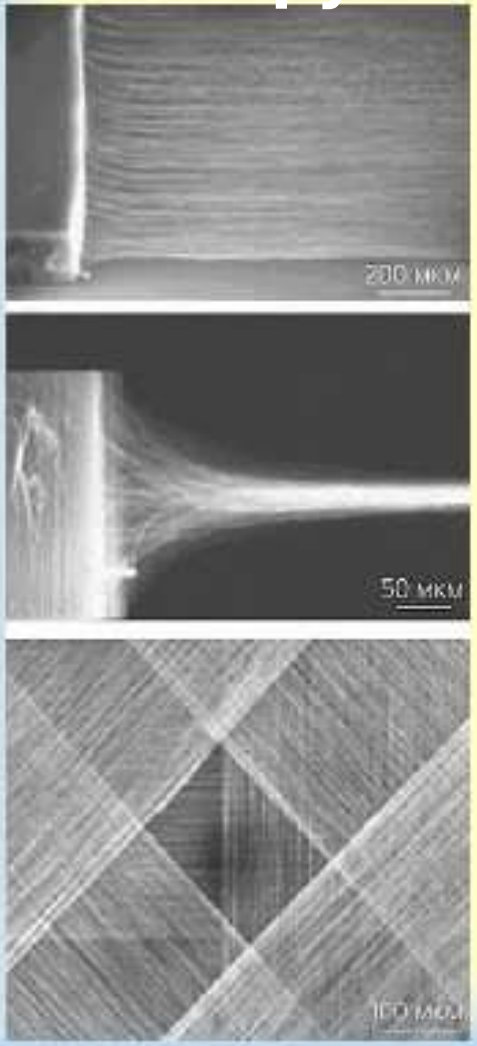
Вольтамперные характеристики тонкой пленки восстановленного оксида графена при различных температурах

Графен – самый прочный материал на Земле. Также он имеет самую высокую среди известных материалов подвижность электронов. Это многообещающий материал для изготовления компонентов электроники.

Электронные устройства на основе тонких пленок графена могут иметь блестящее будущее.
Они пригодны для создания транзисторов и электродов для органических фотоэлементов.

Американскими учеными предложен способ синтеза монослойного графена с помощью вакуумной фильтрации.

Прозрачный лист из углеродных нанотрубок



Группе американских и австралийских исследователей удалось изготовить из нанотрубок очень прочную ткань.

В качестве исходного материала они использовали высокоориентированные многослойные нанотрубки диаметром ~10 нм и длиной от 70 до 300 мкм, синтезированные термокаталитическим разложением ацетилена. Листовой материал получили из напоминающего траву (или лес) массива нанотрубок.

Вручную (со скоростью ~1 м/мин) его вытянули в лист площадью ~500 см2 и поверхностной плотностью 2.7 мкг/см2.

Наряду с высокими оптическими и электрическими характеристиками полотно обладает великолепными механическими свойствами: удельная прочность на растяжение 18-слойного листа достигает 465 МПа/(г/см3). Это существенно превосходит параметры сверхпрочной стали и алюминиевых сплавов.

Прикладное использование научных разработок

Наномодификация эпоксидных олигомеров для изготовления стекло-,
базальто- и углепластиков, ультразвуковая технология изготовления изделий из наномодифицированного углепластика. Организация разработчик - институт электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины. Предприятие внедрения- КБ «Южное» (г. Днепропетровск).
Магнитопроводы трансформаторов, телекоммуникационных систем, сердечников измерительной аппаратуры. Организация разработчик - Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова НАН Украины. Предприятия внедрения - ОАТ “ЭНЕРГОТЕРМ” (г. Винница), завод „Электровозостроения” (г. Днепропетровск), ОАТ „Киевский завод автоматики им. Г.И.Петровского” ТОВ „ИМПУЛЬС”(г. Запорожье), ЗАТ „Тираспольский электроаппаратный завод” (Молдова).
Технология дуплексной обработки порошковых покрытий на основе никеля потоками плазмы и электронным излучением для защиты от коррозии кранов в кислой среде в условиях абразивного износа. Организация разработчик - Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова НАН Украины. Предприятие внедрения - Мариупольский коксохимзавод.
Синтез кальциевых гидроксоаппатита и фтороаппатита в качестве бионаноматериалов для медицины. Организация разработчик - Физико-

химический институт им. О.В.Богатского НАН Украины. Предприятие

Технология изготовления радиационно-стойкого фотопреобразователя на основе структуры **In_2O- Ga_2O_3- GaSe** для производства фотоприемников и фотоизлучателей**.** Организация разработчик - Черновицкое отделение Института проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины. Предприятие внедрения - ЦКБ «Ритм» (г. Черновцы).

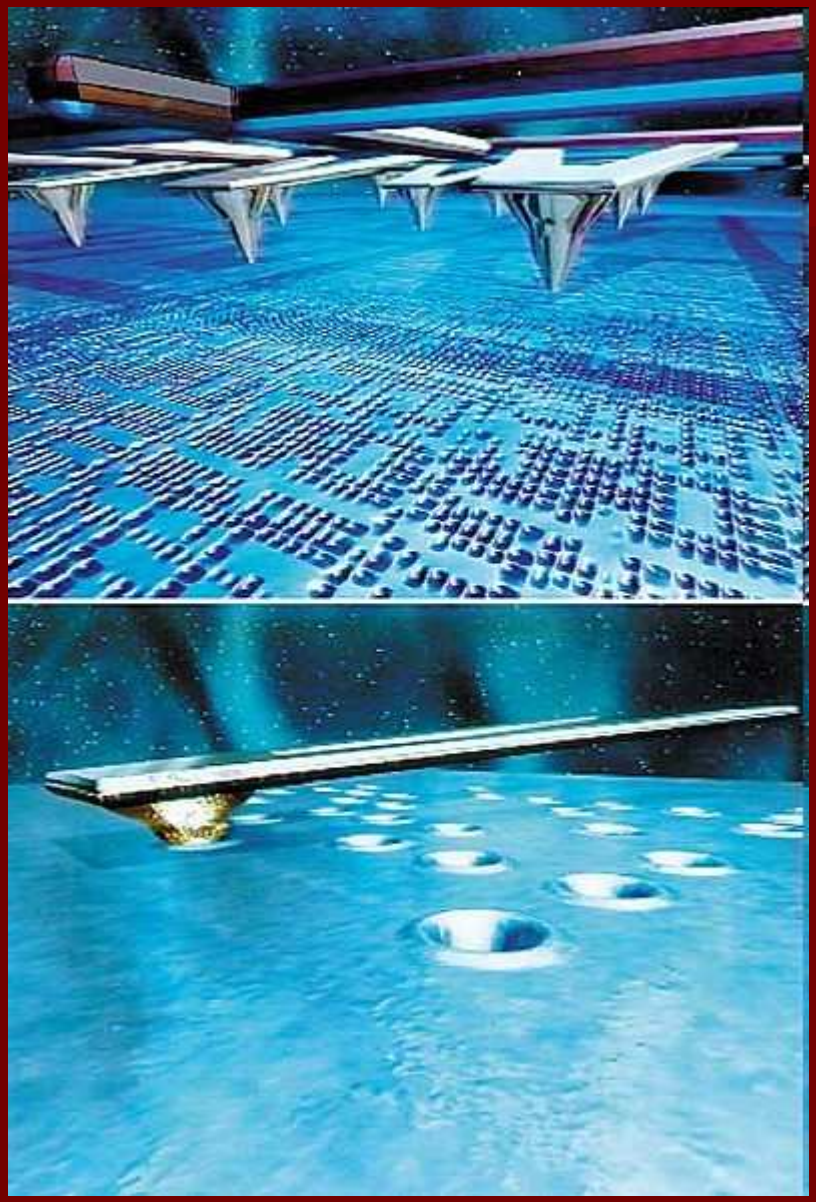
Наноразмерные стойкие дисперсии каолинита в качестве гетерокоагулянтов**,** сорбентов**.** Организация разработчик - Институт биоколлоидной химии им. Ф.Д.Овчаренко НАН Украины. Предприятие внедрения - предприятие «Етекс».

Установки для очистки высококонцентрированных сточных вод с использованием ультрадисперсных фаз гидрооксидов железа**.** Организация разработчик - Институт биоколлоидной химии им. Ф.Д.Овчаренко НАН Украины. Предприятие внедрения - «Геофизприбор».

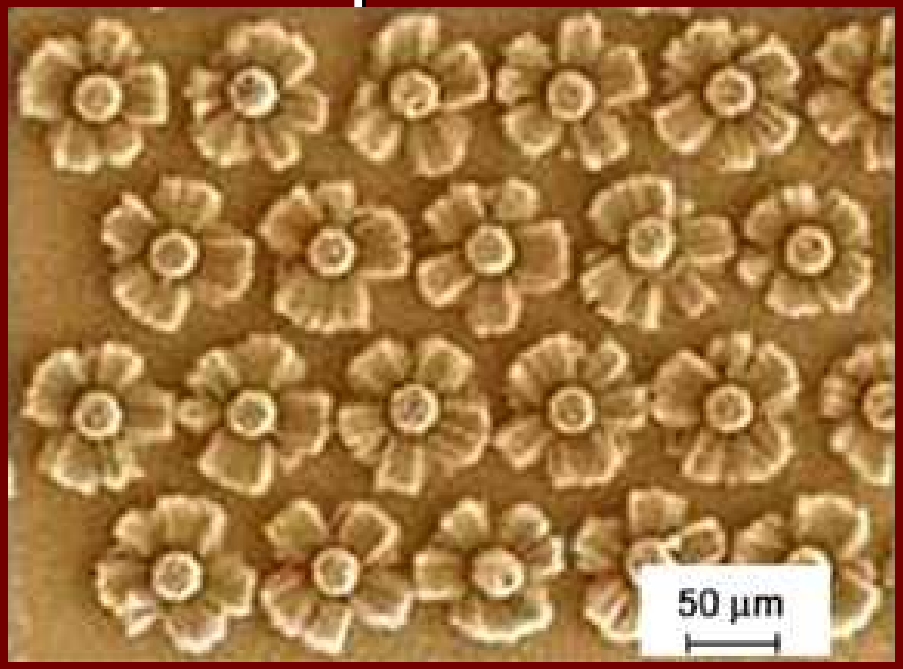
Технология получения нанодисперсного диоксида циркония для износоустойчивых сопел гидросбивов окалины**,** плунжеров шахтных гидронасосов и маслостанций**.** Организация разработчик - Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины. Предприятия внедрения - Мариупольский МК им. Ильича, шахта им. А.Ф.Засядько.

