ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ МОН ДНР
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.А. Галкина

Варюхин В.Н.
Терехов С.В.

ТОМ 2. НАНОМАТЕРИАЛЫ

Том 1. ФИЗИКА НАНООБЪЕКТОВ

"Техника — это уловка, хитрость, с помощью которой хотят так перестроить мир, чтобы там не было места чувству. Мания технократов — свести всё в мироздании к полезной действительности, как бы заставить мир служить себе, потому что они не в силах противостоять ему как партнёры, бессильны его охватить. Техника — это хитрая попытка преодолеть сопротивление мира, сделать его путём преодоления темпа жизни более плоским, стереотипным, чтобы убить жизнь духа…"

Макс Фриш

ДонНУ
Донецк-2016

УДК 530.182, 530.417: 535: 536.7: 539.2: 539.21: 541.1: 541.18.046.8: 541.182: 539.2: 544: 620.18: 621.3.049.77: 621.38: 621.794: 681.7.066: 658.51(075.3): 669.15: 778.38

PACS 61.43.Hv; 61.46.Fg; 61.46.+w; 61.48.+c; 61.50.−f; 65.80.+n; 74.25. −q; 75.75.+a

В34 Варюхин В.Н. Наноматериалы / В.Н. Варюхин., С.В. Терехов. – Донецк: ДонНУ, 2016. – 348 с.

В учебном пособии изложены основы знаний о материалах и о их свойствах на масштабном уровне, где один из линейных размеров объекта лежит в пределах *от* ***1 нм*** *до* ***100 нм*** (***1 нм*** $=10^{-9}$ ***м***). Рассмотрены способы получения, контроля, методов теоретического и экспериментального исследования строения и физико-химических свойств наноматериалов. Приведенный объём знаний является неотъемлемой составляющей профессиональной подготовки специалистов в области физики конденсированных сред, теоретической физики и нанотехнологий.

Для специалистов в области физики конденсированных сред, теоретической физики и нанотехнологий.

Ил. 148. Табл. 47. Библиогр.: с. 309-331 (266 назв.)

УДК 530.182, 530.417: 535: 536.7: 539.2: 539.21: 541.1: 541.18.046.8: 541.182: 539.2: 544: 620.18: 621.3.049.77: 621.38: 621.794: 681.7.066: 658.51(075.3): 669.15: 778.38
PACS 61.43.Hv; 61.46.Fg; 61.46.+w; 61.48.+c; 61.50.−f; 65.80.+n; 74.25. −q; 75.75.+a

Varyukhin V.N. Nanomaterials / V.N. Varyukhin, S.V. Terekhov. – Donetsk: DonNU, 2016. – 348 p.

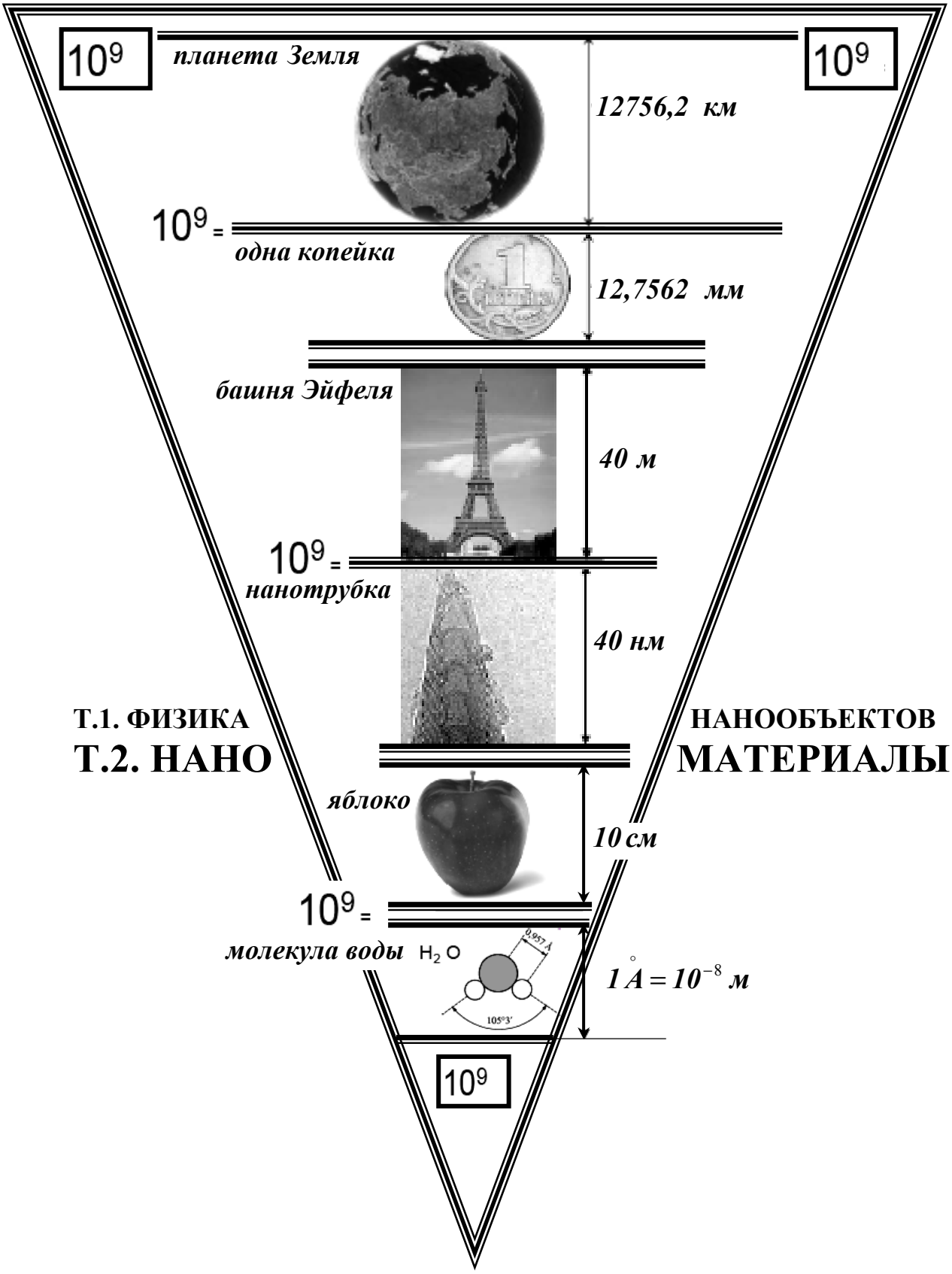
© Варюхин В.Н., Терехов С.В., 2016

Варюхин Виктор Николаевич − чл.-корр. НАН Украины (2009), доктор физ.-мат. наук (1991), проф. (1999). Родился 29.03.1952 в г. Красноармейск Донецкой обл. Окончил Донецкий государственный университет (1974). С 1975 по 1988 − аспирант, младший научный сотрудник, старший научный сотрудник Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина. В 1988-91 − докторант, старший научный сотрудник в Институте металлофизики АН УССР. В 1991-97 – одновременно зав. отдела физики высоких давлений и перспективных технологий и заместитель директора по научной работе. С 1997 и по настоящее время – *директор Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина*, *заведующий кафедрой теоретической физики и нанотехнологий*.

Терехов Сергей Владимирович – доктор физ.-мат. наук (2008), доц. (1996). Родился 15.09.1954 в г. Донецк (Донецкой обл.). Окончил Донецкий государственный университет (1979). С 1981 по 2012 − аспирант, младший научный сотрудник, научный сотрудник, доцент, профессор Донецкого политехнического института (Донецкого национального технического университета). В 2006-08 − докторант в Донецком национальном техническом университете. В 2013-14 – старший научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий. С 2014 и по настоящее время − *ведущий научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина*.

Варюхин В.Н., Терехов С.В.

“Нано” – 10^{-9} (*от греч.* гном)



Оглавление

		Стр.
Введение.	***Наноструктурные макроматериалы – техническая основа изделий XXI века*** ……	7
Глава 1.	***Конструкционные материалы: прочность, надёжность и экономичность***.....	11
	1.1. Ползучесть и сверхпластичность…….	12
	1.2. Материалы конструкционного назначения……...	15
	1.3. Защита от воздействия внешней среды……..	24
	1.4. Наноструктурирование макроматериалов…….....	30
Глава 2.	***Функциональные материалы: инвары, демпферы, материалы с “памятью”***……..	35
	2.1. Запоминание геометрии формы……	38
	2.2. Инвары, элинвары и демпферы…….....	43
	2.3. Материалы с особыми свойствами…….	49
Глава 3.	***Композиты: матрицы, армирование, волокна, ткани, адгезия, керамика***…….....	61
	3.1. Композиты с дисперсным упрочнением…….	66
	3.2. Армирование матриц волокнами…….....	69
	3.3. Слоистые материалы…….....	73
	3.4. Керамика……	75
	3.5. Нанокомпозиты…….	81
Глава 4.	***Полимеры: термо- и реактопластики, пено- и поропласты, смолы, клеи, КПЗ***…….....	89
	4.1. Архитектура и свойства полимеров……	96
	4.2. Электропроводные макромолекулы……	102
	4.3. Жидкие кристаллы.....	106
	4.4. Ионная имплантация полимеров…….	110
	4.5. Биологические наноструктуры……	117
Глава 5.	***Аморфные материалы: распыление, напыление, закалка, дефектообразование***…….....	123
	5.1. Неупорядоченные металлы (метглассы)…….....	132
	5.2. Беспорядок в полупроводниках…….....	140
	5.3. Аморфные перфторированные полимеры……..	147
	5.4. Модели аморфных тел……..	151
Глава 6.	***Пористые материалы: несквозные, сквозные и тупиковые полости***…….....	157
	6.1. Пористый кремний и оксид алюминия……...	163
	6.2. Цеолиты и наноаэрогели……..	172

Стр.
6.3. Нанопористые материалы и их свойства…… 178
6.4. Фильтры и мембраны…… 183
6.5. Клеточная “кожа”……..... 191

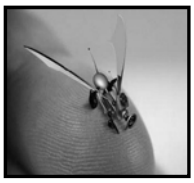
Глава 7. Плёнки: подложка, осаждение, испарение, распыление, покрытие, защита..... 197
7.1. Формирование наносимого слоя……..... 200
7.2. Морфология и свойства плёнок……... 204
7.3. Адаптирующиеся покрытия……..... 212
7.4. Конденсаты с повышенной твёрдостью…… 215

Глава 8. Стохастика: блуждание, пробег, вероятность, распределение, функционал..…… 221
8.1. Функционалы и случайные блуждания…….. 232
8.2. Механизмы зарождения и роста фазы……..... 238
8.2.1. Спинодальный распад……. 240
8.2.2. Бинодальный сценарий выделения фазы…….. 244
8.3. Структуры Тьюринга…… 248
8.4. Кондактанс……..... 255
8.5. Туннелирование……..... 262
8.6. Парадокс Хартмана и фотонные барьеры……... 265
8.6.1. Однородные фотонные барьеры…… 267
8.6.2. Градиентные ограничители фотонов……. 270
8.7. Стохастические состояния в ферромагнетиках……. 273

Глава 9. Макроскопические эффекты в материалах XXI века…….. 283
9.1. Диффузионные эффекты…….. 287
9.2. Пластичность материала……..... 293
9.3. Масштабные уровни ИПД…… 297
9.4. Фазоны и терминация……..... 300
9.5. Фиксация процессов на наноуровне…… 304

Список использованных источников……... 309
Терминология……... 333
Справочные данные…… 341

Введение.
Наноструктурные макроматериалы – техническая основа изделий XXI века



Для реализации изделий с малыми геометрическими размерами и энергопотреблением потребовались новые материалы с наноструктурированным (ультрадисперсным) зерном. Ультрадисперсные материалы принято называть *материалами XXI века* [1-11]. Эти материалы обладают широким спектром разнообразных и уникальных свойств, поэтому область применения наноструктурированных материалов расширяется с каждым годом: от медико-биологических объектов до космических кораблей.

Наноструктурированные материалы используются в:
− микро- и наноэлектронике;
− защитных плёнках, поглощающих различные излучения;
− износостойких покрытиях и конструкционных сталях;
− мишенях из бериллия для лазерно-термоядерного синтеза;
− таблетках тепловыделяющих элементов из оксида урана и т.д.

Материалами XXI века являются конструкционные и функциональные материалы, композиты, материалы для наноэлектроники, чистые металлы и их сплавы, полупроводниковые многослойные гетероструктуры, пористые и аморфные вещества, синтетические сверхтвёрдые материалы, полимеры, жидкие гели, взвеси и коллоиды.

Для получения объёмных ультрадисперсных макроматериалов применяют контролируемую кристаллизацию аморфных систем, компактирование наноструктурированных порошков, плёночные технологии, интенсивную пластическую деформацию классических материалов и другие методы. Например, переход аморфного материала в нанокристаллическое состояние происходит в процессе спекания нанопорошков при их термическом прессовании или экструзии. *Достоинствами* этого способа являются:
– регулирование размера кристаллов температурой процесса;
– возможность получения материалов различного назначения (магнит-

ные, износостойкие, жаропрочные, свёрхтвёрдые и т.п.);
– разнообразие применяемых основ для порошков (железо, алюминий, никель, кобальт и т.д.).
Недостатком метода является более высокая вероятность возникновения микрокристаллического, нежели нанокристаллического состояния. Компактирование ультрадисперсных порошков осуществляется методом испарения и осаждения атомов вещества на охлаждаемый вращающийся цилиндр в инертной (в основном, гелиевой) атмосфере (нанопорошок плохо поддаётся прессованию).

Большую роль в формировании механических свойств наноструктурированных материалов играют, по-видимому, неравновесные границы зёрен, толщина которых составляет величину порядка $h \cong 0{,}4...1\ нм$ при размере кристаллитов $\sim 5...20\ нм$. Атомная структура границ зависит от взаимной ориентации соседних зёрен, типа межатомного взаимодействия и других факторов. Хаотичность ориентации кристаллитов приводит к тому, что число границ с различным состоянием порядка $10^{19}\ см^{-3}$ [13].

В настоящее время широкое распространение получили ультрадисперсные конструкционные и функциональные керамики: оксиды, нитриды, бориды, силициды и другие соединения химических элементов из периодической таблицы Д.И. Менделеева. Конструкционные керамики применяют для создания механически, химически и радиационно стойких конструкций и изделий. Функциональные керамики обладают специфическими электрическими, магнитными и другими свойствами. Достоинствами керамик являются высокие значения эксплуатационной температуры, твёрдости, прочности, коррозионной стойкости и других физико-химических характеристик. К недостаткам керамики относят повышенную хрупкость и низкую пластичность при комнатной температуре.