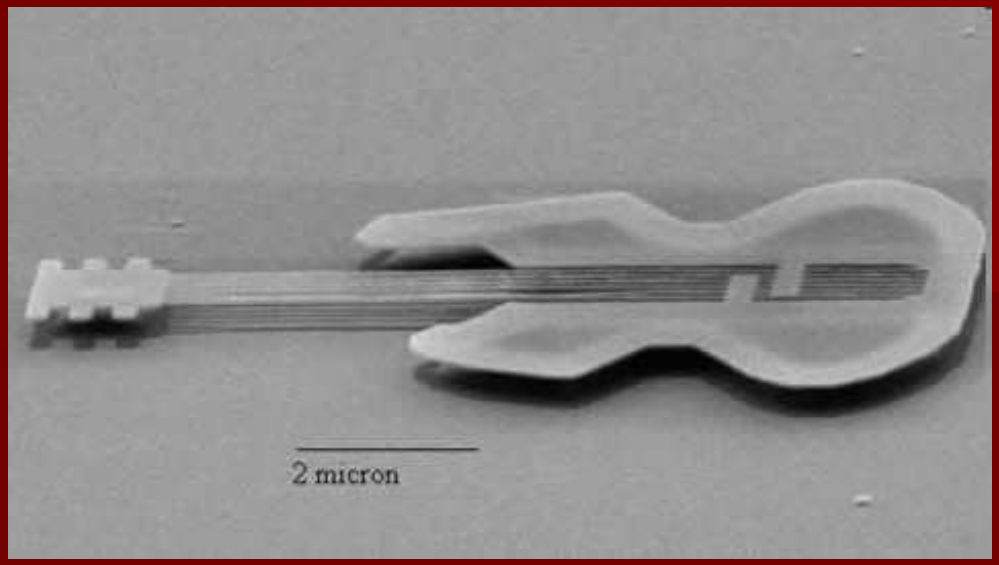
Технология изготовления биоактивных керамических композитов

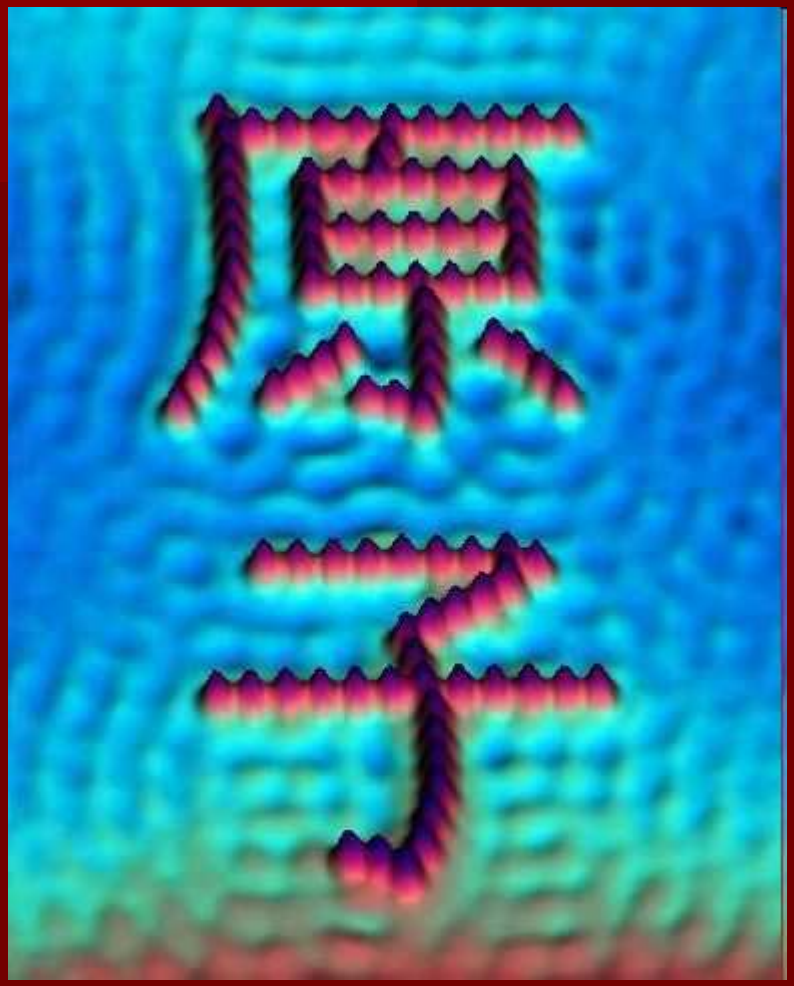
нанохудожество

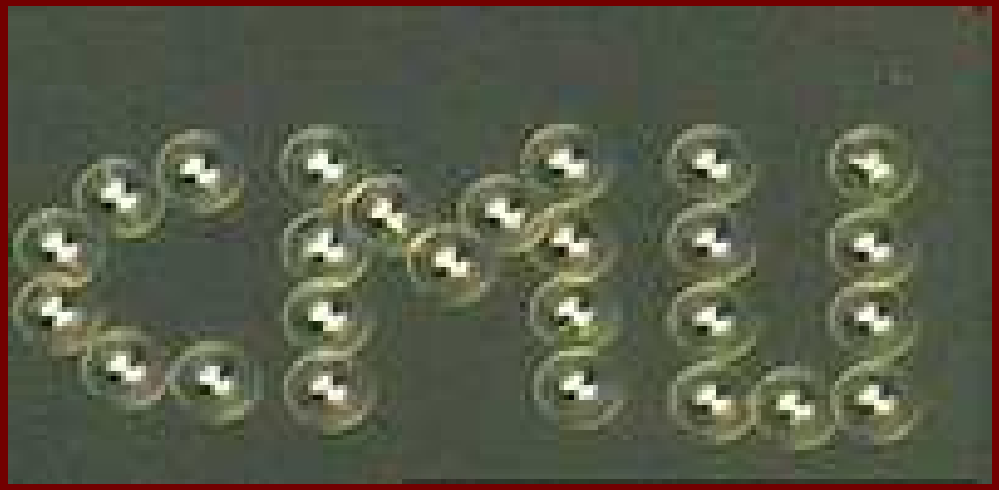


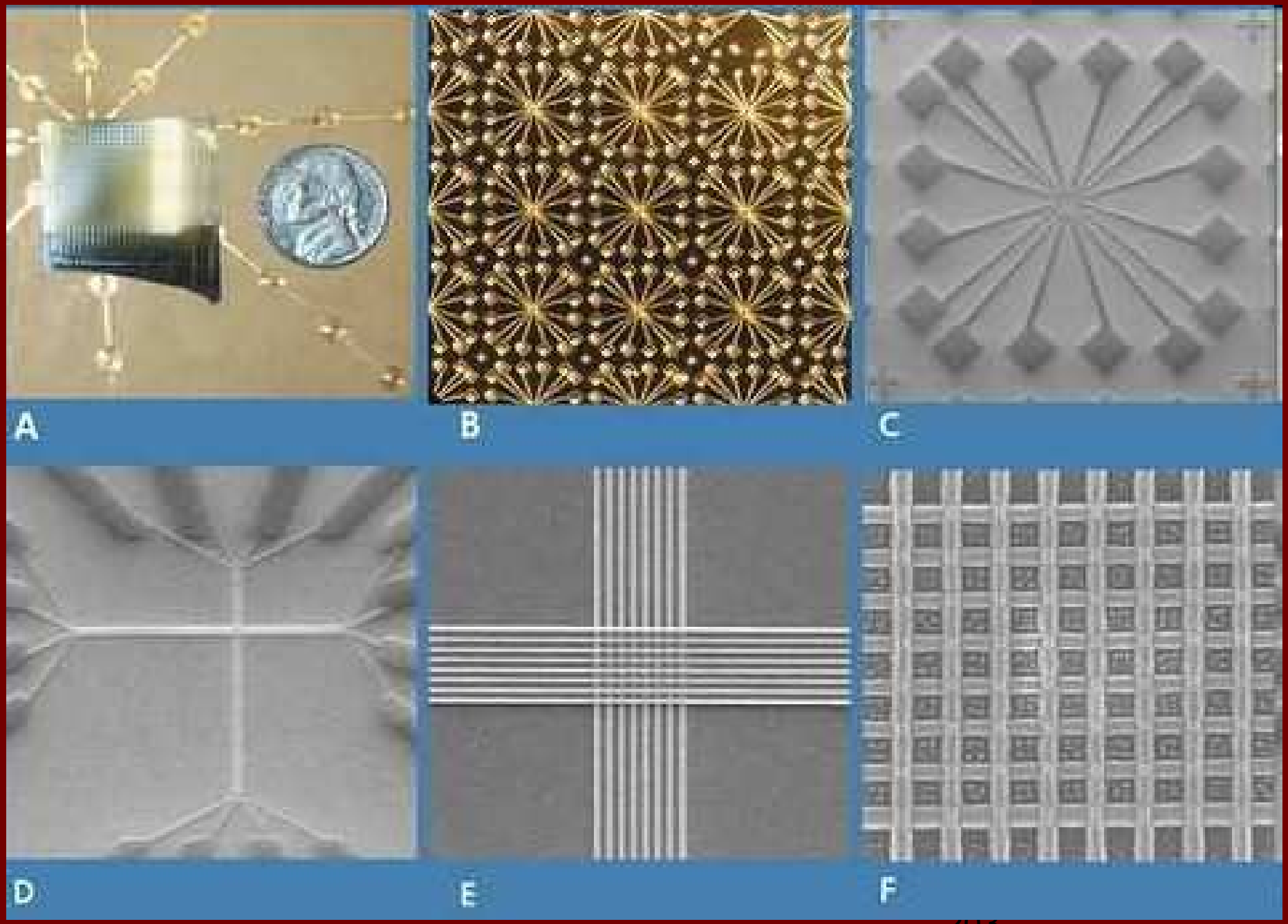
- Туннельный микроскоп

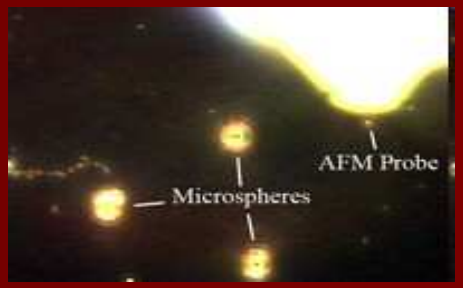


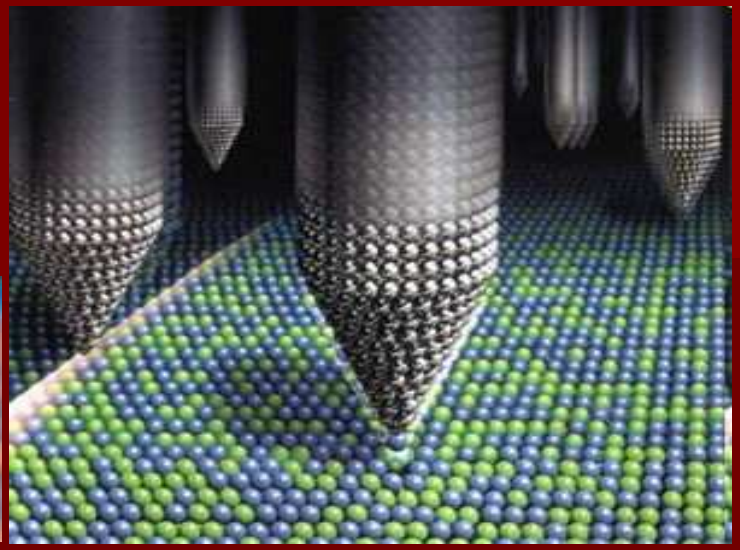

2 micron

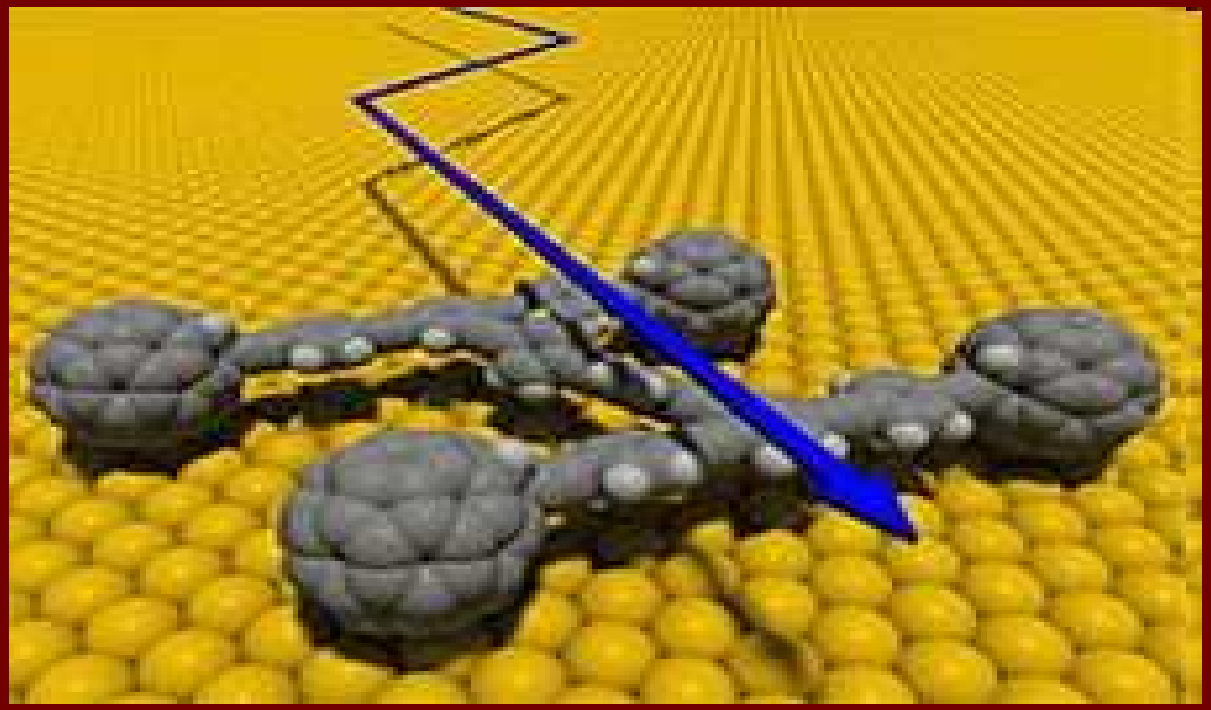


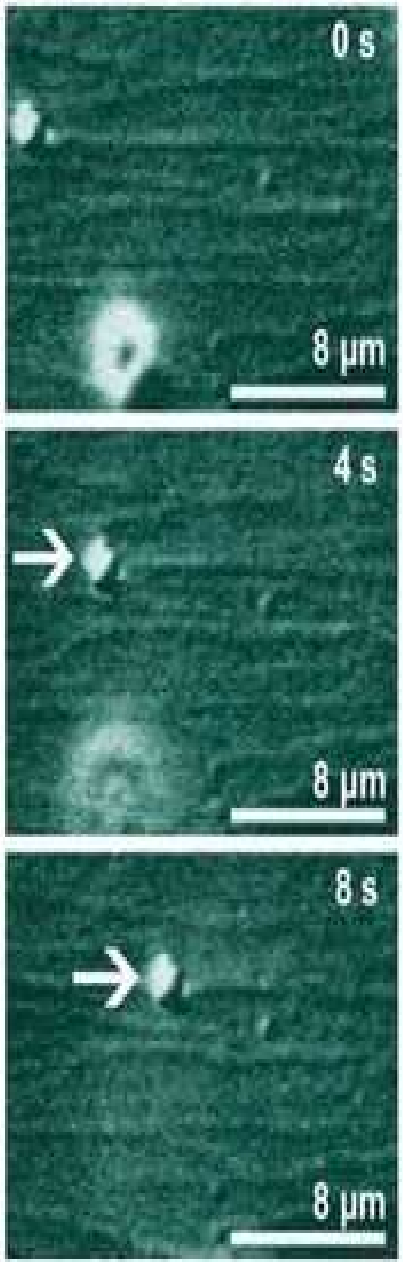



A
B
C
D
E
F


AFM Probe
Microspheres






0 s
8 µm
4 s
8 µm
8 s
8 µm

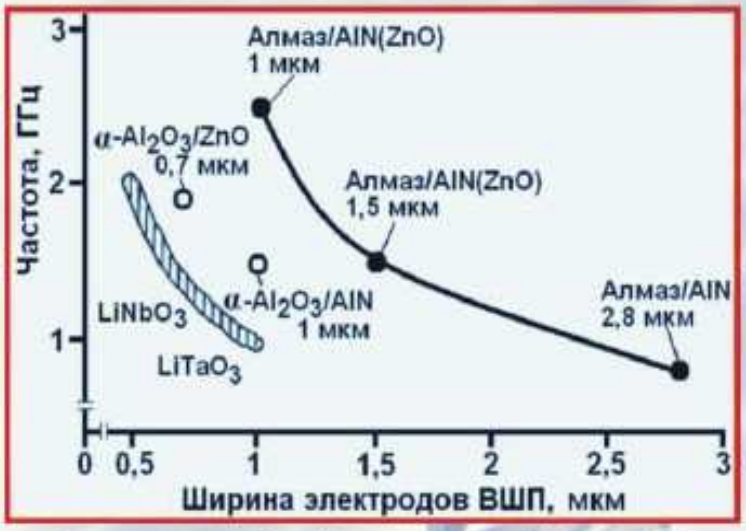
Архаич
природо
зован

МНОГОСЛОЙНЫЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНКА АЛМАЗА/AlN (ZnO) ДЛЯ СВЧ-УСТРОЙСТВ НА ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ (ПАВ)

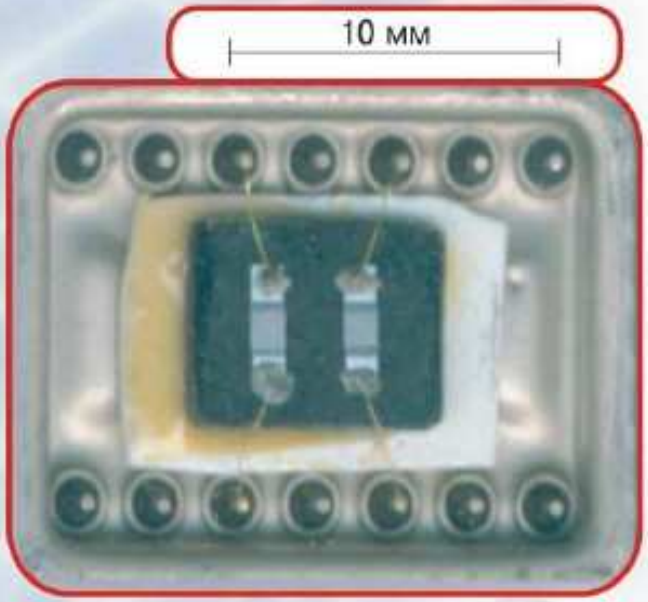
Разработаны технология и оборудование для формирования многослойных структур Si(W)/алмаз/AlN(ZnO) размером до 200x200 мм. Пленки поликристаллического алмаза толщиной до 200 мкм формировали методом дугового разряда, а монокристаллические пленки AlN(ZnO) - методом ВЧ-магнетронного распыления.

Алмазоподобные материалы обладают наивысшей среди известных материалов скоростью распространения поверхностных акустических волн (~10 км/с). Использование в качестве звукопровода поликристаллических пленок алмаза в паре с пьезоэлектрическими пленками AlN или ZnO позволяет повысить верхнюю границу частотного диапазона обработки сигналов устройств акустоэлектроники при применении для изготовления электродов, широко используемых в промышленности контактной и проекционной фотолитографий.

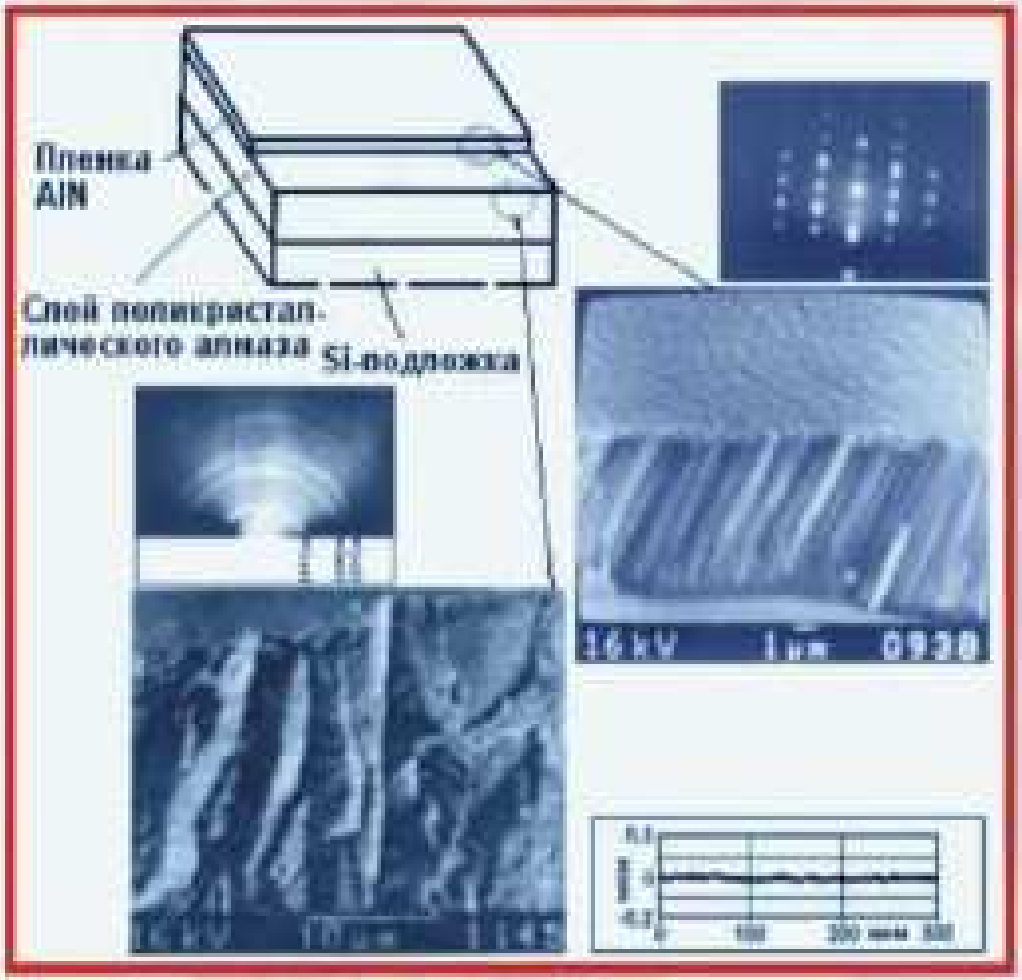
График демонстрирует преимущество применения многослойной структуры алмаз/AlN(ZnO) для изготовления СВЧ-устройств акустоэлектроники.



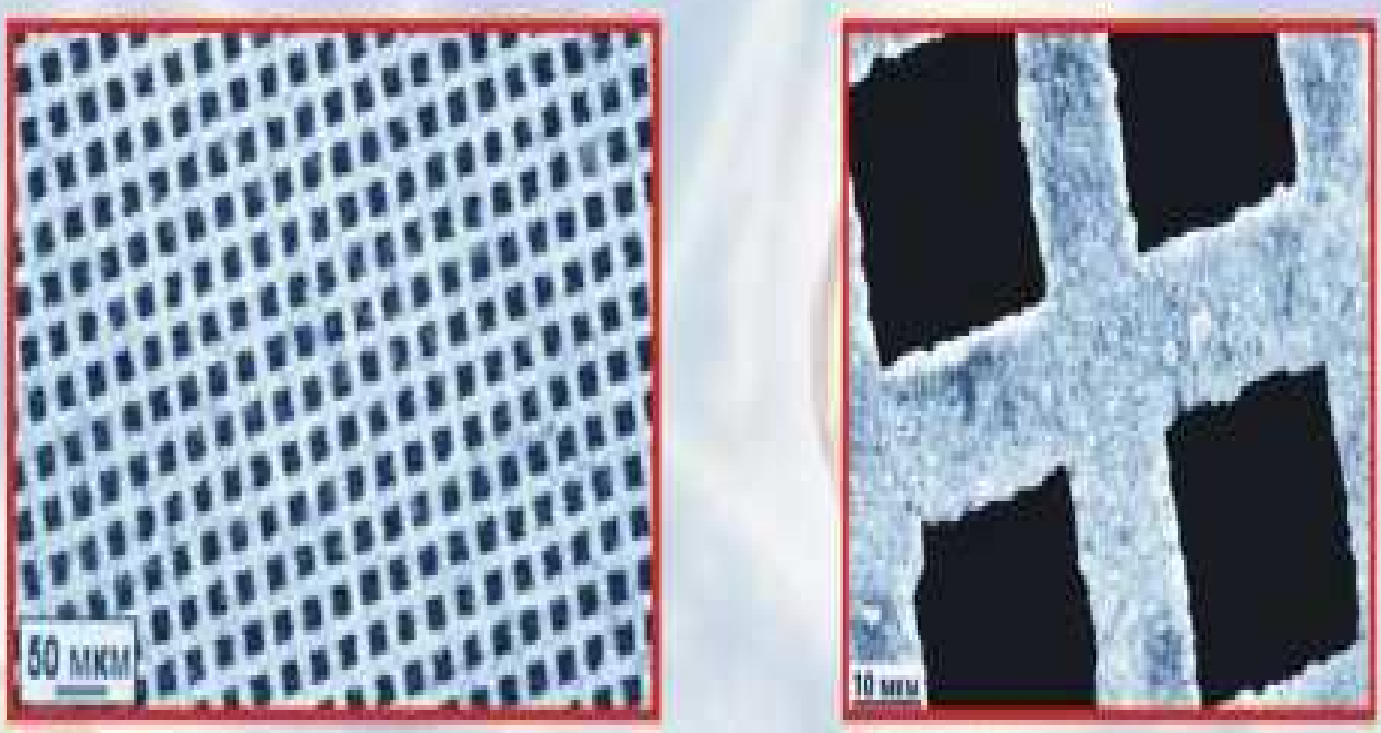
Зависимости рабочей частоты устройства на ПАВ от ширины электродов встречно-штыревых преобразователей для монолитных и слоистых звукопроводов



Фильтр на ПАВ, изготовленный с применением звукопровода алмаз/AlN



Строение (растровая электронная микроскопия) слоистого звукопровода алмазная пленка/AlN. Показаны электронограммы, полученные от AlN и полированной поверхности (представлена профилограмма) пленки алмаза



Сетка (растровая электронная микроскопия) с шагом 40 мкм, изготовленная из свободной поликластерной пленки алмаза толщиной 20 мкм (справа представлен увеличенный фрагмент)

БАКТЕРИОРОДОПСИН – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ БИО-НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Бактериородопсин (БР) является светочувствительным белком пурпурных мембран клеток непатогенных бактерий *Halobacterium salinarum*. БР образует уникальную двумерную кристаллическую молекулярную структуру, которая сохраняет свои фотохромные и фотоэлектрические свойства в течение нескольких лет и обладает цикличностью не менее 10^6.