Конструкционная керамика используется при производстве износостойких инструментов (свёрл, фрез, прессов и т.д.) из карбидов и нитридов тугоплавких металлов (например, ванадия $\mathbf{V}$ или вольфрама $\mathbf{W}$). Высокую стойкость в агрессивных средах, повышенную жаропрочность,

износо- и термостойкость, устойчивость по отношению к радиационным излучениям демонстрируют конструкционные керамики на основе оксидов циркония $\mathbf{ZrO_2}$, алюминия $\mathbf{Al_2O_3}$, титана $\mathbf{TiO_2}$ и других. Например, плунжер шахтного насоса, изготовленный из керамики на основе $\mathbf{ZrO_2}$, имеет срок эксплуатации в ***10*** раз выше, чем плунжер из легированной стали [14].

Наиболее сложными и многофункциональными наноматериалами являются супрамолекулярные комплексы, которые осуществляют регулирование, контролирование и управление биологическими системами. Например, белки участвуют практически во всех биологических процессах, связанных со сбором, переработкой, хранением и использованием информации. Биологические нанотехнологии направлены на создание вспомогательных биосовместимых материалов для создания [11]:

− средств мониторинга состояния биологического организма на клеточном и субклеточном уровнях;

− заменителей старых и разработки новых биологических сенсоров;

− новых лекарств [15].

Применение синтетической молекулы, которая имитирует самый распространённый в человеческом теле белок *коллаген*, позволяет передавать информацию о злокачественных опухолях и улучшать кровоснабжение имплантатов. Эта молекула способна проникать в участки в ***20*** раз меньшие по размеру, чем антитела, что позволяет создавать изображения с разрешением бóльшим, чем при использовании антител [11]. Изменяя длину волокон синтетического коллагена, можно варьировать время обследования той или иной области больного органа. Комплекс синтетического коллагена с наночастицами и нанооболочками может картировать заболевание и осуществить доставку лекарства в больную клетку.

Наиболее активно в медицине используют материалы с ультрадисперсным зерном в виде имплантатов, протезов [16] и инструментария. Имплантаты служат для замены повреждённых частей человеческого тела, поэтому они должны обладать высокой химической индифферент-

ностью (не вступать в химические реакции ни с одним из элементов) и механической прочностью. Зачастую в качестве имплантатов применяют наноструктурированный титан и его сплавы [17].

Таким образом, ультрадисперсные материалы обладают разнообразными и уникальными свойствами, что делает их самыми перспективными материалами для широкого применения в разных областях науки, техники, биологии и медицины.

Согласно [18], определим ***объёмные наноструктурные материалы*** следующим образом:

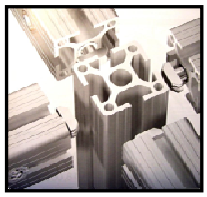
а) ***композит*** (*composite*) – материал, который состоит из двух или более фаз с чёткими межфазными границами.

б) "***умные***" ***композиты*** (*smart composites*) – особым образом структурированные системы, состоящие из подсистем считывания внешнего сигнала, его обработки, исполнения некоторого действия, механизмов обратной связи, самодиагностирования и самовосстановления.

в) ***конструкционные композиты*** (*engineering composites*) – материалы, состоящие из матрицы и армирующих элементов в виде листов, волокон или частиц.

г) ***функциональные композиты*** (*functional composites*) – материалы, обладающие специфической совокупностью функциональных свойств, которая не реализуется для каждого из компонентов композита по отдельности (исключение составляют только механические свойства).

В последующих главах рассмотрим получение и описание материалов.



Глава 1.
Конструкционные материалы: прочность, надёжность и экономичность

Объёмные наноструктурные системы применяют в качестве добавок к строительным материалам, легирующих элементов при производстве конструкционных и функциональных сталей, при разработке нанокомпозитов, нанопористых и аморфных материалов. Основное назначение *конструкционных материалов* состоит в том, чтобы выдерживать определённую механическую нагрузку в течение длительного промежутка времени при фиксированных или переменных условиях эксплуатации. Они также должны удовлетворять требованиям минимизации массы конструкции при сохранении её *функциональности*, *надёжности* и *экономичности*. Одной из важнейших характеристик материала является его *прочность* [19]. Она занимает главенствующее положение при разработке конструкционных и инструментальных сталей, так как обеспечивает надёжную эксплуатацию изделий в течение длительного времени. Исследования *наноматериалов* показали, что классический дислокационный механизм пластичности требует значительной корректировки при описании процессов деформации *нанообъектов*.

Известно [20], что отношение числа вакансий к числу частиц в металлах даже вблизи температуры плавления металла является величиной порядка $10^{-4}...10^{-3}$ и быстро убывает с понижением температуры. В наночастицах с числом частиц менее 10^{4} (радиус кластеров не более 10 *нм*) наличие тепловых вакансий маловероятно даже при комнатных температурах [19]. Однако в объёмных материалах с ультрадисперсным зерном возможно существование структурных вакансий, которые могут оказывать влияние на перемещение дислокаций при пластической деформации твёрдого образца. Кроме того, возможно образование вакансий при интенсивной пластической деформации (в виде, напр., винтовой экструзии [21-25]).

Источниками *дислокаций Шокли* в наноструктурных материалах являются межзёренные и межфазные границы, причём плотность решёточных дислокаций может достигать значения более 10^{11} $см^{-2}$. С уменьшением размера *нанообъекта* возрастает доля поверхностей раздела в общем объёме наночастицы (при уменьшении размера кристаллита с $1000\,нм$ до $10\,нм$ доля поверхностей раздела возрастает с $0{,}3\,\%$ до $30\,\%$ [19]) и доля тройных стыков. Тройные стыки могут оказывать существенное влияние на зарождение и диффузионную подвижность дислокаций, а также ротационную моду деформации в наноматериалах. При размере зерна не менее $100\,нм$ границы между зёрнами представляют собой особые большеугловые границы, которые характеризуются следующими свойствами [19]:

– высокой удельной поверхностной энергией;

– высокой концентрацией свободного объёма и зернограничных дислокаций;

– повышенной диффузионной проницаемостью;

– склонностью к сегрегации и т.д.

Основными характеристиками конструкционного материала являются *модуль Юнга*, *структурочувствительные характеристики* (пределы текучести и усталости, износостойкость) и *вязкость разрушения*, значения которых определяются наличием тех или иных дефектов структуры наноматериала.

1.1. Ползучесть и сверхпластичность

Противодействие материала изменениям его первоначального состояния в результате приложения внешних нагрузок проявляется в виде упругих свойств. Одним из количественных параметров, характеризующих упругость материала является *модуль Юнга*. Его значение зависит как от размера зерна (понижение размера зерна до $30...55\,нм$ приводит к значительному уменьшению *модуля Юнга* (рис. 1.1) до значения, составляющего $0{,}6...0{,}8$ от его величины для крупнокристаллического образца), так и от геометрического строения кристаллитов. Например, для границ

зёрен ультрадисперсного никеля оценка *модуля Юнга* приводит к значению ***184 ГПа***, для тройных стыков – ***143 ГПа***, а для тела зерна – ***204 ГПа*** (для крупнокристаллического никеля он равен ***207 ГПа***) [19].

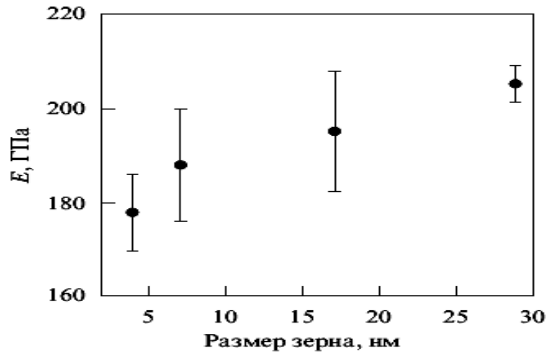


Рис. 1.1. *Модуль Юнга системы* ***Ni - 2 масс. % P*** *в зависимости от размера зерна* [19].

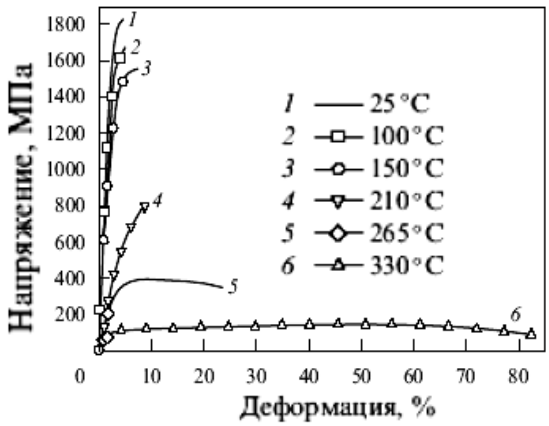


Рис. 1.2. *Диаграмма деформаций в нанoникеле* [19].

При превышении внешними нагрузками критического уровня материал испытывает большие деформации (*сверхпластичность*) до разрушения [3]. Изучение низкотемпературной прочности нанокристаллов разных металлов с размером зерна из интервала ***50…500 нм*** показало, что прочность слабо зависит от температуры в области низких температур, затем уменьшается с повышением температуры. Кроме того, низкотемпературная прочность определяется видом деформации, которой был подвержен материал. На рис. 1.2 показан переход от ограниченной пластичности к сверхпластичности в нанoникеле **Ni** при температуре ***330 °C***. В области высоких температур на пластичность наноматериала оказывают влияние сегрегация примесей на межзёренных границах; образование химических соединений, которые облегчают межзёренное проскальзывание [2, 3]; объёмная и граничная диффузия и другие процессы. В частности, энергии активации объёмной и граничной самодиффузии в никеле **Ni** составляют величины порядка ***280 кДж/моль*** и ***60 кДж/моль***, соответственно, а энергия активации ползучести нанoникеля равна ***120 кДж/моль***, что указывает на существенный вклад зернограничной диффузии в деформацию ультрадисперсных

материалов при высоких температурах. Особенно отметим большую роль диффузионной подвижности в случае сверхпластичности. Большие деформационные характеристики наблюдаются при скорости деформации порядка $10^{-4} c^{-1}$ и размере зерна не более 10 *мкм*. Помимо уменьшения размера зерна материала необходимо обеспечить сдвиги по границам зёрен и накопление этих сдвигов в тройных стыках, что определяется диффузией по границам зёрен. В табл. 1.1 показаны основные упругие характеристики в условиях сверхпластичности.

Таблица 1.1.

Параметры сверхпластичности наноматериалов [19].

Объект	*Размер зерна, нм*	*Температура, °C*	*Напряжение, МПа*	*Максимальная деформация, %*	*Скорость деформации, c^{-1}*
Ni	20	350	~ 400	300	10^{-3}
Ni	65	450	–	550	$2 \cdot 10^{-3}$
Al-1420*	100	250	150	350	10^{-1}
Al-1420	700…800	400	–	1620	10^{-2}
Al-7034**	300	400	~ 10	1090	10^{-2}
Ni_3Al	50	650	1500	375	10^{-3}
$ZrO_2(3Y)+$ $+Al_2O_3+$ $+MgAl_2O_4$	~ 100	1300…1450	10…100	–	$10^{-4}...10^{-2}$
$ZrO_2(3Y)+$ $+30\%Al_2O_3+$ $+30\%MgAl_2O_4$	280…450	1500…1650	–	390…2500	$10^{-2}...1$
Ni-22,6%Co	20	500	–	279	$5 \cdot 10^{-3}$
Si_3N_4 $(2\%Al_2O_3+$ $+5\%Y_2O_3)$	68	1450…1600	100…400	50	$10^{-5}...10^{-3}$
Mg-ZK60***	800	200	–	1310	$2 \cdot 10^{-4}$
Ti-6%Al-4%V	100…600	500…800	–	360…516	10^{-2}

* Al-5,5%Mg-2,2%Li-0,12%Zr

** Al-11,5%Zn-2,5%Mg-0,9%Cu-0,2%Zr

*** Mg-5,5%Zn-0,5%Zr

Из табл. 1.1 видно, что гомогенное деформирование в безкавитационном (без возникновения пор и полостей) режиме должно осуществляться при довольно низких значениях температуры, напряжения и скорости деформации не менее $10^{-2}\,c^{-1}$. Сверхпластичная обработка ультрадисперсного материала сопровождается динамической рекристаллизацией, которая приводит к росту размеров зёрен и ухудшению параметров сверхпластичности. Снижение температуры появления сверхпластичности сопровождается увеличением напряжения течения и отсутствием дислокационной активности.

1.2. Материалы конструкционного назначения

Конструкционные материалы применяют для обеспечения технических характеристик новых вооружений, авиационных и космических аппаратов, транспортных средств передвижения, медицинского и спортивного оборудования. Они обеспечивают работоспособность изделий более длительное время и в более жёстких условиях при снижении веса машин и механизмов за счёт повышения прочности конструкций. В качестве конструкционных материалов используют:

а) *металлы* и *сплавы* (низко- и высоколегированные стали);
б) *интерметаллиды* (химические соединения металлов);
в) *керамики* и *углепластики*;
г) *композиты*;
д) *пластмассы*.

Сталь – это сплав железа с углеродом, который содержит примеси марганца **Mn** (***0,3...0,7 %***), кремния **Si** (***0,2...0,4 %***), фосфора **P** (***0,01... 0,05 %***), серы **S** (***0,01...0,05 %***) и малого количества газов (кислорода $\mathbf{O}_2$, водорода $\mathbf{H}_2$, азота $\mathbf{N}_2$), поглощённых кристаллической решёткой материала или связанных в неметаллические включения. Марганец **Mn** вводят в сталь при её раскислении для устранения вредного влияния закиси железа. Он повышает прочность горячекатаной стали, прокаливаемость и упругие свойства, при нагреве способствует росту зерна. При содержании марганца $>$***13 %*** сталь приобретает аустенитную структуру,

противоударную стойкость, а также высокую износостойкость. Кремний **Si** также вводится для раскисления стали и полностью растворяется в феррите. Он увеличивает прочность стали, износостойкость, придаёт антифрикционные и упругие качества, повышает прокаливаемость, но увеличивает температуры закалки, нормализации и отжига. Если в стали содержание кремния превышает $2\ \%$, то происходит снижение пластичности стали. Фосфор **P** растворяется в феррите и вызывает хладноломкость стали, поэтому он является *вредной примесью*. Однако его присутствие в стали повышает её обрабатываемость резанием, а при легировании стали медью повышает коррозионную стойкость. Сера **S** не растворяется в железе, но образует с ним сульфид железа **FeS**, который вытесняется на границу зёрен, что приводит к красноломкости стали при температуре $800\ ^{o}C$. Сера повышает обрабатываемость стали резанием, однако для высококачественных сталей её стремятся связать марганцем и перевести в шлак.