Пурпурные мембраны *Halobacterium salinarum*

Водная суспензия БР

Лиофилизированный порошок БР

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ:

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПОДДЕЛОК ЦЕННЫХ БУМАГ И ТОВАРНЫХ МАРКИРОВОК

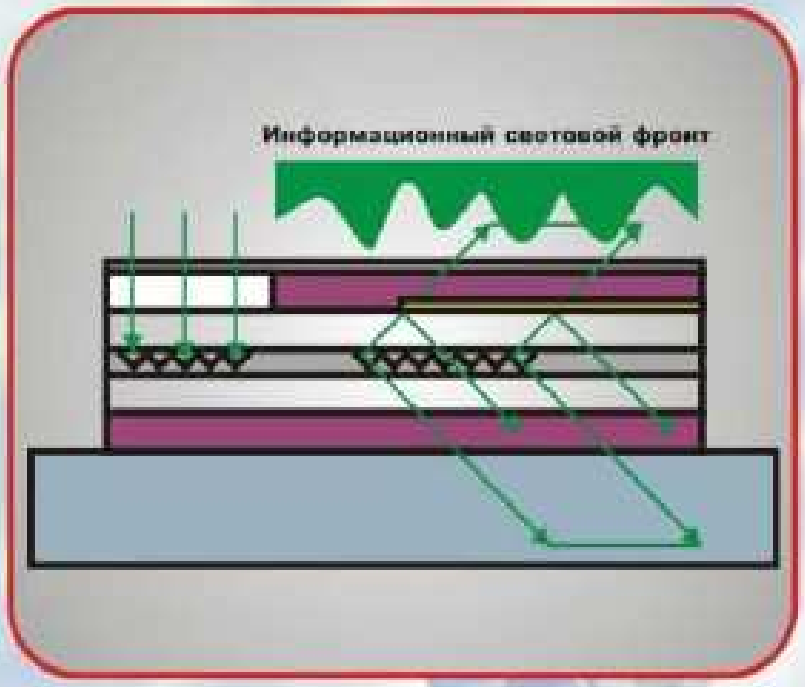
Более чем 6 различных характеристик БР или их комбинации могут быть использованы для защиты от подделки ценных бумаг и товарных маркировок.

КОМПОНЕНТЫ ДЛЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОТОНИКИ

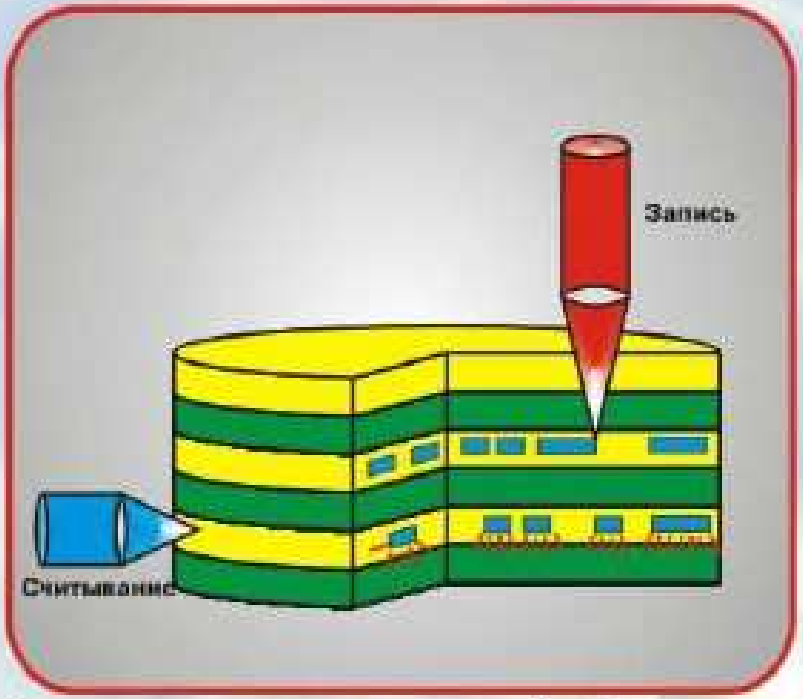
- ☑ Создание устройств молекулярной электроники, включая нейронные оптические сети;
- ☑ создание оптических устройств хранения информации;
- ☑ применение БР для голографической записи (в том числе динамических голограмм).

МНОГОСЛОЙНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИОРОДОПСИНА, СИНТЕТИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОПРЕОБРАЗУЮЩИХ, ФОТОХРОМНЫХ И СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

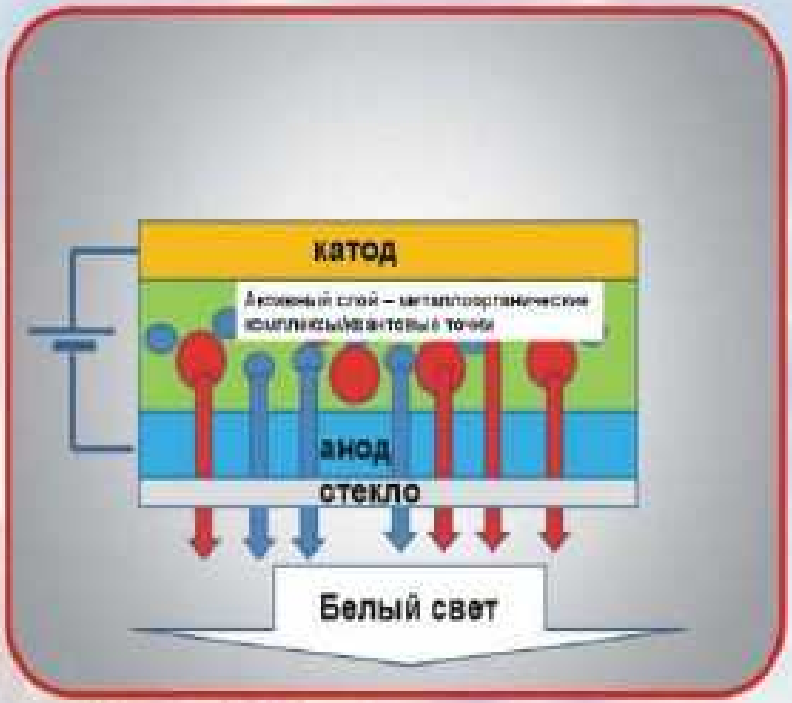
Применение	Достижимые параметры
Оптическая нейросетевая обработка информации	Плотность размещения функциональных элементов 10^{6}-10^{7} в 1 мм^{2}, реализующих 10^{11}-10^{12} связей в секунду
Светодиодные устройства для освещения	Энергетическая эффективность не менее 50 лм/Вт
Полимерные светодиодные системы для дисплеев (диапазон 350 - 750 нм)	Уровень пиковой яркости излучения 500 - 1000 кд/м^{2}
3D оптические запоминающие устройства на основе фотоуправляемых молекулярных переключателей	Оптические диски с плотностью записи 10^{11} - 10^{12} бит/см^{3}
Солнечные преобразователи на органических структурах	Снижение стоимости солнечной энергии до 0,03-0,05 USD/кВт-час



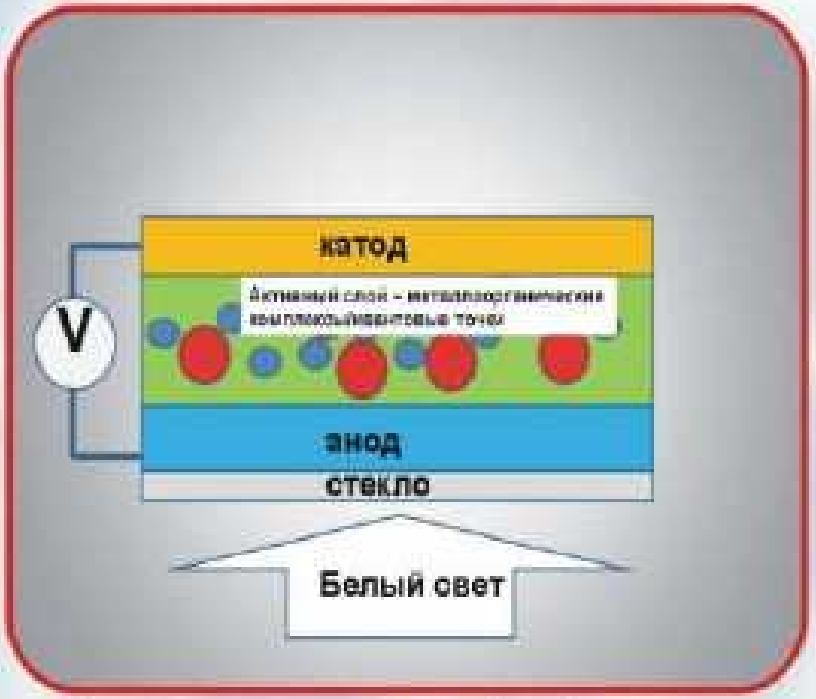
Фрагмент базового элемента многослойной структуры для нейросетевой обработки информации, содержащей элементы интегральной оптики



Фрагмент элемента многослойной структуры для диска оптической памяти на основе флуоресценции

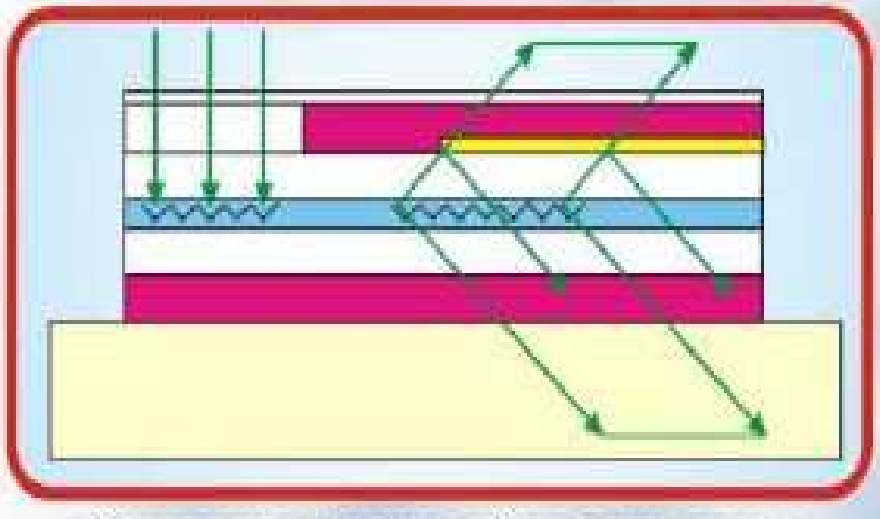


Светоизлучающий диод -органическая матрица с внедренными квантовыми точками, либо металлоорганическими комплексами

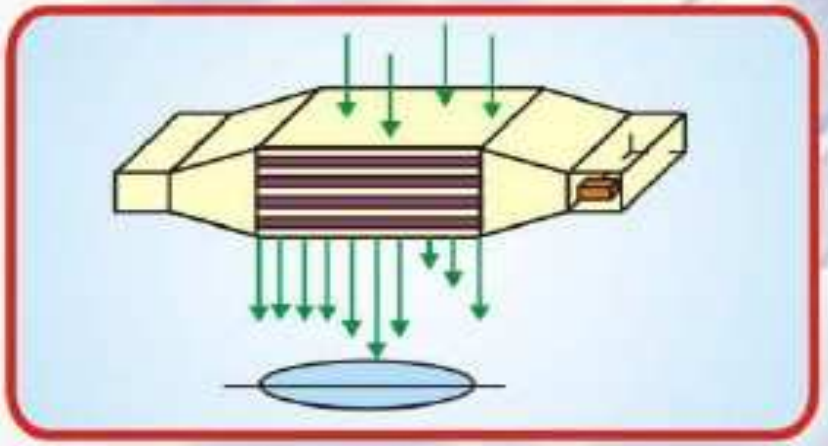


Фотовольтаическая ячейка (солнечная батарея) - органическая матрица с внедренными квантовыми точками, либо металлоорганическими комплексами

ЭЛЕМЕНТНАЯ БАЗА ОПТИЧЕСКИХ БИО-КОМПЬЮТОРОВ



Фрагмент многослойной структуры



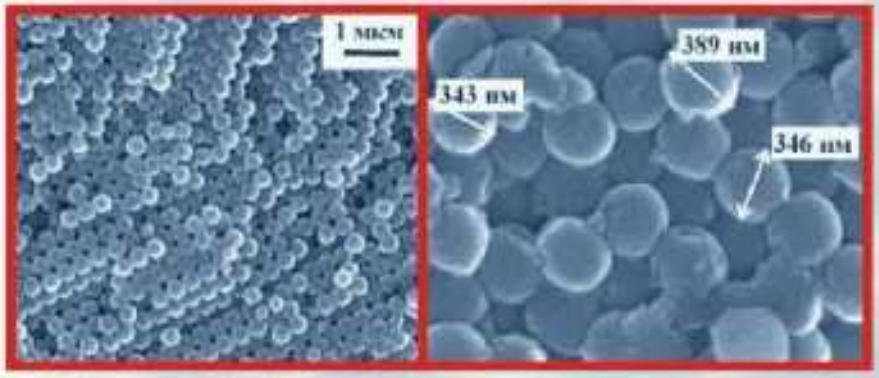
Базовый элемент
на многослойной полимерной структуре
для нейросетевой обработки информации
со встроенными полупроводниковыми
лазерами

Фрагмент фотохромной структуры, содержащей
ориентированные молекулы бактериородопсина

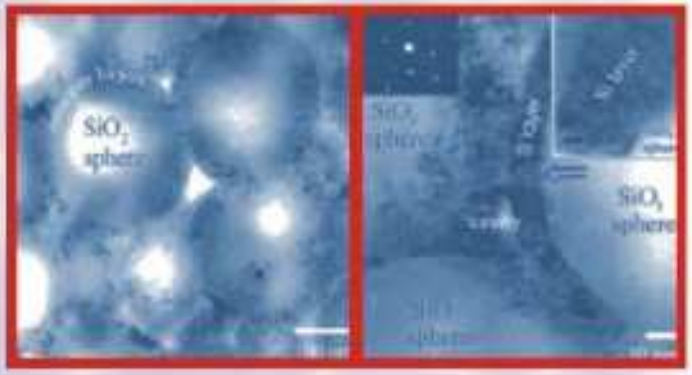
ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПРАВИЛЬНЫХ КУБИЧЕСКИХ УПАКОВОК НАНОСФЕР SiO_2 (ОПАЛОВЫЕ МАТРИЦЫ)

Фотонные кристаллы, благодаря наличию в них запрещенных фотонных зон и областей аномального возрастания плотности фотонных состояний, представляют несомненный интерес с точки зрения управления характеристиками лазерного излучения и получения новых эффективных источников электромагнитного излучения. Интерес обусловлен, прежде всего, широкими возможностями применения таких структур для создания оптических волноводов и миниатюрных устройств, которые могут быть использованы для передачи и обработки оптической информации. На возможность создания подобных материалов указывалось еще в 80-е годы, однако, лишь в последние годы, были созданы 2-х и 3-х мерные фотонные кристаллы с периодичностью порядка длин волн видимого света, и началось исследование их свойств.



Фотографии опаловой матрицы, полученные с использованием электронной микроскопии



Электронно-микроскопическое изображение опаловой матрицы, заполненной кремнием

3D-наноструктуры на основе опаловых матриц - материалы, нашедшие применение в микрофотонике. Использование таких материалов в устройствах оптического диапазона достаточно эффективно из-за существования запрещенной фотонной зоны. В межсферические пустоты опаловых матриц могут быть введены наночастицы магнитных или электрически активных материалов, что делает 3D-нанокомпозитные материалы пригодными для использования в управляемых устройствах микрофотоники и электроники. Основанием служит удачное сочетание свойств, таких как высокое удельное электросопротивление, малые диэлектрические потери, высокая температура Кюри и химическая стабильность. Существующие перспективы применения опаловых матриц, как магнитных материалов (метаматериалов), в устройствах наноэлектроники сверхвысоких частот привлекают к указанным материалам все возрастающее внимание. Высокочастотные и радиочастотные магнитные свойства ансамблей наночастиц имеют значительную специфику. Например, применяя волноводы и полые резонаторы, работающие на разных типах волн, можно осуществлять различную взаимную ориентацию микроволновых полей и внешнего магнитного поля, и, таким образом, добиться условий наиболее эффективного взаимодействия наночастиц введенного вещества с полями. Опаловые матрицы считаются классом материалов, пригодных для создания сред с отрицательным показателем преломления. Осуществление, так называемой, "левой" среды с отрицательной действительной частью магнитной проницаемости реально при использовании опаловых матриц.

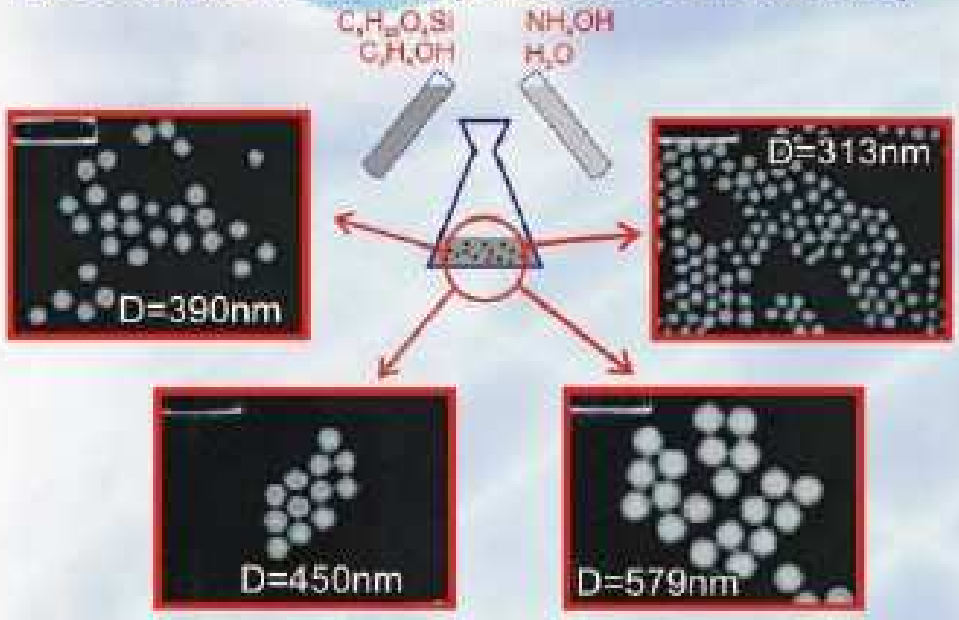
Применение

- ☑ элементная база для разработки фотоприемных систем нового поколения как устройств нанофотоники повышенной чувствительности и не требующих низких температур
- ☑ элементная база для разработки чувствительных элементов оптических датчиков сверхмалых количеств биологических и химических веществ (до 10^{2} - 10^{3} молекул) на основе эффектов рамановской спектроскопии

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ «ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ» НАНОМАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ 3D МАТРИКСОВ ДЛЯ КЛЕТОЧНЫХ И ТКАНЕВЫХ КУЛЬТУР

Прогресс в реконструктивно - пластической хирургии в различных разделах медицины (косметология, травматология, ортопедия, трансплантация, онкология и др.) связан с использованием современных «интеллектуальных» наноматериалов в качестве 3D матриксов для клеточных и тканевых культур, которые должны обладать высокой биосовместимостью, развитой поверхностью, многофукциональностью, а именно способностью выполнять функции каркаса, матрикса для имплантируемых клеточных культур.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСФЕР ДИОКСИДА КРЕМНИЯ (ОПАЛОВОЙ МАТРИЦЫ)



Разработанные методы позволяют получать суспензии монодисперсных наносфер диоксида кремния. Диаметром частиц можно точно управлять через параметры процесса (температура, концентрация и т.п.). Электронная микроскопия показывает высокое качество синтезированных частиц.

МЕТАМАТЕРИАЛЫ

МЕТАМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРАВИЛЬНЫХ УПАКОВОК НАНОСФЕР SiO_2 (ОПАЛОВЫЕ МАТРИЦЫ)

В обычных материалах электрическая $\varepsilon(\omega)$ и магнитная $\mu(\omega)$ проницаемости слабо зависят от частоты, но когда любой из структурных параметров становится сопоставим с длиной волны в среде, стандартное электродинамическое описание сплошных сред становится не применимым. Необходимо учитывать зависящий от координат отклик материала. Метаматериалы определяются как композиты, состоящие из элементов различной формы (наноблоков), чьи геометрические размеры (десятки и сотни нанометров) значительно превосходят атомарные. Последнее означает, что в $\mu(\omega)$ невозможно пренебречь вкладом от диэлектрической проницаемости (зависящей от времени), поскольку магнитный момент единицы объема определяется токами электрической поляризации.