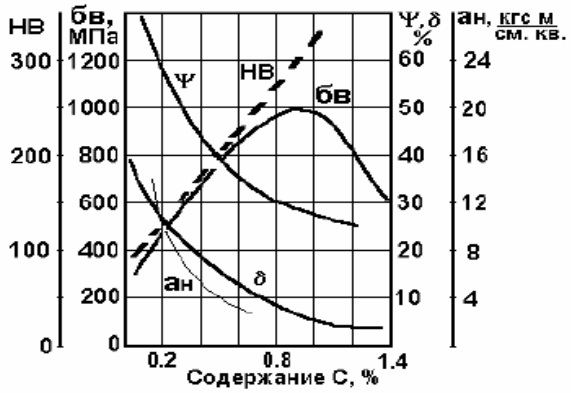


Рис. 1.3. *Изменение механических свойств стали в зависимости от содержания в ней углерода.*

Стали, которые применяются в машиностроении, содержат углерод в пределах от $0{,}05\ \%$ до $1{,}5\ \%$. Изменение механических характеристик стали в зависимости от содержания в ней углерода показано на рис. 1.3. Изменение механических параметров стали осуществляется добавлением специальных элементов (*легирующих*): хрома **Cr**, ванадия **V**, молибдена **Mo**, вольфрама **W**, титана **Ti**, никеля **Ni**, алюминия **Al**, бора **B** и кремния **Si** [26].

Стали подразделяются на [27]:

– *углеродистую* (обычного качества, специального назначения и качественную);

– *низколегированную*;

– *легированную*;
– *для холодной листовой штамповки и высадки*;
– *рессорно-пружинную*;
– *для прокатных валков и отливок*.

К сталям *обычного качества* (марки стали Ст.0-Ст.7) относятся строительный и конструкционный материалы с содержанием углерода **С** не более ***0,62%***. Из этих сталей изготавливают: настилы, ограждения, лестницы, анкерные болты, неответственная арматура, оконные и фонарные переплёты, балки, фермы, конструкции подъёмных кранов и т.д. Стали *специального назначения* (марки стали 15К, 20К, 2КГ, Ст. 3 мост., М16С, А12, А20, А30, А40) и *качественные* стали (08; 08кп, 10; 10кп, 15; 15кп, 20; 20кп, 25, 30, 35) применяют для изготовления фланцев, цельнокованых и сварных барабанов паровых котлов; сварных и клёпанных мостовых конструкций (рис. 1.4); мелких деталей швейных, счётных и пишущих машин; ходовых винтов металлорежущих станков и т.д. Легированная сталь по сравнению с углеродистой сталью обладает повышенной прочностью, износостойкостью, высокой коррозионной стойкостью, хорошей свариваемостью и другими высокими конструкционными характеристиками. *Низколегированная* сталь (марки стали 14Г, 19Г, 09Г2, 18Г2, 16ГС, 25ГС, 20ХГ2Ц и др.) используется для изготовления уголка, сварных и бесшовных труб для газо- и нефтепроводов, швеллера, тавровых балок, крупных листов и различных деталей с повышенной прочностью (детали автомобилей и сельскохозяйственных машин). *Легированная* сталь (марки стали 15Х, 30ХРА, 25ХГМ, 38ХН3 ВА, 45Г2 и др.) нашла применение при изготовлении деталей двигателей, патрубков, змеевиков, карданных валов, шатунов, роторов турбин, компрессоров и т.п. В табл. 1.2 показаны основные свойства среднелегированных конструкционных сталей.

Рис. 1.4. *Конструкция ландшафтного моста.*

Тонколистовая сталь применяется для штамповки корпусов в машино-, авто- и авиастроении, производства сварных труб. *Рессорно-пру-*

Таблица 1.2.

Основные свойства конструкционных сталей [28].

Марка стали	Модуль продольной упругости E, ГПа	Предел прочности при растяжении $\sigma_в$, МПа	Предел пропорциональности $\sigma_п$, МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел выносливости σ_{-1}, МПа
30ХГСН2А	195	1 600...1 800	900	1 250	600
ВКС-8	200	1 800...2 000	1 150	1 500	700
ВКС-9	200	1 950...2 150	1 250	1 600	660

жинная легированная сталь (марки стали 55ГС, 50 ХГА, 60С2 Х) имеет высокие значения предела текучести (не менее ***800 МПа***) и выносливости при достаточных для практических целей значениях вязкости и пластичности (относительное удлинение не менее ***5 %***, сужение поперечного сечения более ***20 %***). В химическом составе углеродистой рессорно-пружинной стали содержится ***0,6...1,0 %*** **C**, ***0,15... 0,37 %*** **Si**, ***0,3...0,8 %*** **Mn**. Сталь используется для изготовления рессор и пружин, которые способны выдерживать многократные циклические нагрузки. Сталь *для отливок* (15Л, 20Л, 35ХМЛ, 08 ГДНФЛ, 13ХНАФТЛ и др.) предназначена для производства фасонных деталей, получаемых отливкой в земляные и металлические формы (*кокили*) или методами точного литья.

Для конструкционных сталей *с ультрадисперсным зерном* основными техническими требованиями являются сочетание высокой прочности с удовлетворительной пластичностью и высокой вязкостью. Эти требования приводят к тому, что прочность низкоуглеродистых, малолегированных, наноструктурных сталей в ***2...2,5*** раза выше, чем у их классических аналогов.

Помимо сплавов на основе железа в качестве конструкционных материалов применяют сплавы на основе других металлов. Так *алюминиевые* сплавы (АД, АМг5П, АК4, В96Ц, Д20 и др.) являются хорошо деформируемыми, т.е. получаются методом прессования, прокатки и т. д. В табл. 1.3 проведено сравнение свойств литейных алюминиевых сплавов, чугуна и стали.

Таблица 1.3.

Сравнение свойств литейных алюминиевых сплавов со свойствами серого чугуна и стали [31].

Материал	Марка сплава	$\sigma_в$, МПа	δ, %	ρ, кг/м^3	$\sigma_в/(\rho g)$, км
Литейные алюминиевые сплавы	АЛ4	230...240	2,0...3,5	2 650	8,5...9,0
	АЛ5	220...250	0,5...2,5	2 680	8,2...9,0
	АЛ9	210...230	1,0...3,0	2 660	7,7...8,6
	АЛ9—АЛ	240...300	2,0...5,0	2 690	8,3...11,2
	АЛ19	300...340	4,0...8,0	2 780	10,8...12,2
	АЛ32	250...270	1,5...2,0	2 650	9,4...10,1
	ВАЛ8	350...400	4,0...6,0	2 730	12,8...14,6
	ВАЛ12	550...580	3,0...5,0	2 820	18,7...20,5
	ВАЛ14	400...500	4,0...10,0	2 800	14,2...17,8
	ВАЛ16	300...350	10,0...15,0	2 570	11,7...13,6
Серый чугун	СЧ18	180	—	7 200	2,5
	СЧ28	280	—	7 500	3,7
Сталь	35	400	15,0	7 800	5,1

Из сплавов алюминия **Al** изготавливают листы, прессованные профили, поковки, прутки и другие полуфабрикаты разнообразных форм и размеров. При необходимости упрочнение алюминиевых сплавов может достигаться путём деформирования в холодном состоянии (*нагартовка*), однако применение нагартовки ведёт к снижению пластичности материала. Поэтому после нагартовки обычно применяют термическую обработку с целью повышения пластичности сплава [27]. В зависимости от области применения алюминиевых сплавов к ним предъявляются различные требования:

– в случае больших механических нагрузок выбирают высокопрочные сплавы, которые способны работать в условиях растяжения, сжатия, кручения и других механических воздействий;

– в случае знакопеременных нагрузок основной конструкционной характеристикой алюминиевого сплава выступает усталость (выносливость);

– в случае работы под действием статических нагрузок наиболее важной характеристикой является долговечность;

– для заклёпок основным является сопротивление срезу;
– для электротехнической промышленности основными факторами являются электропроводность (удельное электрическое сопротивление при температуре $20\,^{o}C$ составляет $0{,}117\,Ом \cdot мм^2/м$), коэффициенты термического расширения и сопротивления.

Алюминиевые сплавы обладают высокой устойчивостью по отношению к различным агрессивным средам (коррозионностойкость). При длительном нагреве сплавов АМг5 и АМг6 до $60...70\,^{o}C$ они подвержены коррозии под напряжением и межкристаллитной коррозии. Нагартовка (холодная деформация) усиливает склонность алюминиевых сплавов к коррозии. Наиболее высокой коррозионной стойкостью обладают сплавы АВ и АД31-35. Литейные алюминиевые сплавы АЛ1-13 характеризуются повышенной жидкотекучестью, которая обеспечивает получение тонкостенных и сложных по конфигурации отливок, малой линейной усадкой и пониженной склонностью к образованию горячих трещин. Наиболее широко алюминиевые сплавы применяются в авиа- и автостроении.

Медные сплавы (например, ЛАЖМц-66-6-3-2 ($66\,\%$ **Cu**, $6\,\%$ **Al**, $3\,\%$ **Fe**, $2\,\%$ **Mn**, остальное – цинк **Zn**), бронза Бр АЖ9-4 (9% **Al**, 4% **Fe**, остальное – медь **Cu**) и др.) обладают высокими тепло- и электропроводностью, коррозионной стойкостью во влажной атмосфере, хорошим сопротивлением износу без дополнительной смазки, низким коэффициентом трения и другими характеристиками. Медные сплавы имеют прочность в пределах $150...900\,МПа$, относительное удлинение до $53\,\%$, а сужение – до $40\,\%$, при этом сохраняется высокая пластичность [27]. В основном, медные сплавы хорошо обрабатываются давлением, легко поддаются резанию и полированию, они могут быть легко покрыты слоем из другого материала. Медные сплавы незаменимы, если изделие должно работать при очень низких температурах (вплоть до $-250\,^{o}C$). Медные сплавы немагнитны и по коррозионной стойкости во влажной атмосфере уступают только благородным металлам (серебру **Ag** и золоту **Au**). Недостатками медных сплавов являются высокий удельный

вес и ухудшение всех свойств при повышении температуры.

Для решения технических задач применяют также сплавы других металлов. Например, *магниевые* сплавы используются в качестве конструкционного материала при создании легковесных машин и оборудования (детали двигателей мотоциклов и автомобилей, колёса автомобилей, самолётов и артиллерийских орудий). Сплавы на основе *титана* применяют для создания корпусов подводных лодок и имплантатов в медицине, а *цинковые* и *кадмиевые* сплавы – аккумуляторов и электрических батарей.

Несмотря на широчайшее распространение металлов и сплавов в качестве конструкционных материалов, существуют области, в которых применяют *интерметаллиды*, которые занимают промежуточное положение между металлами и керамикой [26]. Интерметаллиды обладают более высокими значениями пластичности и вязкости разрушения, чем керамика. Они имеют температуру плавления, *модуль Юнга* и отношение *модуля Юнга* к плотности выше, чем чистые металлы, которые их образуют. Относительное удлинение всех интерметаллидов существенно увеличивается при переходе в наноструктурное состояние. Благодаря высоким значениям жаропрочности, жаростойкости, удельной прочности и модуля упругости, интерметаллиды на основе алюминида титана являются наиболее перспективными конструкционными материалами для аэрокосмической техники. Их недостатком является низкая пластичность ($1 \ldots 3\ \%$). В настоящее время методом всесторонней изотермической ковки получены интерметаллиды с размером зерна $100 \ldots 500\ нм$. Они обладают высокой пластичностью ($10 \ldots 20\ \%$) при комнатной температуре и сверхпластичностью при температурах на $200 \ldots 400\ ^{\circ}C$ выше, чем стандартные образцы с микронным размером зерна.

Основной особенностью *керамики* является хрупкость, поэтому обеспечение её долговременной работоспособности является важной задачей материаловедения. В зависимости от типа химического соединения, являющегося базовым компонентом, керамики подразделяют на оксидные, карбидные и нитридные. Плотность керамических материалов

лежит в интервале $1{,}5...4{,}0\ г/см^3$. Для керамики характерна высокая работоспособность до температур $0{,}7...0{,}9\ T_{пл.}$, высокие значения твёрдости, сопротивления ползучести, коррозионной стойкости, устойчивости к износу и эрозии, антифрикционные и фрикционные свойства. Высококачественные керамические заготовки производят горячим прессованием. Керамики применяются в качестве инструментов и износостойких деталей. К недостаткам керамик относятся низкая трещиностойкость и пластичность. Для *нанокерамик* была обнаружена сверхпластичность при низких температурах, которая может быть использована при экструзии и прокатке нанокерамики. Уменьшение размера зерна позволяет деформировать нанокерамический материал при достаточно высокой скорости ($\sim 10^{-2} c^{-1}$). К керамикам примыкают *углепластики*, получаемые спеканием (прессованием) графита, они сохраняют работоспособность до температуры $3000\ ^oC$.

Карбоволокниты (*углепластики*) представляют собой композиционные материалы, на основе полимерного связующего и углеродных волокон [27]. Углеродные волокна отличаются высокой теплостойкостью, удельной прочностью, химической и атмосферной стойкостью, достаточно низким коэффициентом термического линейного расширения. Углеродные волокна подразделяют на высокопрочные и высокомодульные. В качестве полимерной матрицы используют термореактивные полимеры (например, эпоксидные и фенолоформальдегидные смолы), а также углеродные материалы. Углепластики обладают хорошими механическими свойства, статической и динамической выносливостью, водо- и химической стойкостью, устойчивой работой при наличии радиационного излучения, высокой теплопроводностью. Карбоволокниты применяют для изготовления конструкционных деталей в авиационной и космической технике, автомобиле- и судостроении, при производстве антенн и спортивного инвентаря.