№ п.п.	Нанокомпозит	Коэффициент поглощения α дБ/см	Максимальное изменение d_m, %
1	$La_{0.34}Co_{0.34}Zn_{0.33}Fe_2O_4$	0,7	-7,4
2	$Mn_{0.34}Co_{0.34}Zn_{0.33}Fe_2O_4$	0,79	-9,4
3	$Nd_{0.34}Co_{0.34}Zn_{0.33}Fe_2O_4$	0,52	-6,7
4	$Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0,93	-14,6
5	$Co_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$	0,37	-14
6	$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0,7	-1,6
7	$Mn_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$	0,78	-1,6
8	$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	1,46	-37,1
9	$Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$	0,92	-15,2

Применение

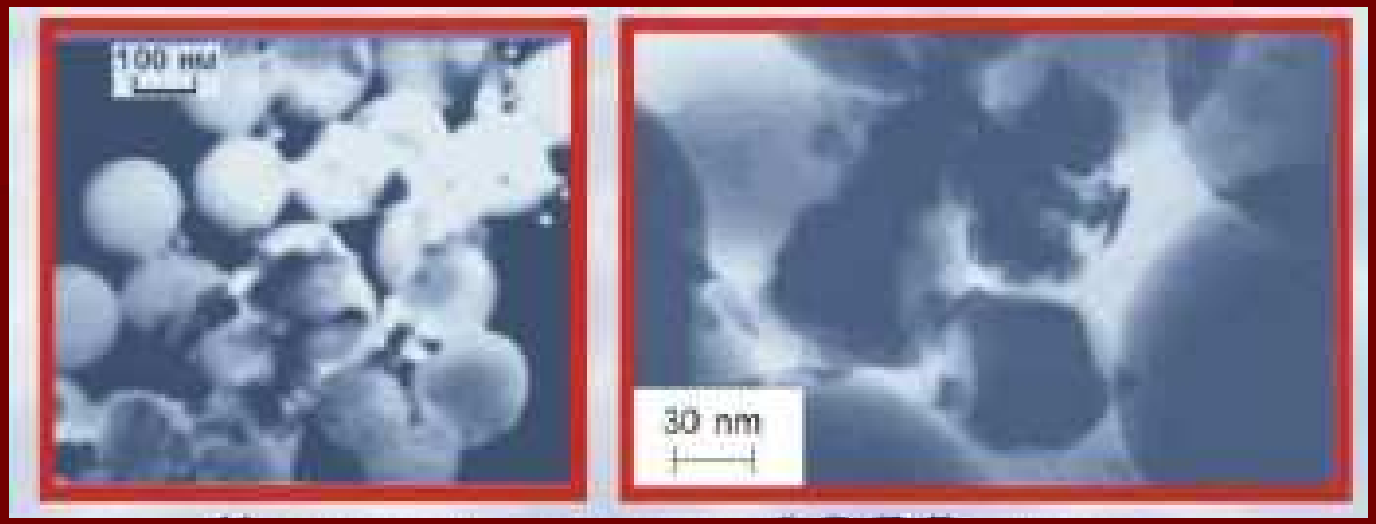
элементная база для разработки СВЧ - устройств (20-400 ГГц) на основе метаматериалов

элементная база для создания слоистых систем на основе наноструктурированных пленок, в частности, автоэмиссионных катодов с плотностью центров эмиссии ~ 10^9 см$^{-2}$ для дисплеев нового поколения

элементная база для разработки фотоприемных систем нового поколения как устройств нанофотоники повышенной чувствительности и не требующих низких температур

элементная база для разработки чувствительных элементов оптических датчиков сверхмалых количеств биологических и химических веществ (до 10^2 - 10^7 молекул) на основе эффектов рамановской и плазмонной спектроскопии

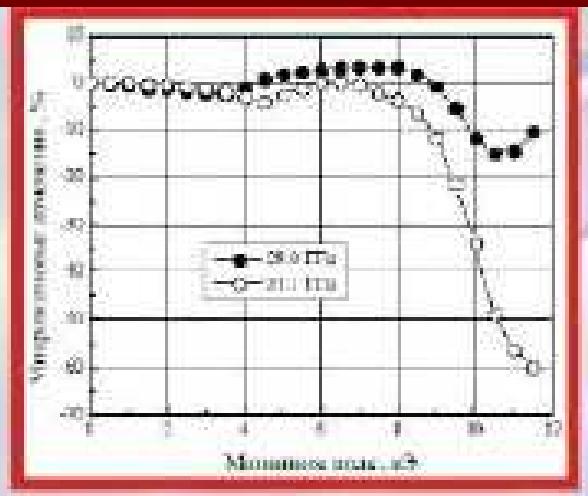
СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ



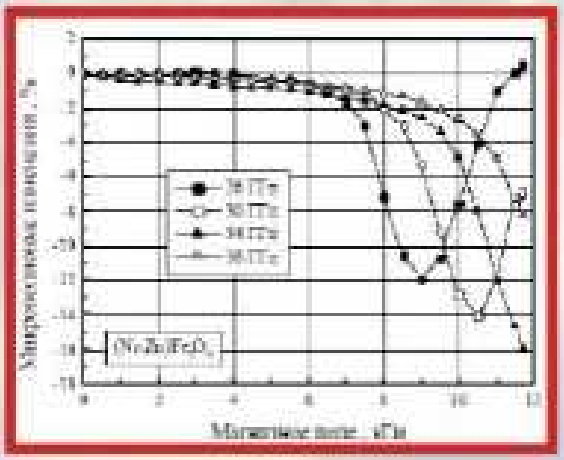
Нанокомпозит, содержащий CoZnFe – шпинель
ПЭМ светло –и темнопольное изображение

Особенности структуры опаловой матрицы.

Электронно-микроскопическое изображение (РЭМ) пленок опала:
1) диаметр глобул 206,4 нм, 14 слоев; 2) диаметр глобул 396,6 нм, 7 слоев.



Микроволновой магнитный резонанс в опаловой матрице, содержащей никель-цинковый феррит



Магнитный резонанс, измеренный по прохождению микроволн через образец нанокомпозита, содержащего никель-цинковый феррит

Нанокристаллический кремний для наноиндустрии

У нанокремния есть все основания занять нишу на наукоемком рынке

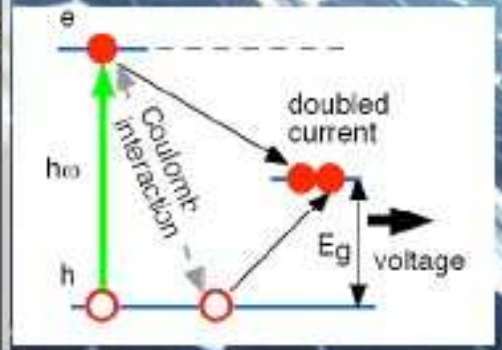
Кремния – 27 %
в земной коре

Нанокремний сегодня это:

- Наноэлектроника
- Защитные покрытия от негативного воздействия ультрафиолетового (УФ) диапазона длин волн

Медицина

ЭЛЕКТРОНИКА

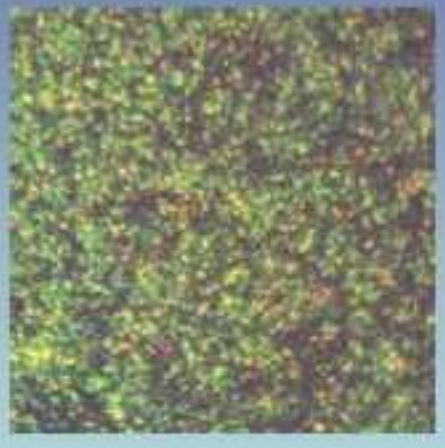


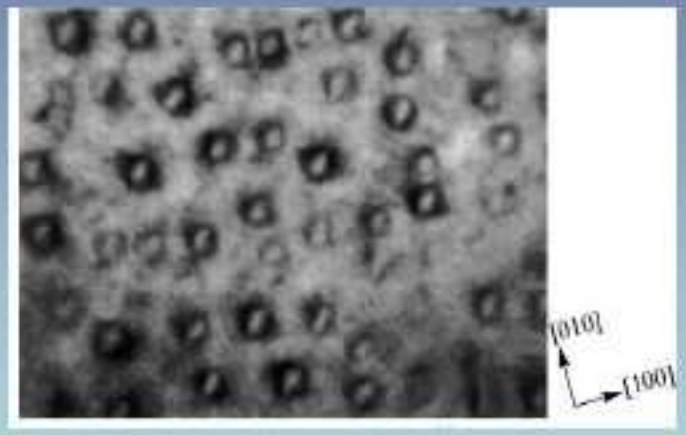
Нанометровые покрытия, обеспечивающие дополнительное эффективное поглощение электромагнитного излучения УФ и видимого диапазона длин волн, в некоторых случаях позволяют увеличить к.п.д. элементов солнечных батарей

R. D. Schaller and V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett. 92, 186601 (2004)

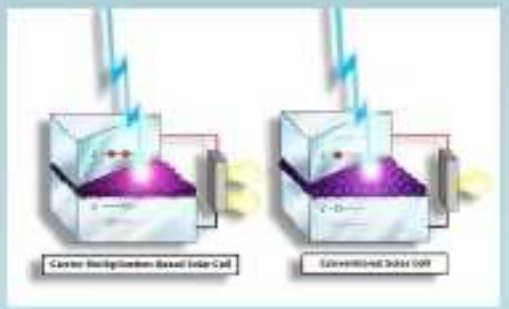
Повышение эффективности солнечных батарей

Создание наноструктурированных слоев на поверхности кремния при сохранении наномасштабной пространственной и структурной однородности функциональных покрытий





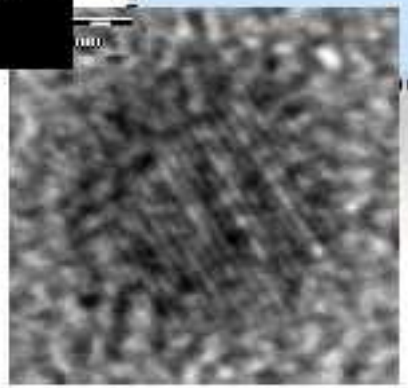
Нанесение разнообразных просветляющих, проводящих, изолирующих, пассивирующих и других типов слоев в архитектуре солнечных батарей

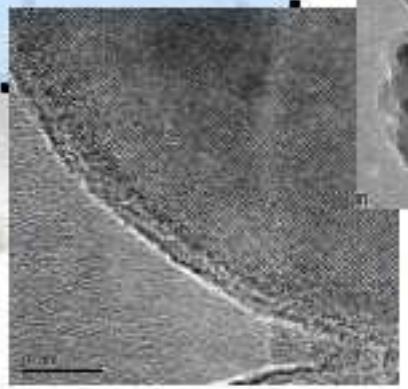


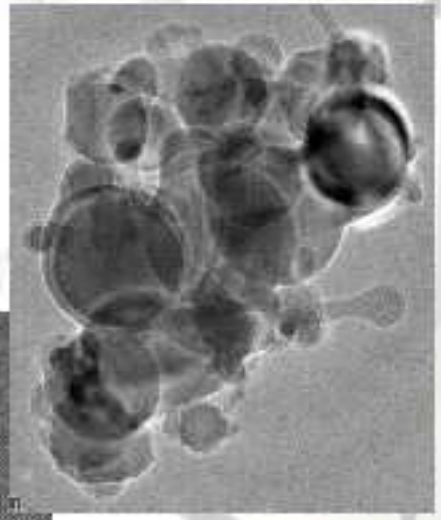
МЕДИЦИНА

Разработка противораковых препаратов, принцип действия которых основан на эффекте фотосенсибилизации синглетного кислорода на поверхности наночастиц кремния

Кремниевые наночастицы с защитной оксидной оболочкой



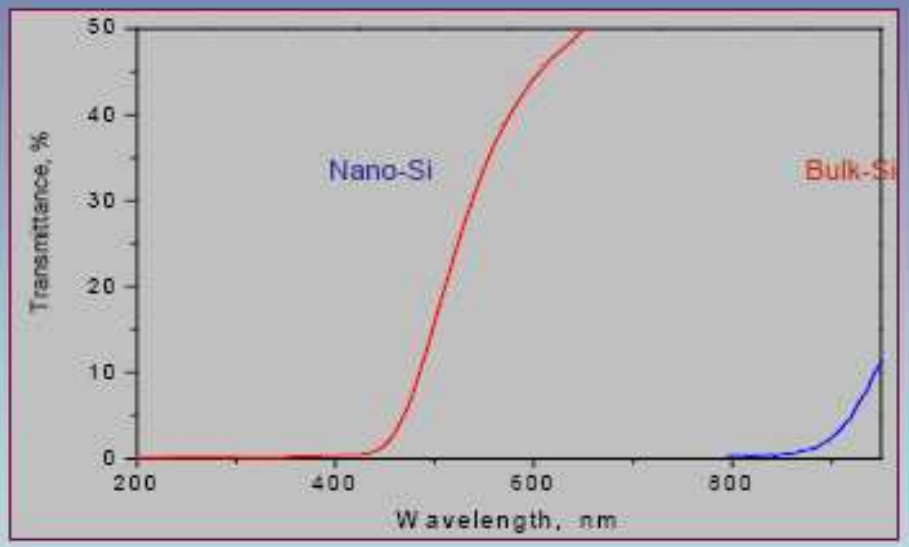




Значительное усиление усиление проявления проявления эффекта эффекта размерного размерного квантования квантования в наночастицах наночастицах кристаллического кристаллического кремния кремния при при уменьшении уменьшении их их размеров размеров менее менее 10 10 нм нм влечет влечет за за собой собой существенное существенное изменение изменение их их

Защитные покрытия от негативного воздействия ультрафиолетового (УФ) диапазона длин волн

Нанокремний – это кристаллическое ядро (2—10) нм и защитная оболочка (до 2 нм)



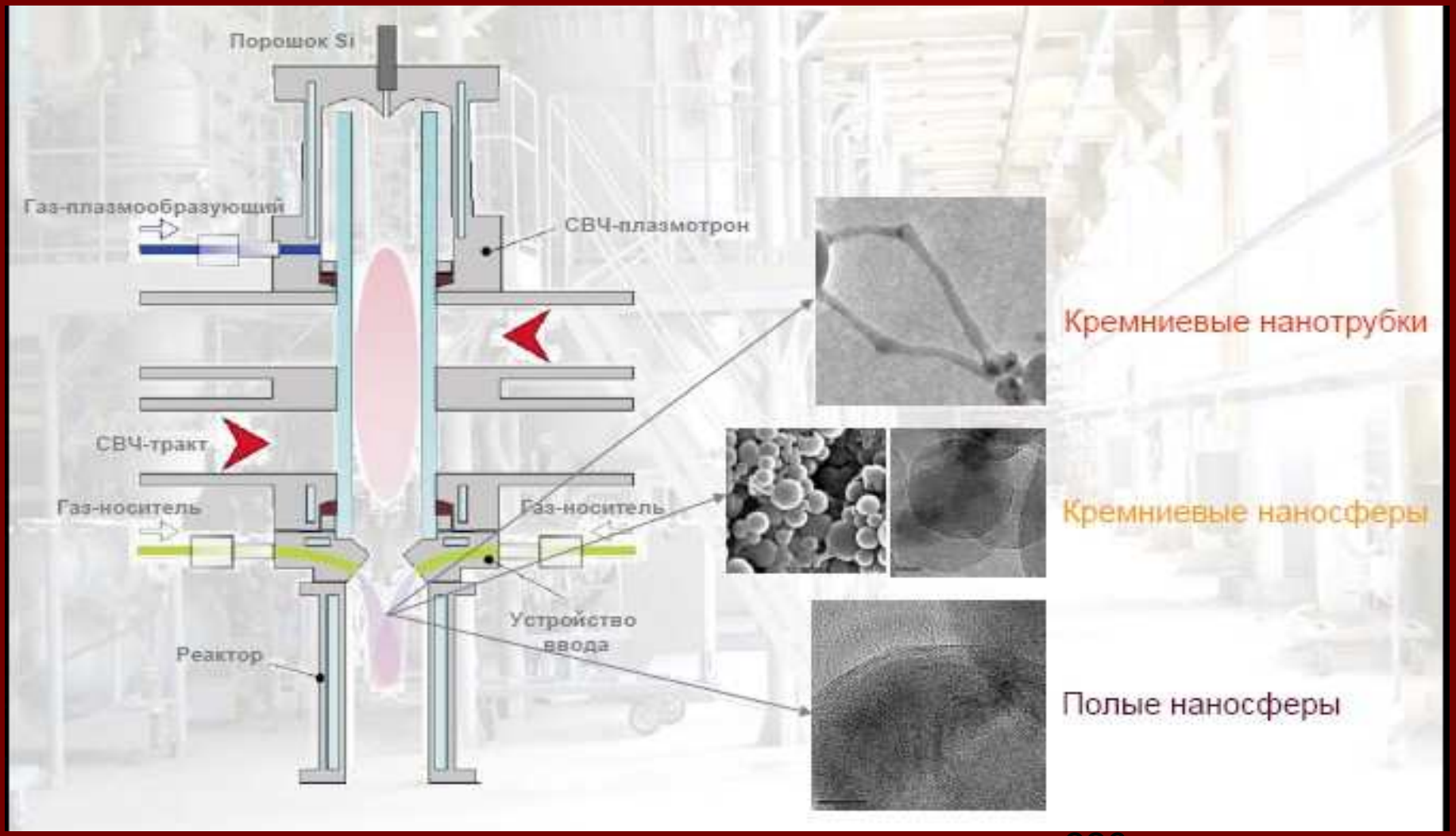
Основные методы получения нанокремния

В основном используют следующие методы:

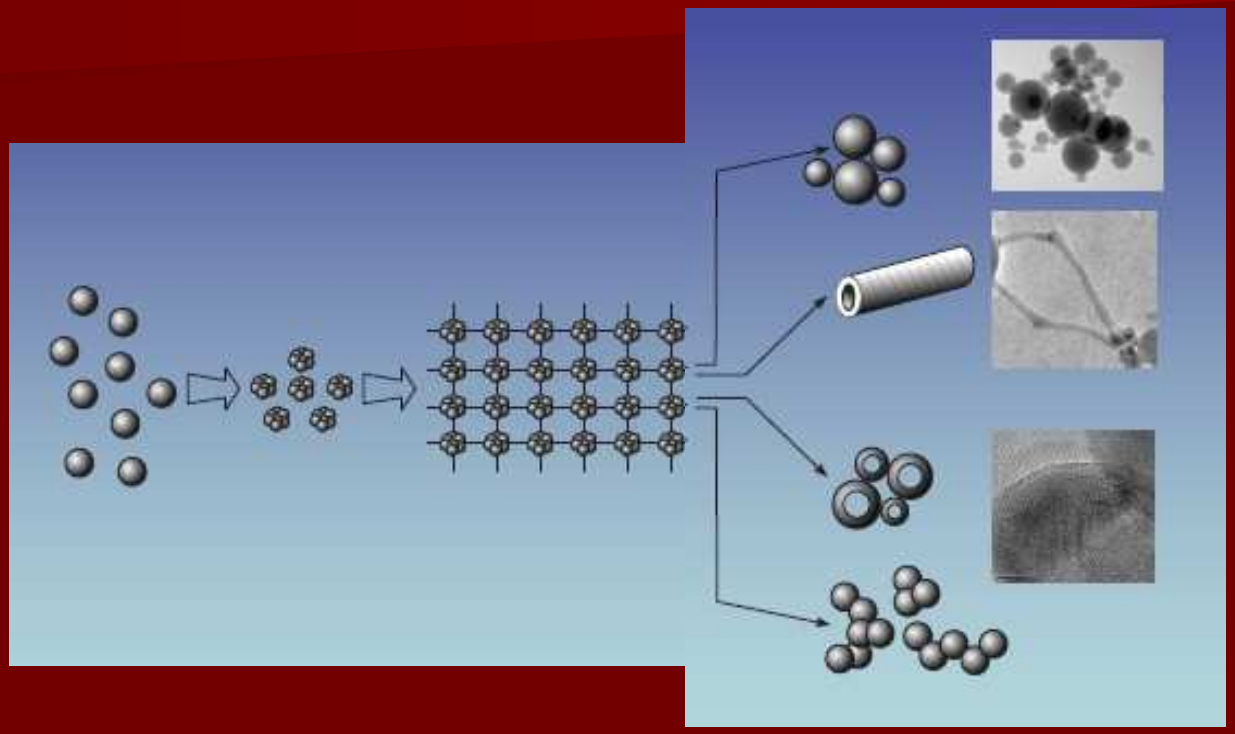
- электрохимическое травление,
- лазерный пиролиз силана,
- термическое испарение элементарного Si,
- механосинтез,
- лазерное испарение кремния,
- испарение слитка кремния электронным пучком
- плазмохимическое осаждение кремния.

Процессы, основанные на переконденсации кремния, отличаются безопасностью, экологической чистотой, сравнительной простотой реализации в части подготовки и дозирования исходного сырья, поэтому для получения нанопорошков кремния был использован процесс, основанный на переконденсации крупнокристаллического порошкообразного кремния в плазменном потоке.

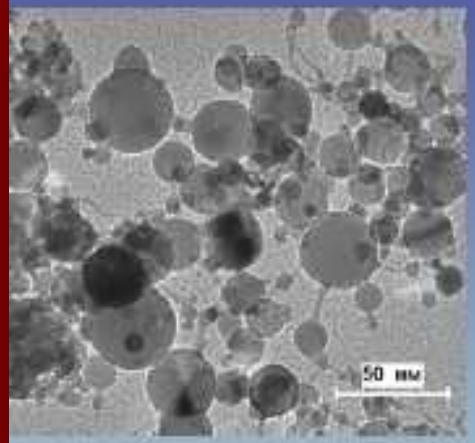
Способ изготовдения кремнийсождержащих нанокристаллических материал плазмохимический синтез



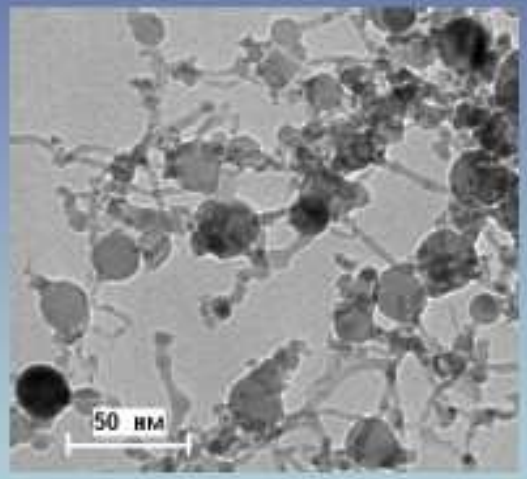
В зависимости от условий плазмохимического процесса возможно получение различных наноструктур:



Обнаружены нанокристаллы кремния различной геометрии

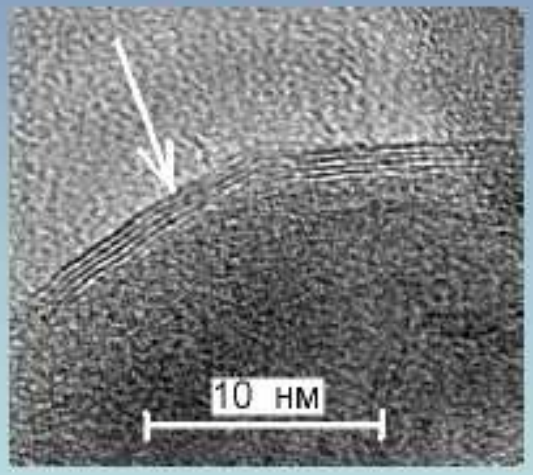


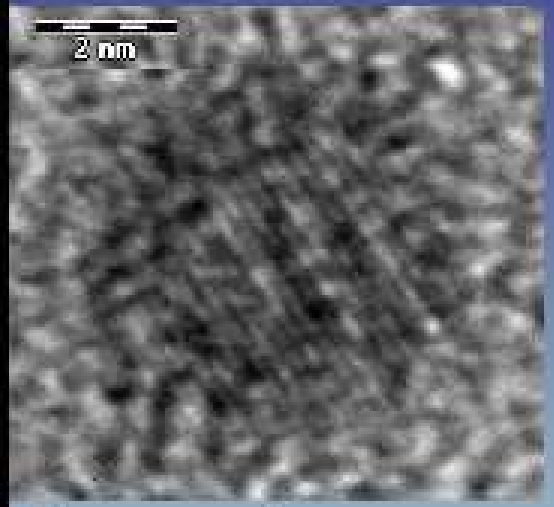
Электронная микрофотография сферических наночастиц кремния



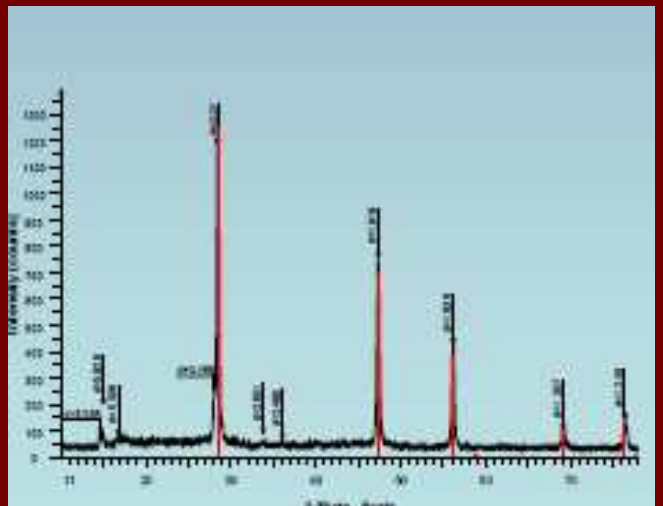
Электронная микрофотография кремниевых нанопроволок