Конструкционные *композиционные* материалы состоят из высокопластичной матрицы и высокопрочной арматуры в виде кластеров, наночастиц, волокон или листовых наполнителей. Матрица и арматура из-

готавливаются из материалов, плотности которых должны быть не более 3 $г/см^3$ для получения эффективных значений прочности. Матричный материал определяет устойчивость композита по отношению к возникновению и распространению трещин, а армирующий материал – прочность по отношению к внешним нагрузкам. Зачастую в качестве армирующего материала применяют борные, стеклянные, углеродные и органические волокна с диаметром $3...200$ *мкм* и пределом прочности $3000...6000$ *МПа*, что в $1{,}5...3$ раза больше, чем у высокопрочной стали. Для создания матрицы используют пластмассы, а также алюминиевые и магниевые сплавы. Композиционные материалы производят в виде изделия достаточно близкого по конфигурации к готовой детали (например, бампер автомобиля), их большая часть используется в автомобилестроении.

При создании диэлектриков, химически стойких конструкционных материалов, оптических стёкол, клеев и лаков используют *термопластичные полимеры*. При нагревании до определённой температуры термопластичный полимер переходит из твёрдого агрегатного состояния в вязкотекучую фазу, а при охлаждении – затвердевает. К термопластичным полимерам относятся полиолефины, полиуретаны, полиамиды, поливинилхлорид и фторопласты [27], которые хорошо перерабатываются литьём под давлением, экструзией и прессованием. Например, полиэтилен (многократно повторяющееся звено $-CH_2$) легко перерабатывается различными методами, устойчив к ударным и вибрационным нагрузкам, агрессивным средам (разрушается под действием растворов азотной кислоты и перекиси) и воздействию радиации (стареет под действием солнечного света), обладает высокой морозостойкостью (до $-70\,^oC$). Для подавления нежелательных процессов в полиэтилен вводят специальные добавки-стабилизаторы: антиоксиданты и антиозонаты (против окисления), светостабилизаторы (против старения на свету), антипирены (для снижения горючести), антистатики (против накопления статического электричества), антимикробные компоненты (биологическая защита) и пластификаторы. Так введение в полиэтилен в процессе

его синтеза (переработки) ***2...3 %*** сажи и ***0,1 %*** аминов замедляет процесс его старения в ***30*** раз. Из полиэтилена изготавливают трубы, литые и прессованные несиловые детали, плёнку, изоляцию высокочастотных кабелей, радиотехнические детали, защитные покрытия для металлических конструкций.

1.3. Защита от воздействия внешней среды

Взаимодействие конструкционного материала с внешней агрессивной средой приводит к его *коррозии* (от лат. *corrodere* – разъедать), т.е. к физико-химико-биологической реакции, в результате которой изменяются поверхностные и объёмные свойства изделия [28-31]. Коррозионные процессы различают по [31]:

– *механизму реакций взаимодействия материала с агрессивной средой* (химическая, электрохимическая, биологическая, радиационная и механическая). Химическая коррозия происходит при воздействии на материал сухих газов при повышенных температурах и жидких неэлектролитов (бензин, масло, смола и т.п.) [32]. Электрохимическое разрушение материала происходит при воздействии жидких электролитов (водные растворы солей, кислоты, щёлочи) или влажного воздуха, т.е. проводников электрического тока. Биологическая коррозия возникает при взаимодействии биологических деструкторов (бактерии, плесневые грибы и т.п.). Радиационное изменение состояния материала происходит под действием радиоактивного излучения. Механическое разрушение материала за счёт трения называется *эрозией*.

– *виду коррозионной среды* (газовая, жидкостная, атмосферная, почвенная). Процессы коррозии и старения происходят под воздействием компонентов окружающей среды, например, сернистого ангидрида, хлоридов и нитридов, аммиака, углекислого газа и других. Сжигание серосодержащего угля приводит к выбросу в атмосферу сернистого ангидрида $\mathbf{SO_2}$, который резко увеличивает скорость коррозии железа, алюминия, меди и цинка (рис. 1.5). При достижении предельной концентрации $\mathbf{SO_2}$ в атмосфере скорость коррозии стабилизируется и слабо растёт.

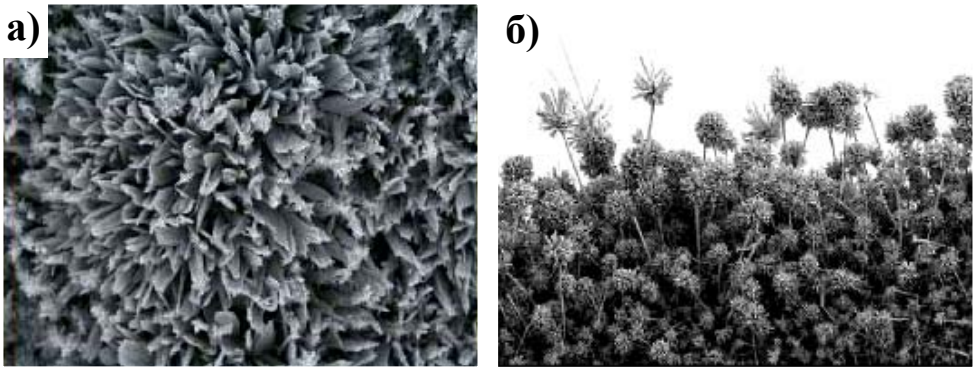


Рис. 1.5. *Коррозия металла* (а) *и СЭМ-фотография оксида меди* (б).

Хлориды и нитриды вступают в химическую реакцию с водой, находящейся на поверхности металлической конструкции, и образуют электролиты. Не менее существенным фактором коррозионного процесса является время пребывания электролита на поверхности металла. Чем быстрее высыхает электролит, тем меньше коррозионных потерь несёт изделие. Следует отметить, что наличие ионов хлора на поверхности металла препятствует образованию пассивирующих (*защитных*) плёнок, что усиливает процессы коррозии и старения. Эксплуатация изделий в морских условиях приводит к оседанию на поверхности хлористого натрия **NaCl**, который увеличивает слой адсорбированной на поверхности металла воды в ***2*** раза, приводя к ускоренному разрушению изделия. В табл. 1.4 показана коррозионная стойкость металлов и сплавов в растворах поваренной соли (**NaCl**) при определённой температуре. Коррозионно-активными элементами являются также сероводород (особенно, в болотистой местности), углекислый газ (в промышленных районах) и аммиак (при наличии химического производства).

– *геометрическому характеру коррозионных разрушений* на поверхности или в объёме материала (рис. 1.6: *сплошная* (равномерная, неравномерная); *селективная*, местная или локальная (пятна, язвы, точки (*питтинг*), подповерхностная, межкристаллитная, структурно-избирательная и др.; *коррозионное растрескивание*). Локальная коррозия более опасна, чем сплошное разрушение, так как при сравнительно малой потере массы материала резко снижаются механические и функциональные характеристики изделия.

Таблица 1.4.

Коррозия металлов в растворах поваренной соли [36].

Металлы и сплавы	Температура, °С (состояние)	Коррозионная стойкость, мм/год
1	2	3
Стали		
Углеродистые	100 (расплав)	0.047
Легированные	90	3 – 10
2Х13	Кипение	10
15Х28	Кипение	От 0.1 – 3.0
Х17	Кипение	1.0 – 10.0
Х18Н10Т	Кипение	От 0.1 – 3.0
Х21Н5Т	100	0.1 – 3.0
Х25, Х28	Кипение	0.1 – 3.0
Х17Н13МЕТ	Кипение	0.1 – 1.3
0Х23Н28М3Д3Т	20-кипение	0.1
Чугуны		
Серые	20 – 100	1.0 – 3.0
Кремнистые	Кипение	0.1 – 1.0
Металлы и сплавы		
Алюминий	100	0.1 – 10.0
Медь	Расплав	10
Бронза алюминиевая	100	0.1
Латуни	Кипение	0.045 – 0.081
Никель	100	0.003

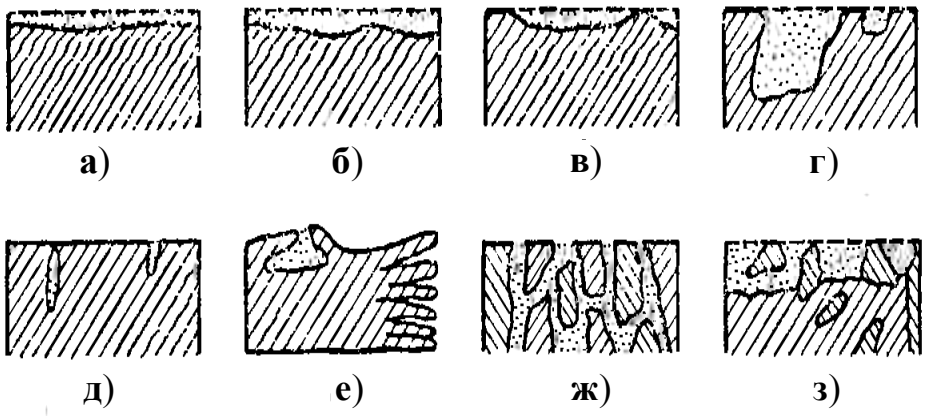


Рис. 1.6. *Геометрические виды разрушения материала* [30]: *равномерная* (а), *неравномерная* (б), *пятна* (в), *язвы* (г), *точки* (д), *подповерхностная* (е), *межкристаллитная* (ж), *структурно-избирательная* (з).

– *виду дополнительных воздействий*, которым подвергается материал одновременно с действием коррозионной среды (щелевая, под напряжением, радиационная, контактная и т.п.).

Факторы, которые влияют на коррозионный процесс, разделяют на внутренние (природа материала, его состав и структура, состояние поверхности и т.п.) и внешние (параметры агрессивной среды: температура, давление, кислотность (***pH***), скорость движения воздушных и жидких масс и т.д.). Для анализа кинетики коррозии все факторы также разделяют на [32]:

1) *производственные*, связанные с условиями работы изделия;

2) *конструктивные*, связанные с геометрической формой и физико-химико-биологическими свойствами материала;

3) *эксплуатационные*, связанные с сиюминутным состоянием материала.

Время эксплуатации изделия даже в самых комфортных регламентных условиях работы способствует развитию коррозионного процесса, в результате протекания которого снижается надёжность и работоспособность изделия. В конструкционных материалах зачастую развиваются скрытые очаги коррозии, способные в любой момент времени вызвать выход из строя любой детали производственного оборудования. Помимо химически активных элементов на скорость протекания коррозии существенное влияние оказывает температура, так как константа физико-химического превращения зависит от этого параметра. Температура влияет и на транспортные процессы: электролитические реакции и диффузию реакционных агентов через защитную плёнку, растворимость продуктов коррозии в материале изделия, степень анодной пассивности, перенапряжение электродных процессов и миграцию компонентов из объёма металла на его поверхность. Она ускоряет или тормозит процессы адсорбции-десорбции химически активных компонентов, изменяет распределение компонентов между поверхностью конструкции и окружающей средой. Благотворное влияние эффекта повышения температуры проявляется в увеличении скорости высыхания влаги и жидких элек-

тролитов на поверхности изделия. Самым важным фактором при электрохимической коррозии, образовании пассивирующих плёнок на поверхности материала и растворимости продуктов коррозии оказывается значение ***pH***. Загрязнения на поверхности конструкционных материалов могут вызывать разрушение защитных покрытий, *промотировать* (ускорять; *промоторами* являются анионы галогено-водородных кислот) или *ингибитировать* (замедлять) коррозионный процесс.

Коррозионный процесс может ускориться при контакте двух и более разнородных материалов, особенно при их погружении в жидкость или при смачивании жидкостью. По контактной опасности коррозии, например, металлы разделяют на ***5*** групп:

1) *магний* **Mg**;
2) *алюминий* **Al**, *цинк* **Zn**, *кадмий* **Cd**;
3) *железо* **Fe**, *углеродистая сталь*, *свинец* **Pb**, *олово* **Sn**;
4) *никель* **Ni**, *хром* **Cr**, *стали* **12Х17** и **12Х18Н9Т**;
5) *золото* **Au**, *серебро* **Ag**, *сплав медь* **Cu**-*никель* **Ni**, *медь* **Cu**.

Металлы каждой последующей группы усиливают коррозию металлов из предыдущей группы. На коррозию материалов оказывают влияние гидравлическое сопротивление элементов конструкции и наличие застойных зон, концентрация механических, электрических, магнитных и других напряжений в отдельных узлах производственного оборудования (возникает коррозионная усталость и растрескивание).

Изменение структурных и функциональных параметров конструкционного материала может происходить под действием микроорганизмов и их сообществ [33]. Наибольшую агрессивность по отношению к металлам проявляют микроскопические грибы, бактерии, дрожжи (*микроорганизмы-* и *био-деструкторы*). В результате жизнедеятельности микроорганизмов- и био-деструкторов на поверхности металла формируется агрессивная среда со специфическими свойствами, возникают электрохимические концентрационные элементы и химически активные соединения. Биодеструкционная коррозия наиболее часто проявляется на технических изделиях: приборах, оборудовании, узлах и соединени-

ях. Грибы и бактерии инициируют и интенсифицируют практически все виды коррозии. Наиболее активными являются *Alternaria*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Aureobasidium*, *Penicillium cyclopium*, *Stemphylium* и др. (рис. 1.7), выделяющие большое количество органических кислот: щавелевой, винной, фумаровой, яблочной, лимонной и молочной.

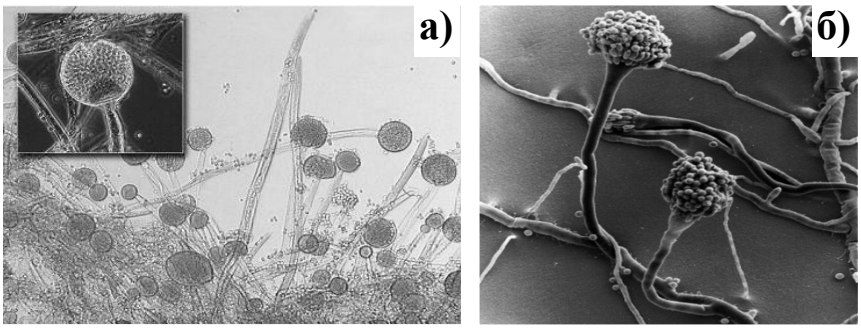


Рис. 1.7. *Плесневые грибы* (а) и *Aspergillus* (б).

Взаимодействие кислот с конструкционным металлом происходит, согласно реакциям:

$$m\,Me^{0} \rightarrow m\,Me^{n+} + n\,e \ \ (e - \text{заряд электрона});$$

$$m\,Me^{n+} + n[A_H H^+]_{n\,H_2O} \rightarrow Me_m(A_H)_n + n\,H_3O^+;$$

$$n\,H_3O^+ + n\,e \rightarrow n\,H_2O + \frac{n}{2}\{H_2\} \ (\{\ \} - \text{газовая фаза}).$$

Использование защитных плёнок, полимерных материалов, лакокрасочных покрытий и резинотехнических изделий лишь на определённое время защищают конструкционные материалы от разрушительного действия микроорганизмов. При выяснении микробиологической стойкости покрытия решающее значение имеют его химический состав и физические свойства (набухаемость, твёрдость, пористость, гидрофобность и др.). Например, введение в состав покрытия оксида цинка $\mathbf{ZnO}$ приводит к замедлению роста микроорганизмов, что увеличивает срок службы покрытия и изделия в целом. Наоборот, оксид железа ($\mathbf{FeO}, \mathbf{Fe_2O_3}$) и гигроскопичный оксид магния ($\mathbf{MgO}$) способствуют увеличению популяций бактерий и плесневых грибков.

Микробиологическая стойкость пассивирующих покрытий зависит также от интенсивности солнечной радиации, колебаний температуры и влажности окружающей среды, загрязнения поверхностей изделий пы-

лью и солями, парциального давления газов в атмосфере, метаболитов грибов и ряда других факторов. Наибольшая активность грибов наблюдается в первые ***15...30*** суток активного формирования колонии. Таким образом, проведение антикоррозионных мероприятий должно включать не только корректировку состава и свойств покрытия, но и создание неблагоприятных условий для формирования грибковых и бактериальных популяций на защитных слоях. Другими словами, современные средства консервации конструкционных материалов не обеспечивают комплексной защиты от негативных последствий воздействия окружающей среды неорганического и органического происхождения. Проблема коррозионной стойкости конструкционных материалов может быть решена только при тесном сотрудничестве нанофизиков, нанохимиков и нанобиологов.

1.4. Наноструктурирование макроматериалов

Создание конструкционных наноструктурных материалов осуществляется с помощью [34, 35]:

- термообработки для создания в объёмном материале наноструктурных образований;
- создания металло-, полимеро- и металлополимероматричных нанокомпозитов;
- высокоэнергетических технологий модифицирования расплава и твердофазного перфорирования;
- компактирования нанопорошков механическими средствами.

Помимо изготовления изделия из конструкционного материала с ультрадисперсными кристаллитами проводится инжиниринг наноструктурных поверхностей:

- нанесение наноструктурных покрытий;
- активация поверхности;
- модификация поверхностных слоёв.

Необходимость функционирования конструкционного наноматериала в агрессивных средах, высокие удельные нагрузки, цикличность нагружения, широкий диапазон рабочих температур и целый ряд других

требований обуславливают поиск новых материалов. Решение поставленной проблемы приводит к необходимости:

– выявления механизмов и критических условий формирования объёмных высокопрочных субмикро- и наноструктурных состояний;

– контролирования процесса нанофазных выделений в узлах дислокационной сетки;

– исследования процессов, протекающих при интенсивной пластической деформации и других методах механического изменения структуры макроматериала;

– изучения поверхностных явлений;

– коррозионной и микробиологической защиты поверхности материала от воздействия окружающей среды;

– определения связи между фазовым составом материала и дислокационной структурой в приграничных слоях;

– выявления связи между критическими значениями параметров необратимых процессов и свойствами материала;

– разработки трибологического аспекта наноструктурного материаловедения (*трибология* – наука об износе, истирании и смазке материалов с трущимися поверхностями);

– совершенствования аппаратурного, методологического и информационного обеспечения для ускорения научно-технического прогресса в области наноструктурных материалов.

Повышение прочности и предела текучести неизменно влечёт за собой повышение охрупчивания материала. Поэтому при создании нового материала пытаются получить оптимальное сочетание прочности и трещиностойкости. Только наноструктурные материалы могут обеспечить решение поставленной задачи [36]. Ультрадисперсное зерно подобных материалов способствует появлению сверхпластичности при низких температурах. В свою очередь, явление сверхпластичности создаёт перспективные предпосылки для разработки новых высокоэффективных промышленных технологий по изменению формы заготовки [37]. Наноструктурирование материалов является особенно важным для аэрокос-

мической промышленности, авто-, судостроения и медицины, в которых традиционно применяют лёгкие и коррозионностойкие конструкционные материалы на основе алюминия **Al** и титана **Ti**.

Традиционным промышленным способом защиты конструкционных материалов является нанесение покрытий газотермическими методами, основным недостатком которых является высокая температура газа, существенно превышающая температуру плавления наносимого материала [34]. При нанесении наноструктурированных покрытий высокотемпературными газотермическими методами происходят необратимые изменения исходной наноструктуры и химического состава напыляемого металла. В этой связи производится поиск и разработка альтернативных технологий, которые позволят снизить температуру газового потока и время пребывания частиц в струе [38]. В частности, разработана технология холодного сверхзвукового газодинамического напыления. Она позволяет образовывать на поверхности подложки прочное покрытие с помощью гетерофазного сверхзвукового потока газа с наночастицами [39, 40]. Температура частиц в гетерофазном потоке не превышает $120\ ^{o}C$ при скоростях переноса из диапазона $400...550\ м/с$. Такие параметры технологического процесса позволяют сохранить наноструктуру исходного материала и обеспечить хорошие адгезионные и когезионные свойства покрытия для получения высоких значений износо- и коррозионностойкости. Для нанесения покрытий используют порошки сплавов на основе алюминия (**Al-Sn-Zn**, **Al-Zn-Si**) и железа (**Fe-Cr-Al**) фракции $5...50\ мкм$, армированных частицами корунда [34]. Использование специальных дозаторов в методе холодного сверхзвукового газодинамического напыления позволяет получить покрытия с заданным законом изменения химического и фракционного состава по его толщине, повышающие износостойкость пар трения в $1{,}6...2{,}5$ раза.

Наноструктурирование конструкционных и других материалов и покрытий будет способствовать значительному улучшению эксплуатационных характеристик готовых изделий, увеличит время их надёжной работоспособности и существенно снизит затраты на вторичное обслу-

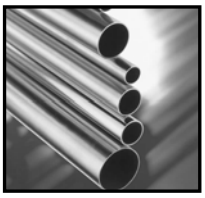
живание (восстановление деталей, покрытий и т.п.). Применение конструкционных материалов с ультрадисперсными кристаллитами открывает новые технические направления в приборо- и машиностроении, в автомобильной и аэрокосмической промышленности, а также в медицине.

Контрольные вопросы

1. Какими *техническими характеристиками* обладает *конструкционный* материал?
2. Какие процессы наблюдаются в *объёмных материалах с ультрадисперсным зерном* при интенсивной пластической деформации?
3. Что такое *сверхпластичность*?
4. Какие материалы используют в качестве *конструкционных материалов*?
5. Чем *стали* отличаются от других материалов?
6. Какие *виды сталей* используют в технике и на производстве?
7. Какие *цветные сплавы* применяют для решения технических задач?
8. Какой материал занимает *промежуточное положение* между *металлическими сплавами* и *керамикой*?
9. Чем отличается *керамика* от *углепластиков*?
10. Что такое *коррозия*? Как различают *коррозионные процессы*?
11. Какие *факторы* влияют на протекание коррозионного процесса?
12. Как влияют *био-деструкторы* на свойства материала?
13. Какие действия предпринимают для *микробиологической защиты* материала?
14. Какие приёмы применяют для *наноструктурирования* материала?
15. Какие задачи необходимо решать при создании *наноструктурного материала*?

БРИГАНТИНА

ЦИРК КОСМОС ЦИРК



Глава 2.
Функциональные материалы: инвары, демпферы, материалы с “памятью”

К *функциональным* материалам относятся материалы с коэффициентами расширения, значения которых близки к нулю: материалы с “памятью” (управляемая деформация), инвары, демпфирующие (гасящие колебания) материалы и другие материалы со специфическими свойствами, которые обеспечивают выполнение определённой функции технического устройства.

Материалами с “памятью” являются сплавы никеля **Ni** (***55%***) с титаном **Ti** (***45%***) и золота **Au** с кадмием **Cd**. Эффект “памяти” состоит в обратимом превращении при некоторой критической температуре, в результате чего упругая обратимая деформация достигает значения до ***10 %*** и может происходить до ***500*** раз (рис. 2.1). Особенностью такого процесса является практическая повторяемость структур низко- и высокотемпературных фаз. Если изготовить лист из материала с термоупругим превращением при температуре $T < T_{кр.}$, а затем свернуть его в рулон при температуре $T > T_{кр.}$, то каждый раз при температуре $T < T_{кр.}$ рулон будет разворачиваться в лист, а при температуре $T > T_{кр.}$ – вновь сворачиваться в рулон. Сплавы с “памятью” применяются для изготовления неразъёмных соединений в устройствах космических аппаратов, для производства самораскрывающихся космических антенн, для программируемых перемещений и т.п.

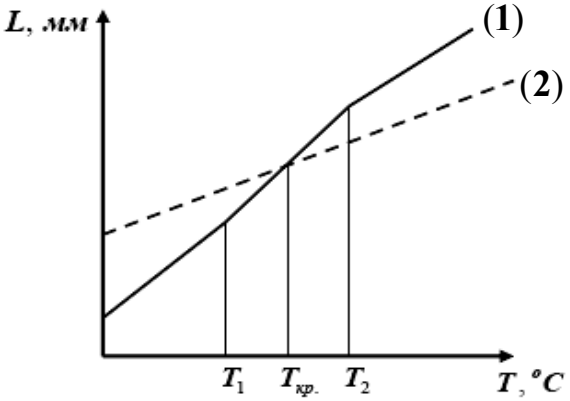


Рис. 2.1. *Изменение линейного размера в материалах с “памятью”* (**1**) *и в обычных материалах* (**2**).

Инварами называются сплавы железа с никелем (***35 ... 40 %***), кото-

рые имеют низкий коэффициент линейного расширения при температуре $0...100\,^{o}C$. При повышении температуры до $300\,^{o}C$ коэффициент линейного расширения достигает значения $2 \cdot 10^{-6}$ *град* $^{-1}$, что в 6 раз меньше, чем у сталей, и в 11 раз меньше, чем у сплавов алюминия. Инвары применяют в точном приборостроении (лазеры, телескопы) для изготовления деталей, колебания размеров которых недопустимы.

Демпфирующие материалы характеризуются “рыхлой” структурой, пониженной плотностью и достаточно низким модулем упругости; при соударении такие материалы издают глухой звук. К ним относятся:
– конструкционные чугуны с содержанием углерода до 10 *об.%*, имеющие модуль нормальной упругости порядка 100 *ГПа* , что в 2 раза меньше, чем у стали;
– сплавы магния с модулем нормальной упругости ~ 40 *ГПа* ;
– ферритные стали ($16\ \%$ хрома **Cr**), которые демонстрируют магнитное демпфирование;
– сплавы меди **Cu** ($56\ \%$) и марганца **Mn** ($44\ \%$) с неустойчивой структурой.

Демпфирование – это снижение амплитуды колебаний, возникающих в конструкции под влиянием внешних факторов, за счёт обратимых и многократных изменений структуры или деформации гасителей (пружин, рессор и т.п.). Так как любая конструкция характеризуется набором собственных частот, то резкое увеличение амплитуды колебаний возможно при совпадении частоты внешнего воздействия с одной из собственных частот (*резонанс*) конструкции. Отметим, что резонансные частоты конструкции не совпадают с резонансными частотами её отдельных элементов (рис. 2.2).

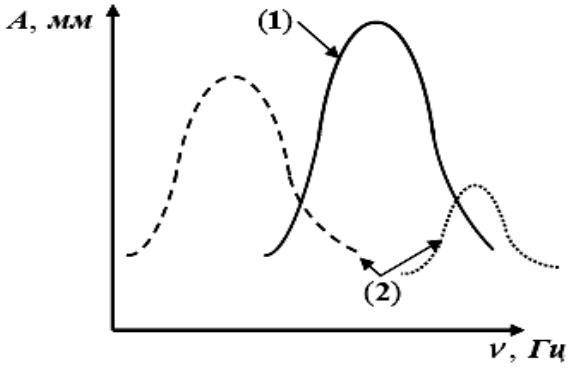


Рис. 2.2. *Резонансные частоты конструкции* (**1**) *и её элементов* (**2**).

Механизмы демпфирования различают по физическим проявлениям:

- *внутреннее структурное трение*, связанное с эволюцией дефектов (вакансий, дислокаций (в сплавах средней прочности число дислокаций лежит в пределах $10^8 ... 10^{10}$ *см*$^{-2}$), внутренних поверхностей раздела (их доля может достигать ***10%***), отражение волны колебаний от межзёренных и межфазных границ);
- *термоупругое фазовое превращение*, которое происходит в гетерофазных системах под действием эксплуатационных напряжений в результате обратимого изменения фазового состава. Если в равновесии находятся две фазы с различающимися плотностя-ми, то при изменении соотношения между фазами происходит макроскопическая деформация детали. Под действием растягивающих напряжений стабилизируется менее плотная фаза, а под действием сжимающих напряжений – более плотная фаза;
- *внутреннее магнитное трение в ферромагнетиках*. Все магнитные материалы обладают доменной структурой, которая не связана с кристаллической решёткой и может взаимодействовать с внешним электромагнитным полем и напряжениями, возникающими в результате действия внешних сил. Размер ферромагнитных доменов лежит в интервале ***0,1...0,01 мм***, они очень чувствительны к изменениям магнитного поля и внешнего давления;
- *сверхупругость* (вынужденная пластичность или *сверхпластичность*). Она наблюдается в материалах с гетерофазной неустойчивой структурой при значительных (до ***10%***) деформациях, определённых напряжениях и скоростях деформации (рис. 2.3).