ВР-ПЭМ изображения периферийной области сферической полой наночастицы Si

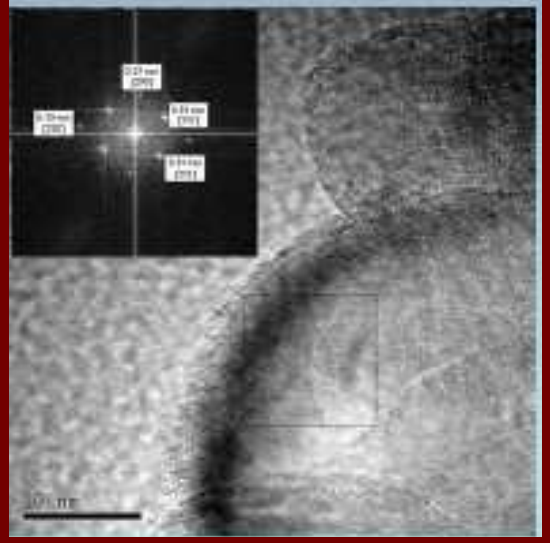


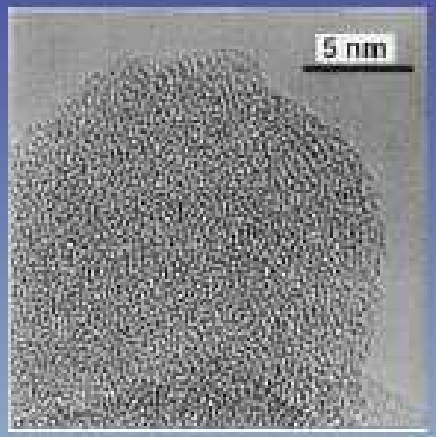


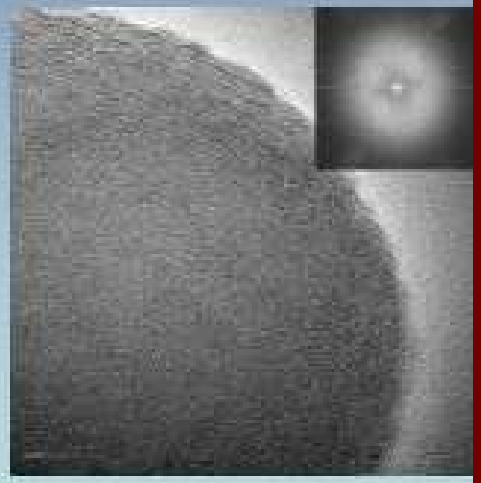
Кремниевый нанокристалл размером ~ 4 нм



ПЭМ- изображения наночастиц кремния с характерной геометрией внешней оболочки



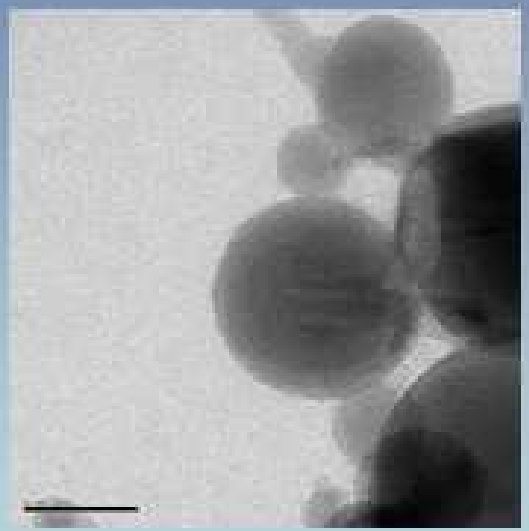


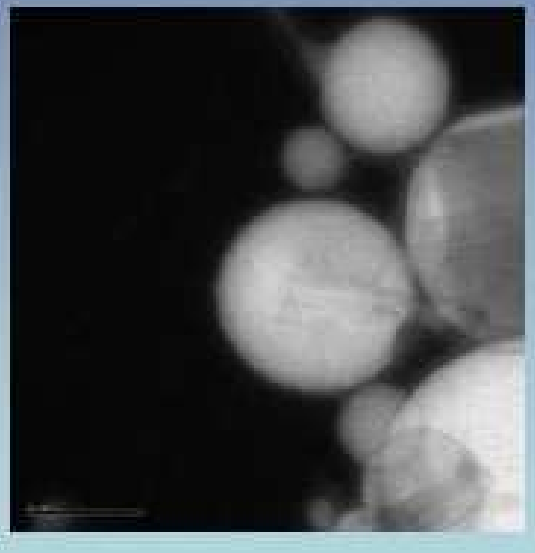


Наночастицы аморфного кремния

Электронные микрофотографии ПЭМ высокого разрешения образца НК, полученные с 5 эВ фильтром, в области энергий плазмонного резонанса кристаллического (16.8 эВ, левый рисунок) и окисленного (23.0 эВ, рисунок в центре) кремния. На правом рисунке представлено изображение той же области образца, обработанное с учетом нулевых потерь, для

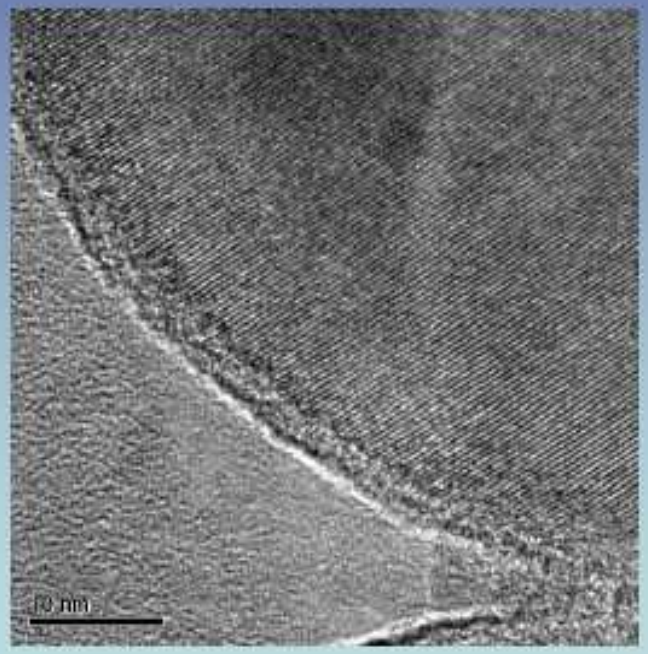
идентификации существующих морфологических особенностей.



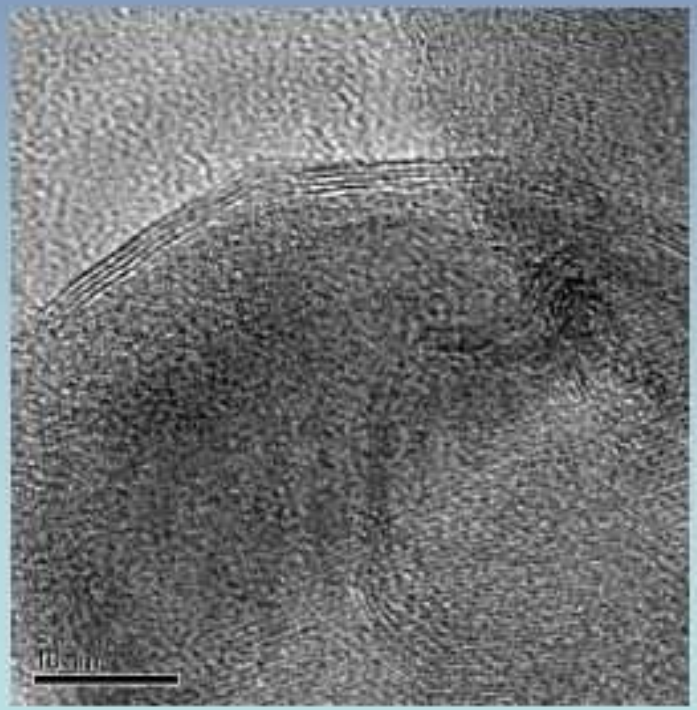


ПЭМ изображения наннаночастиц кремния

Изображение, полученное в области границы нанокристалла. Толщина оксидной оболочки составляет ~ 3.5 нм

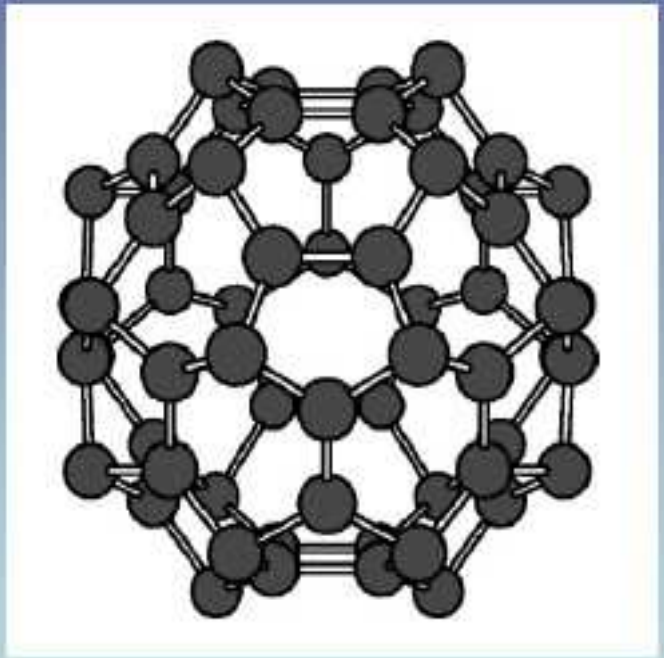


Полая кремниевая наносфера с кристаллической оболочкой



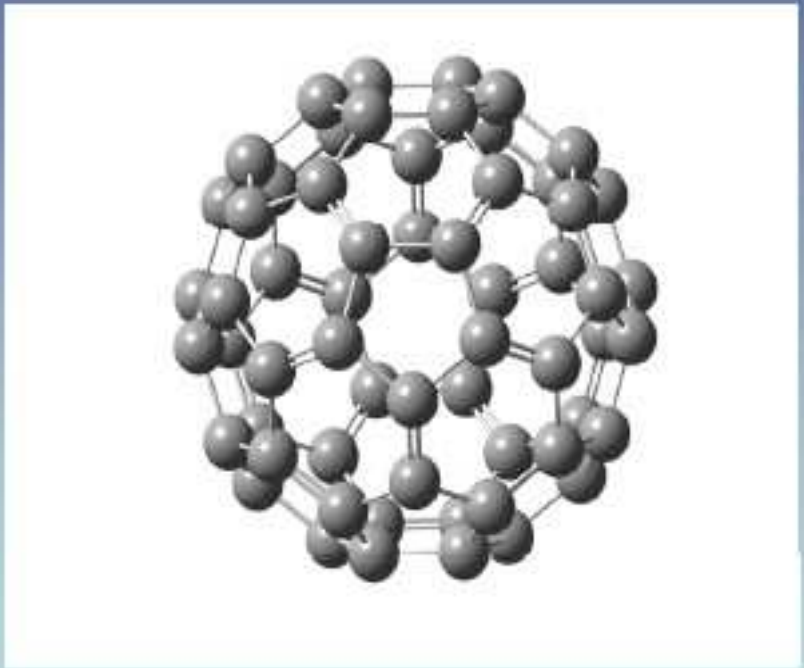
Кремний и углерод – близкие родственники, в таблице Менделеева они располагаются в одной группе.
Углеродные материалы и структуры, безусловно, обладают уникальными свойствами, у них масса применений, но почему им не быть и у его

кремниевого сородича, ведь он совсем не хуже!?



Si-60

Bao-xing Li, Pei-lin Cao and Duan-lin Que. PHYSICAL REVIEW B. 61, 1685 (2000)



Фуллерен С-60

(Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., et al. Nature, V.318, P.162 (1985)