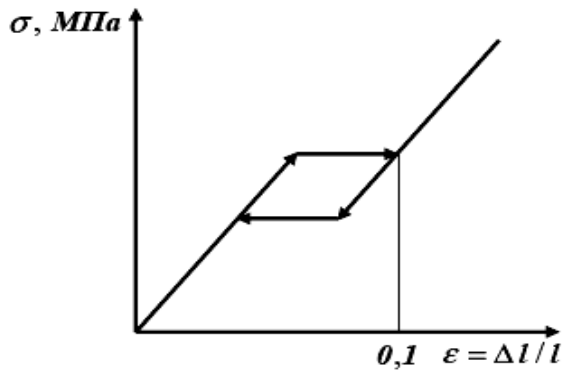


Рис. 2.3. *Диаграмма деформации и разгружения при реализации сверхупругости.*

Демпфирующую способность материала определяют по логарифмическому декременту затухания ψ,

равного логарифму отношения предыдущей амплитуды колебаний A_n к последующей амплитуде A_{n+1}:

$$\psi = \ln(A_n / A_{n+1}). \qquad (2.1)$$

В табл. 2.1 приведены данные для металлических сплавов их способности гасить колебания. Отметим, что высокий логарифмический декремент затухания имеют полимерные материалы.

Таблица 2.1.

Демпфирующие возможности сплавов.

Сплав	**Mg**	**Ti**	**Ni - Ti**	**Cu - Mn**	**00X16**	***Сталь***	***Бронза***
ψ, %	***30***	***0,05***	***25***	***20***	***5***	***1***	***0,1***

2.1. Запоминание геометрии формы

Материалы с эффектом “памяти” (например, сплавы титана с никелем **Ti - Ni** – нитинол и др.) характеризуются запоминанием геометрической формы изделия. Они широко используются в авиакосмической технике, приборо- и машиностроении, а также в медицине. Запоминание геометрии формы позволяет реализовать служебные характеристики устройств и конструкций, которые оказываются недостижимыми при использовании других материалов [41]. “Память” – это свойство материала деформироваться и полностью (частично) восстанавливаться по структурным механизмам, которые отличаются от механизма упругой деформации. Такими механизмами являются термоупругое мартенситное превращение и обратимые структурные переходы в термоупругом мартенсите (*мартенсит* – продукт бездиффузионного распада *аустенита* (переохлаждённого твёрдого раствора внедрения), например, углерода **C** в γ-железе **Fe** ($\mathbf{Fe_3C}$), рис. 2.4). Эффектом “*памяти*” обычно называют однократное восстановление первоначальной формы при нагреве после деформации (рис. 2.5). Если происходит возврат к исходной форме после охлаждения, то материал при деформации испытал обратное мартенситное превращение, т.е. был деформирован в аустенитном состоянии.

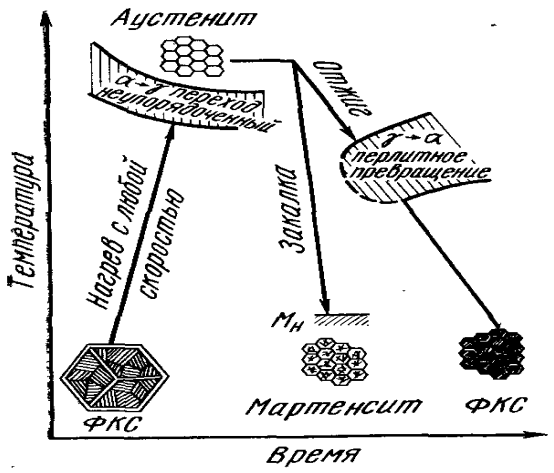


Рис. 2.4. *Структурные превращения в углеродистой стали* (*ФКС – ферритокарбидная смесь*) [41].

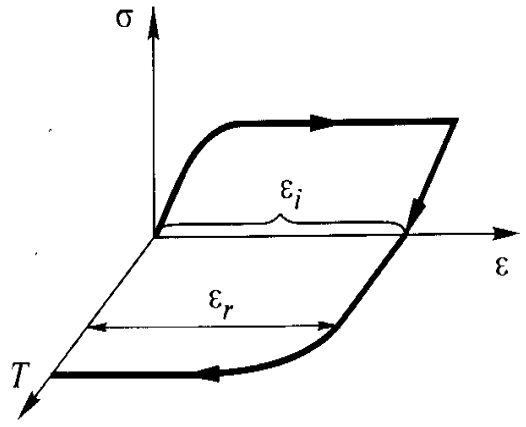


Рис. 2.5. *Восстановление первоначальной геометрии формы при нагреве* (σ *– внешнее напряжение*; ε *– деформация*; T *– температура*; ε_i *– наведенная деформация*; ε_r *– обратимая деформация*) [41].

Восстановление исходной геометрии формы в ходе разгрузки при температуре деформации называется *сверхупругостью* (рис. 2.6).

Рис. 2.6. *Изменение формы при нагреве-охлаждении.*

Обратимое термоупругое мартенситное превращение было открыто в 1949 г. *Г.В. Курдюмовым* и *Л.Г. Хандросом* на сплавах **Cu - Al - Ni** и **Cu - Sn**. Эксперименты на этих сплавах показали, что при остановке охлаждения могут прекращать рост зёрна мартенсита, а при последующем нагреве они уменьшаются в размерах [41], т.е. образуют аустенитную

фазу. Таким образом, в основе эффекта “памяти” лежит циклический бездиффузионный распад твёрдого раствора внедрения, вызывающий изменение размеров зёрен, при повышении (мартенсит-аустенит) или понижении (аустенит-мартенсит) температуры.

В основе процесса восстановления формы лежат перемещения межфазных, межзёренных и междвойниковых границ, возникающие в результате деформации при определённых температурных условиях [41].

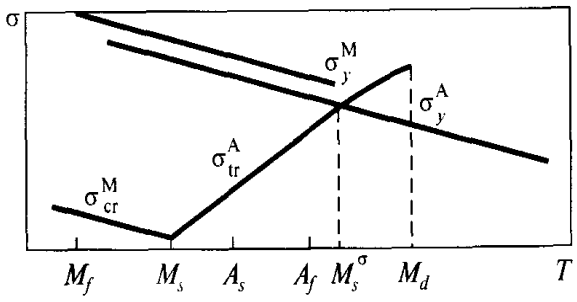


Рис. 2.7. *Характеристические температуры мартенситных превращений и критические напряжения* [41].

Изменения положений границ обусловлены структурными механизмами предшествующей деформации и температурой деформируемого материала [42, 43]. При достижении пределов текучести аустенита $\sigma_y^A(T)$ и мартенсита $\sigma_y^M(T)$ (рис. 2.7) наблюдается обычная пластическая деформация по ориентации мартенсита охлаждения. В области температур $M_f ... M_s$ материал содержит как аустенитную, так и мартенситную фазы. Поэтому под действием деформационного напряжения происходит образование ориентированного мартенсита в аустените и процесс переориентации мартенсита охлаждения. Точки A_s и A_f соответствуют началу и концу обратного превращения мартенсита в аустенит при повышении температуры. В области температур от M_s до A_s образуется ориентированный мартенсит напряжения. Упругая разгрузка при температуре деформации $T_{деф.} < A_s$ приводит к возникновению стабильного мартенсита с остаточной деформацией превращения. Нагрев до температуры из интервала $A_s ... A_f$ приводит к обратному мартенситному превращению и восстановлению первоначальной формы. Выше температуры A_f стабилен аустенит, поэтому при деформировании материала в области температур $A_f ... M_s^\sigma$ обратное мартенситное превращение и восстановление формы происходят при температуре деформации в ходе последующей разгрузки (*сверхуп-*

ругость). При деформации образца в областях $A_s ... A_f$ и $M_s^{\sigma} ... M_d$ сверхупругость реализуется частично [1].

К факторам, обеспечивающим обратимость деформации, относятся [47]:

− сочетание достаточно малой величины термодинамической движущей силы мартенситного превращения с предмартенситным размягчением решётки аустенита;

− относительно малые сдвиговая и объёмная деформации мартенситного превращения, а также модули упругости аустенита и мартенсита;

− более низкая симметрия решётки мартенсита по сравнению с симметрией решётки аустенита;

− энергетическая предпочтительность упорядоченной структуры аустенита (ограничение количества возможных ориентационных вариантов обратного мартенситного превращения);

− наличие в аустените *неподвижных* дислокаций и дислокационных субграниц, обеспечивающих ориентационный переход “точно назад”;

− когерентная связь между решётками аустенита и мартенсита, а также между кристаллами мартенсита (свободное перемещение границ под действием приложенных напряжений обеспечивает память о геометрическом образе).

Эффекты памяти формы разделяют на две группы: *термомеханические* (восстановление формы происходит под действием температуры, напряжения играют второстепенную роль) и *механотермические* (форма материала восстанавливается под действием напряжения, а температура − вторична). К эффектам памяти формы, обусловленным *термомеханическим* возвратом, относятся [1]:

а) *необратимый* эффект памяти, приводящий к восстановлению формы при нагреве после деформации. Он осуществляется путём образования мартенсита напряжения или/и деформационной переориентацией мартенсита охлаждения или напряжений.

б) *обратимый* эффект памяти наблюдается при самопроизвольном обратимом изменении формы в результате термоциклирования через ин-

тервал мартенситных превращений.

Механотермический возврат к первоначальной форме материала проявляется при сверхупругости, когда деформации, накопленные в изотермических условиях, исчезают в процессе разгрузки или/и при изменении знака деформирующего напряжения.

Управление функциональными свойствами материалов с памятью формы осуществляется применением термической или термомеханической обработок, а также интенсивной пластической деформацией при равноканальном угловом прессовании. Последний из указанных способов позволяет получать материал с нано- или субмикроскопическим размером кристаллитов (зёрен). Многократное применение равноканального углового прессования позволяет достигать больших степеней деформации.

Термомеханические условия и закономерности формирования наноструктур наиболее удобно проводить методом винтовой экструзии [21-25] *нитинола*. Нитинол представляет собой сплав титана с никелем:

1) “высокотемпературный” сплав **Ti - 50 % (ат.) Ni** применяется в термодатчиках и терморегуляторах;
2) “медицинский” стареющий сплав **Ti- 50,7 % (ат.) Ni** используется в качестве эндопротезов, ловушек и саморегулируемых зажимов;
3) “низкотемпературный” сплав **Ti - 47 % (ат.) Ni - 3 % (ат.) Fe** является базовым материалом термомеханических муфт.

После кручения под давлением сплав **Ti - 50%(ат.)Ni** становится аморфным. Нагрев аморфизированного сплава до температуры $450\,^{o}C$ приводит к росту нанозёрен размером $10...20$ *нм* . Винтовая экструзия сплава **Ti - 47 % (ат.) Ni - 3 % (ат.) Fe** побуждает образование нанокристаллической структуры, после чего нагрев до температуры $450\,^{o}C$ сопровождается увеличением размера кристаллитов до $100...150$ *нм* (переход из нано- в субмикроскопическую фазу). Сплав **Ti - 50,7 % (ат.) Ni** после трёх проходов равноканальным угловым прессованием разрушался. Этот сплав имеет максимальную полностью обратимую деформацию, равную $7\,\%$, и узкий температурный интервал восстановления формы (участок $A_s...A_f$:

$2...4\,^{o}C$). Эти результаты указывают на перспективность использования интенсивной пластической деформации для получения ультрадисперсных материалов с памятью формы.

2.2. Инвары, элинвары и демпферы

Легирование железа **Fe** разными количествами никеля **Ni** позволяет получать сплавы с отличающимися коэффициентами линейного расширения. Сплав железа **Fe** с $36\ \%$ никеля **Ni** (сплав **36 N**) практически не расширяется при нагревании и называется *инваром* (от лат. invariabilis – *неизменный*). Замена небольшого количества никеля **Ni** на кобальт **Co** приводит к образованию сплава (*суперинвара*, например, сплав **32 НКД**) с ещё меньшим тепловым коэффициентом линейного расширения α. Другой сплав железа **Fe** с никелем **Ni** ($48\ \%$) имеет такой же коэффициент линейного расширения, как у стекла и платины, поэтому он называется *платинитом*. В табл. 2.2 показаны химический состав и тепловые свойства инваров.

Таблица 2.2.

Химический состав и тепловые свойства инваров [44].

Сплав	Марка сплава	Массовая доля элементов, %			Тепловые свойства	
		Ni	Co	Cu	Интервал рабочих температур, °C	ТКЛР α, 10^{-6} K^{-1}
Инвар	36Н	35...37	—	—	20...80	1,5
Суперинвар	32НКД	31,5...33	3,3...4,2	0,6...0,8	20...100	1,0
Ковар	29НК	28,5...29,5	17...18	—	20...400	4,5...5,2
Платинит	47НД	46...48	—	4,5...5,5	20...400	9,2...10,0

Механические свойства и технологичность инваров позволяют использовать их в качестве конструкционного материала для изготовления деталей, которые при эксплуатации не изменяют своих размеров под

воздействием переменной температуры. Из инваров изготавливают жёсткозакреплённые трубопроводы со сложной пространственной геометрией для перекачки сжиженных газов в криогенных установках. Малая величина теплового коэффициента линейного расширения α уменьшает напряжения в трубопроводе и понижает вероятность его механического разрушения. Кроме того, отпадает необходимость установки *сильфонных* узлов, компенсирующих возникающие деформации, что значительно упрощает конструкцию трубопровода и повышает его надёжность. Минимально возможное значение теплового коэффициента линейного расширения и максимальная стабильность размеров готового изделия достигаются путём снижения углерода $\mathbf{C}$ в сплаве до концентрации не более $\boldsymbol{0{,}05\ \%}$. При превышении этого значения пайка инвара со стеклом приводит к выделению диоксида углерода в процессе впаивания и образованию нежелательных газовых пузырей в стекле [44]. Для обеспечения герметичности и вакуумной плотности спаев коэффициенты α инвара и диэлектрика должны иметь близкие значения в эксплуатационном диапазоне температур. *Ковар* (см. табл. 2.2) используют для соединения с *термостойкими* стёклами, а *платинит* – с *легкоплавкими* стёклами, которые используют в электровакуумной промышленности. Значение теплового коэффициента линейного расширения также зависит от термической обработки инвара. Он достигает минимальной величины после закалки при $T = \boldsymbol{830\ ^{o}C}$ и отпуске при $T = \boldsymbol{315\ ^{o}C}$, а также при холодной деформации. Сочетание термообработки с холодной пластической деформацией инвара снижает значение α практически до нуля. Соединение пластины инвара за счёт её прокатки с такой же пластиной из другого сплава приводит к образованию *термической биметаллической пары*, которая при повышении температуры изгибается и способна замкнуть электрическую цепь. Для создания биметаллической пары обычно используют инвар $\mathbf{36\ N}$ с $\alpha = \boldsymbol{1{,}5 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}}$ и железо-никелевый сплав ($\boldsymbol{8 \ldots 27\ \%}$ $\mathbf{Ni}$) с $\alpha \approx \boldsymbol{20 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}}$, дополнительно легированный хромом $\mathbf{Cr}$, марганцем $\mathbf{Mn}$ и молибденом $\mathbf{Mo}$.

Сплавы, для которых модули упругости слабо зависят от темпера-

туры, называются *элинварами*. Кроме железа элинвары содержат никель **Ni** (***36 %***) и хром **Cr** (***8 %***). Наличие хрома **Cr** в составе элинвара способствует тепловой стабильности модулей упругости. Элинвары применяются для изготовления различных деталей точных приборов. Они обладают высоким сопротивлением малым пластическим деформациям и релаксационной стойкостью в условиях статического и циклического нагружения [44]. *Температура Кюри* элинваров близка к $T = 100\ ^oC$, что ограничивает температурный диапазон их применения. Повышению *температуры Кюри* благоприятствует увеличение содержания никеля **Ni**. Улучшение механических свойств элинваров наблюдается при их легировании титаном **Ti**, алюминием **Al** или бериллием **Be**. В табл. 2.3 приведены химический состав и свойства некоторых типичных элинваров.

Таблица 2.3.

Химический состав элинваров

Марка сплава	Массовая доля элементов, %, остальное — железо			
	Ni	Cr	Ti	Al
42НХТЮ	41,5...43,5	5,3...5,9	2,4...3,0	0,5...1,0
44НХТЮ	43,5...45,5	5,0...5,6	2,2...2,7	0,4...0,8
30Н25КТЮ*	29,5...30,5	—	2,7...3,0	0,5...1,0

и их свойства [31].

Марка сплава	Механические свойства после термической обработки			ТКЛР α, 10^{-6} K^{-1}	Температура эксплуатации, °C
	Условный предел текучести $\sigma_{0,005}$, МПа	Относительное удлинение δ, %	Модуль упругости *E*, ГПа		
42НХТЮ	590...690	10...15	177...186	9,5	–269...+100
44НХТЮ	590...640	10...15	177...181	8,0	–269...+200
30Н25КТЮ*	—	—	—	—	–269...+400

** - сплав содержит* ***25,5...26,5%*** **Co**

Сплавы подвергают двойной закалке при $T = 900...950\ ^oC$ в воду и

старению при $T = 600...700\ ^oC$ в течение 4 часов. После первой закалки элинвары сохраняют высокую пластичность: относительное удлинение элинвара **42НХТЮ** составляет не менее $30\ \%$, а сплава **44НХТЮ** – не менее 20%. Это позволяет подвергать сплавы штамповке и механической обработке. При второй закалке происходит растворение избыточных фаз в аустените, а при старении выделяются упрочняющие дисперсные фазы.

Сплавы **42НХТЮ** и **44НХТЮ** применяют для изготовления упругих чувствительных *прецизионных* (*точных*) приборов: расходомеров, регуляторов скорости, датчиков линейных ускорений, динамометров электронных весов, волосковых спиралей часовых механизмов и т.п. Сплав **30Н25КТЮ** из всех элинваров имеет самую высокую температуру *точки Кюри* (470^oC), благодаря чему он сохраняет температурную стабильность упругих свойств и релаксационную стойкость вплоть до температуры $T = 400\ ^oC$. Данный элинвар обладает высоким запасом пластичности в холодном и горячем состоянии, что позволяет изготавливать из него изделия самой сложной формы.

Для рессорно-пружинных сталей (*демпферов*) характерны высокие значения пределов упругости, выносливости, пластичности и вязкости [44], которые достигаются закалкой с последующим средним отпуском ($T = 420...520\ ^oC$ [26]). Стали 65, 70, 70Г, 75, 85, У7-13, У7А-13А применяют для изготовления различных рессор, пружин и пружинных шайб, работающих в обычных условиях. Стали 55С2, 55 С2А, 60С2, 60С2А, 70С 3А применяют для создания тяжелонагруженных рессор и пружин автомобилей и железнодорожных вагонов. Для изготовления пружин с длительным циклическим режимом работы при высоких температурах используют стали 50ХГ, 50ХГА, 50ХФА, 50ХГФА, 55ХГР. Демпферы из стали применяют при изготовлении пружинных деталей, работающих в агрессивных средах (10Х11Н23Т3МР, 12Х18Н9Т и др.), зубчатых колёс, крестовин, карданных валов и штоков (18ХГТ, 25Х2ГНТА и др.), деталей, работающих с ударными нагрузками (20ХГР, 27 ХГР и др.). Химический состав ряда демпферов показан в табл. 2.4.

Таблица 2.4.

Химический состав рессорно-пружинных сталей.

Марка	C	Mn	Si	Cr	V
65	0.62-0.70	0.50-0.80	0.17-0.37		
70	0.67-0.75	0.50-0.80	0.17-0.37		
75	0.72-0.80	0.50-0.80	0.17-0.37		
65Г	0.62-0.70	0.80-1.20	0.17-0.37		
50С2	0.47-0.55	0.60-0.90	1.50-2.00		
55С2	0.52-0.60	0.60-0.90	1.50-2.00		
60С2	0.57-0.65	0.60-0.90	1.50-2.00		
70С3А	0.66-0.74	0.60-0.90	2.40-2.80		
55СГ	0.50-0.60	0.80-1.00	1.30-1.80		
60СГ	0.55-0.65	0.80-1.00	1.30-1.80		
50ХФА	0.46-0.54	0.50-0.80	0.17-0.37	0.80-1.10	0.10-0.20
50ХГФА	0.48-0.55	0.80-1.00	0.17-0.37	0.95-1.20	0.15-0.25
60С2ХА	0.56-0.64	0.40-0.70	1.40-1.80	0.70-1.00	

Пружины изготавливают из сталей с повышенным содержанием углерода **С** (***0,5...0,7 %***) при их легировании такими раскислителями, как марганец и кремний. Для наиболее ответственных пружин используют сталь **50ХФ** (обладает достаточно высокими упругими характеристиками), которая содержит хром и ванадий. Стойкость пружин, испытывающих знакопеременные нагрузки, повышают обработкой (обдувкой) поверхности детали дробью (поверхностный наклёп).

При работе упругих элементов в особых условиях для их изготовления применяют стали специального назначения:

− коррозионностойкие (стали 20Х13, 08Х18Н10Т, 12Х18Н9Т; аустенитные сплавы, упрочняемые дисперсионным твердением: 36НХТЮ, 36НХ ТЮ8М);

− с низким температурным коэффициентом модуля упругости или сплавы, обеспечивающие повышенную точность работы упругих элементов (ферромагнитные системы на железоникельхромовой основе: 42НХТЮ, 42НХТЮА, 44НХТЮ);

− высокоэлектропроводные пружинные сплавы (сплавы на основе меди – бронзы БрБ2, БрБНТ1.7; латуни Л68, Л80, Л85). Они обладают высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью, легко обрабатываются давлением и резанием. В табл. 2.5 приведены химический сос-

тав и механические свойства различных бронз, а для сравнения приведены данные по коррозионностойкой стали 36НХТЮ.

Таблица 2.5.

Химический состав и механические свойства бронз [26].

Сплав	Массовая доля элементов*, %						Механические свойства	
	Be	Ni	Ti	Al	Cr	Mg	$\sigma_{0,002}$	$E \cdot 10^{-5}$
							МПа	
БрБ2	1,8–2,1	0,2–0,5	–	–	–	–	600	1,28
БрБНТ1,9	1,85–2,1	0,2–0,4	0,1–0,25	–	–	–	650	1,25
БрБНТ1,9Мг	1,85–2,1	0,2–0,4	0,1–0,25	–	–	0,1	800	1,25
36НХТЮ	–	35–37	2,7–3,2	0,9–1,2	11,5–13	–	800	2,2

Для рессорно-пружинных сталей, которые работают при больших статических, циклических или ударных нагрузках, не допускается остаточная деформация [26]. В условиях кратковременного статического нагружения сопротивление малым пластическим деформациям определяется *пределом упругости*, а при длительном статическом или циклическом нагружении – *релаксационной стойкостью*. *Релаксационная стойкость* – это сопротивление релаксации напряжений, которая опасна изменением первоначальных размеров и формы упругих элементов. Релаксация напряжений происходит в результате *микропластической деформации*, происходящей в кристаллитах и имеющей тенденцию к накоплению в зёрнах. При напряжении ниже предела упругости *микропластическая деформация* определяется:

- при малых напряжениях изгибом дислокаций или срывом отдельных из них с мест закрепления;
- при повышенных напряжениях она вызывается перемещением заторможенных дислокаций.

В этой связи возникает проблема пиннинга (закрепления) всех дислокаций. Такая структура должна иметь низкий уровень микронапряжений, которые в сумме с рабочими напряжениями способствуют повышению подвижности дислокаций. Закрепление дислокаций осуществляется с помощью легирования, повышения плотности дислокаций и выделения дисперсных частиц вторичных фаз.

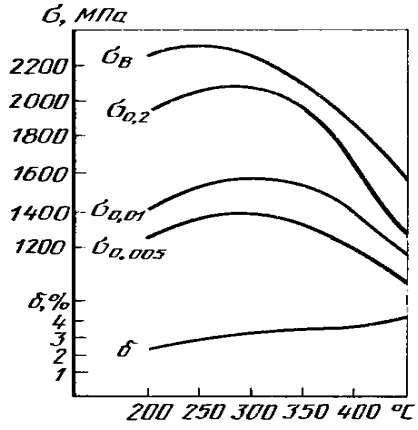


Рис. 2.8. *Влияние температуры отпуска на механические свойства* [45].

Самая благоприятная дислокационная структура формируется в процессе термической обработки, которой подвергаются все *демпферы*. На рис. 2.8 продемонстрированы зависимости механических характеристик от температуры отпуска.

Рабочее напряжение упругого элемента должно быть ниже предела упругости материала, из которого изготовлен элемент. В противоположном случае возникают неупругие эффекты: *упругое последействие*, *релаксация*, *гистерезис* и *внутреннее трение*. Они ухудшают рабочие параметры упругого элемента и прибора в целом. Чем выше предел упругости материала относительно рабочих нагрузок, тем стабильнее работает упругий элемент и тем выше класс точности прибора. *Упругое последействие* проявляется в отставании части упругой деформации материала от напряжения. Поэтому при быстрой смене нагрузки показания прибора будут неточными. *Релаксация* проявляется в виде остаточной деформации упругого элемента, поэтому показания прибора после разгрузки не обнуляются. Несовпадение характеристик упругого элемента при нагрузке и разгрузке отображается в виде петли *гистерезиса*, которая возникает из-за рассеяния упругой энергии при нагрузке-разгрузке. Мерой рассеяния служит площадь гистерезисной петли. Упругое последействие, релаксация и гистерезис возникают вследствие зернистой структуры реальных поликристаллических материалов и развития в кристаллитах микропластической деформации. *Внутреннее трение* проявляется при циклическом приложении нагрузки ниже предела упругости в виде необратимого рассеивания энергии деформирования.

2.3. Материалы с особыми свойствами

Для выполнения определённой функции материал технического ус-

тройства должен обладать специфическим свойством. По назначению стали и сплавы разделяются на

1) ***теплостойкие***:

− *хладостойкие* стали используются в изделиях, которые работают при низких температурах $-40...-80\ ^oC$ (стали 12ХН3А, 15ХМ, 38Х2МЮА и др.);

− *теплоустойчивые* стали способны долговременно работать в диапазоне температур до $600\ ^oC$ (стали 12МХ, 20Х1М1Ф1ТР, 25Х2М1Ф и др. – паровые котлы, детали трубопроводов, газовые турбины, паронагреватели; стали 12Х8ВФ, 15Х5М, 15Х5ВФ и др. – печи, трубы насосы, задвижки);

− *жаропрочные* стали применяют при работе технического устройства в диапазоне температур $400...850\ ^oC$ (стали 15Х11М Ф, 9Х16Н15М3Б и др. – лопатки паровых турбин, печи с рабочей температурой до $580\ ^oC$, трубопроводы высокого давления; стали 08Х16Н13М2Б, 12Х18Н12Т, 15Х5М и др. – литейные формы, детали насосов и задвижек, работающих при температуре до $600\ ^oC$);

− *жаростойкие* стали без окисления и появления на поверхности окалины сохраняют свои свойства при температурах до $1250\ ^oC$ (стали 12 Х13, 15Х5, 40Х10С2М и др. – теплообменники, электроды зажигательных систем, реторты, детали котельных установок, работающих при температуре до $850\ ^oC$; стали 10Х23Н18, 12Х25Н16Г7АР, 20Х25Н20С2 и др. – трубы пиролизных установок, детали газовых турбин, подвески и опоры в котлах, работающих в агрессивных средах при температуре до $1150\ ^oC$);

В табл. 2.6 показан химический состав некоторых теплостойких сталей, а в табл. 2.7 – температуры отпуска и закалки для штамповых сталей.

2) ***коррозионностойкие*** стали используют для изготовления деталей, работающих в агрессивных средах (стали 08Х13, 12Х 13 и др. – работа в слабо агрессивных средах типа воздуха, пресной воды или пара, стали 30Х13, 40Х13– медицинские инструменты; стали 07Х16Н6, 08Х17Н5М3 и др. – элементы судов, работающих в морской воде; стали ХН65МФ,

Таблица 2.6.

Химический состав теплостойких сталей.

Сталь	Содержание основных элементов, %					
	C	Cr	W	Mo	V	Другие элементы
Стали умеренной теплостойкости и повышенной вязкости						
5ХНМ	0,50 - 0,60	0,50 - 0,80	–	0,15 - 0,30	–	1,4 - 1,8 Ni
4ХМФС	0,37 - 0,45	1,50 - 1,80	–	0,90 - 1,20	0,30 - 0,50	0,5 - 0,8 Si
5Х2МНФ	0,46 - 0,53	1,5 - 2,0	–	0,80 - 1,20	0,30 - 0,50	1,2 - 1,6 Ni
3Х2МНФ	0,26 - 0,34	2,0 - 2,5	–	0,40 - 0,60	0,25 - 0,40	1,2 - 1,6 Ni
Стали повышенной теплостойкости и вязкости						
4Х5МФС	0,32 – 0,40	4,5 – 5,5	–	1,2 – 1,5	0,3 – 0,5	–
4Х5МФС	0,37 – 0,44	4,5 – 5,5	–	1,2 – 1,5	0,8 – 1,1	–
4Х5В2ФС	0,35 – 0,45	4,5 – 5,5	1,6 – 2,2	–	0,6 – 0,9	–
4Х4ВМФС	0,37 – 0,44	3,2 – 4,0	0,8 – 1,2	1,2 – 1,5	0,6 – 0,9	≤0,6 Ni
4Х3ВМФ	0,40 – 0,48	2,8 – 3,5	0,6 – 1,0	0,4 – 0,6	0,6 – 0,9	–
4Х2В2МФС	0,42 – 0,50	2,0 – 2,5	2,0 – 2,4	0,8 – 1,1	0,6 – 0,9	–
3Х3М3Ф	0,27 – 0,34	2,8 – 3,5	–	2,5 – 3,0	0,4 – 0,6	–
Стали высокой теплостойкости						
3Х2В8Ф	0,30 – 0,40	2,2 – 2,7	7,5 – 8,5	–	0,2 – 0,5	–
4Х2В5МФ	0,30 – 0,40	2,2 – 3,0	4,5 – 5,5	0,6 – 0,9	0,6 – 0,9	–
5Х3В3МФС	0,45 – 0,52	2,5 – 3,2	3,0 – 3,6	0,8 – 1,1	1,5 – 1,8	–
2Х6В8М2К10	0,22 – 0,30	6,5 – 7,0	7,0 – 8,0	1,8 – 2,3	0,10 – 0,25	–
3Х10В7М2К10	0,30	10,0	6,5	2,0	–	–
Х2В6М6К12Н2	0,10	1,8 – 2,3	6,0 – 0,7	5,6 – 6,5	0,3 – 0,5	2,0 – 2,5 Ni

Таблица 2.7.

Температуры закалки и отпуска для штамповых сталей.

Марка стали	Закалка		Температуры отпуска, ° С, на твердость, HRC	
	Температуры нагрева, ° С	Твердость, HRC	50	45
Стали умеренной теплостойкости				
4Х3ВМФ	980 – 1020	53 – 56	400 – 420	440 – 460
Н15К9М5Т	805 – 835	23 – 25	480 – 500	–
Стали повышенной теплостойкости				
4Х5МС, 4Х5МФ1С	1050 – 1070	56 – 58	560 – 580	600 – 610
4Х5В2ФС	1060 – 1080	52 – 54	580 – 590	610 – 620
3Х3М3Ф	1050 – 1080	50 – 52	560 – 580	600 – 610
4Х4В2МФС	1050 – 1070	56 – 58	600 – 620	620 – 630
5Х3В3МФС	1120 – 1150	53 – 56	640 – 650	650 – 670
4Х2В5ФМ	1060 – 1080	54 – 56	600 – 610	630 – 640
3Х2В8Ф	1080 – 1100	54 – 56	600 – 610	640 – 650
Типа 6Х4В6М5	1100 – 1130	56 – 58	620 – 640	660 – 370

03Х18Н12 и др. – изделия, работающие в средах с повышенной агрессивностью).

Коррозионностойкие стали обладают высокой надёжностью, сопротивлением коррозии под напряжением, хорошей свариваемостью всеми видами сварки. Одна из самых распространённых коррозионностойкая сталей 07Х15Н6 выпускается в виде листов, лент, прутков, поковок и сварочной проволоки. После закалки, обработки холодом и отпуска в интервале температур $250..400\ ^oC$ сталь при параметре прочности $\sigma_B = 1100...1300\ МПа$ имеет высокие значения вязкости разрушения и пластичности. Сталь 07Х15Н6 применяется для изготовления силовых деталей и сварных узлов, работающих при низких температурах (от $-253\ ^oC$), подвергаемых действию больших концентраций напряжений или работающих под давлением. Самой высокопрочной сталью является сталь 18Х14Н4АМ3 с прочностью $\sigma_B = 1600...1800\ МПа$, которая обеспечивается повышенным содержанием углерода и изменением фазового состава в сторону большего содержания количества мартенсита. Сталь 18Х14Н4АМ3 имеет достаточно высокие значения вязкости разрушения и сопротивления коррозионному растрескиванию (табл. 2.8).

Таблица 2.8.

Механические свойства высокопрочных сталей [26].

Марка стали	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_п$, МПа
18Х14Н4АМ3	1 600...1 800	1 200	940
30ХГСН2А	1 600...1 800	1 250	900

Она применяется для изготовления силовых деталей и узлов, которые работают в любых климатических условиях при температурах от $-70\ ^oC$ до $+200\ ^oC$. *Кислотостойкие* стали и сплавы применяют для изготовления деталей машин и аппаратуры химической промышленности. Увеличение стойкости в кислотах легированных сталей связано с добавкой в них молибдена **Mo** и меди **Cu** с одновременным увеличением содержания никеля **Ni** (например, сталь 06ХН28МДТ). Самой высокой кислотостойкостью обладает *хастеллой*, содержащий $80\ \%$ **Ni** и $20\ \%$ **Mo**

и работающий в $30\ \%$ серной кислоте. В средах с повышенным содержанием кислоты и в высокотемпературных условиях работают только чистые металлы (молибден $\mathbf{Mo}$, ниобий $\mathbf{Nb}$, тантал $\mathbf{Ta}$) и конструкционная керамика.

3) ***магнитные*** стали и сплавы разделяют на *магнитотвёрдые* и *магнитомягкие*. Первые характеризуются большим значением коэрцитивной силы H_c и применяются для изготовления постоянных магнитов. Вторые обладают низким значением H_c и малыми потерями на гистерезис, применяются для сердечников трансформаторов и магнитопроводов.

– *магнитотвёрдые* материалы: *углеродистые стали* У10-12 ($H_c = 60...65$ Э); *хромистые стали* с содержанием 1% углерода $\mathbf{Ni}$ и $1{,}5...3\ \%$ хрома $\mathbf{Cr}$ ($H_c \approx 60...65$ Э); *кобальтовые стали* с содержанием $15\ \%$ кобальта $\mathbf{Co}$ ($H_c = 100...170$ Э); *сплавы* $\mathbf{Fe-Ni-Al}$ (*альнико* или *ЮНДК*), которые содержат $11...14\ \%$ алюминия $\mathbf{Al}$ и $22...34\ \%$ никеля $\mathbf{Ni}$ ($H_c = 400...500$ Э).

– *магнитомягкие* материалы: *техническое железо*, очищенное от углерода и примесей ($H_c = 0{,}01...1$ Э); *электротехническая сталь* обладает высокой магнитной проницаемостью и низкими значениями коэрцитивной силы (на уровне технического железа). Малые значения H_c достигаются путём легирования стали кремнием $\mathbf{Si}$ (до $3\ \%$), специальной прокаткой и рекристаллизационными отжигами, которые позволяют получать крупное ферритное зерно; *железноникелевые сплавы* (*пермалои*) с содержанием никеля $\mathbf{Ni}$ около $78{,}5\%$ (применяют также *гайперники* с содержанием $40...50\%$ никеля $\mathbf{Ni}$) и магнитной проницаемостью в 10 раз большей, чем у чистого железа $\mathbf{Fe}$. К *магнитомягким* материалам принадлежат также *альсиферы* ($\mathbf{Al-Si-Fe}$), *перминвары* ($\mathbf{Ni-Co}$), порошковые сплавы $\mathbf{Fe-P}$ и $\mathbf{Fe-Si}$.

В табл. 2.9 показаны химический состав и магнитные свойства технического железа.

4) ***электротехнические*** сплавы могут иметь минимальное (*проводя-*

Таблица 2.9.

Химический состав и магнитные свойства технического железа.

Марка	C	Mn	Si	S	P	Cu	H_c, Э	μ_{max}, Гс/Э
А	*0,025*	*0,035*	*0,030*	*0,025*	*0,015*	*0,150*	*1,2*	*3500*
Э	*0,040*	*0, 200*	*0, 200*	*0,030*	*0,025*	*0,150*	*1,0*	*4000*

щие ток) и максимальное (*реостатные*) удельное электрическое сопротивление. В качестве проводников наиболее часто используют медь **Cu** и алюминий **Al**, а в особых случаях медь, покрытую серебром **Ag** или золотом **Au**. В качестве реостатных сплавов используют *нихромы* Х15 Н60, Х20Н80 и *фехраль* Х13Ю4. В табл. 2.10 приведены физико-механические свойства основных цветных металлов, широко используемых в промышленности.

Таблица 2.10.

Физико-механические свойства цветных металлов, используемых в промышленности.

Элемент	Плотность, г/см ^{3}	Тпл, С	Тип крист. решёт - ки	Удельная теплоём - кость при 20 °С кал/г	Удел. электр сопр. Ом · см 10^{6}	E 10^6 МПа	G, 10^6 МПа	бв, МПа	δ, %	HB
Al	2.703	660	гцк	0.274	2.62	0.77	0.276			16
Be	2.34	1284	гпу	0.508	17.6	-	-			110
Mg	1.74	651	гпу	0.243	4.47	0.43	0.17			30 - 40
Cu	8.95	1083	гцк	0.0951	1.55	1.17	0.45	220	54	37 - 42
Ti	4.5	1725	гпу	0.13	47.5	1.17	-			160
Ni	8.9	1455	гцк	0.1065	7.24	2.2	0.73			73
Pb	11.34	327	гцк	0.0309	18.8	0.18	0.075			3.8-4.2
Cr	7.2	1800	оцк/гпу	0.106	15.25	-	-			70 - 90

HB – *твёрдость по Бриннелю*

В настоящее время разработаны наноструктурные (размер зёрен ***15 ... 40 нм***), высокоплотные, сверхпроводящие материалы на основе MgB_2, спечённых под давлением в ***2 ГПа***. Эти материалы перспективны для использования в токоограничителях, генераторах, в насосах по перекачке сжиженных газов, высокоскоростных центрифугах и т.д. Эти материалы имеют почти теоретическую плотность (***98%***), рекордно высокую теплопроводность, механические и сверхпроводящие характери-

стики: при температуре $T = 20K$ плотность критического тока достигает $j = 10^3$ *А/см*^{2} в магнитном поле с напряжённостью $H_c = 8$ *Тл*; коэффициент теплопроводности $\chi = 53 \pm 2$ *Вт*/(*К* · *м*); *модуль Юнга* $E = 213$ *ГПа*.

5) ***инструментальные*** стали по прочности, твёрдости, износостойкости, рабочей температуре и другим физико-химическим параметрам превосходят другие материалы, что позволяет использовать их для обработки других материалов. Например, особенностью режущего инструмента является сохранение работоспособности режущей кромки в течение длительного времени. Поэтому она должна иметь высокую твёрдость (более ***60 HRC***) и сохранять её при длительном нагреве (теплостойкость стали). Для измерительного инструмента важнейшими характеристиками являются неизменность размеров с течением времени и при изменении температуры среды. Для штампов, работающих в условиях значительных тепловых и ударных нагрузок, важнейшим фактором является оптимальное сочетание вязкости и твёрдости материала. Особую группу инструментальных сталей образуют твёрдые сплавы, которые работают при максимальных скоростях резания и специфических условиях обработки давлением. В эту группу входят также сверхтвёрдые материалы: алмаз, нитрид бора кубической модификации, окись алюминия и другие.

Из *углеродистой стали пониженной прокаливаемости* (У7-12, Х0 5, 65ХФ и др.) изготавливают инструменты с небольшим сечением: плашки развёртки, зубила и матрицы для холодной штамповки. Инструмент из этих сталей закаливается в воде, он отличается высокой износоустойчивостью и малой прочностью. *Легированные инструментальные стали* (ХГ, 9ХС, ХВГ, ХГСВ, В1, ХВ5 и др.) применяют для изготовления инструмента со сложной формой, который закаливают в масле или соли насквозь. *Быстрорежущие* стали (высокая скорость резания) характеризуются высокими значениями горячей твёрдости, обратимой и необратимой твёрдости, теплостойкости. Они обозначаются буквой “Р”, что означает “рапид” – скорость (Р9, Р18, Р6М5, Р3М3Ф2 и др.). Для устранения основных недостатков (*нафталинистого излома* и *карбидной ликва-*

ции) быстрорежущих сталей применяют высокотемпературный отжиг и специальные приёмы ковки, разрушающие карбидную сетку. Следует отметить, что в быстрорежущих сталях, полученных методами порошковой металлургии, *карбидная ликвация* отстутствует. В табл. 2.11 приведены механические свойства быстрорежущих сталей, полученных с использованием порошков карбидов вольфрама **W**, титана **Ti** и кобальта **Co**.

Таблица 2.11.

Механические свойства высокопрочных сталей.

Марка	WC	TiC	CoC	Сопротивление изгибу, МПа	Плотность, *г/см* ^{3}	Твердость HRA
ВК2	98		2	1000	15.0 - 15.4	90
Т5К10	85	5	10	1150	12.3 - 13.2	88.5
Т30К6	66	30	4	90	9.5 -9.8	92

Эти материалы обладают высокой твёрдостью (***92HRA***) и применяются для изготовления режущих пластин, для деталей вырубных и высадочных штампов (например, сталь ВК8), для элементов пресс-форм порошковой металлургии. *Сверхтвёрдые* материалы применяют в виде порошков, лезвийного инструмента, суспензий и паст. Например, *алмазы* применяют для изготовления фильер волочения тонкой проволоки, резцов и пил скоростной обработки материалов. Алмазная пыль используется в качестве наполнителя матриц из бронзы, латуни или мельхиора при изготовлении сверхтонких отрезных кругов. Режущий инструмент из нитрида бора кубической модификации используют при точении деталей из чугунов и сталей, что заменяет их шлифование.

6) ***фрикционные*** и ***антифрикционные*** материалы:

− *фрикционные* материалы применяют в тормозных устройствах и механизмах, передающих вращательный момент. Они работают в тяжёлых условиях изнашивания: при давлениях до ***6 МПа***, скоростях скольжения до ***40 м/с*** и температуре, которая мгновенно возрастает до ***1000 °С***. Фрикционные материалы должны обладать минимальным износом, высоким и стабильным в широком интервале температур коэффициентом трения, высокими значениями теплопроводности и теплостойкости, хо-

рошей прирабатываемостью и достаточной прочностью. В табл. 2.12 показаны физико-химические характеристики спечённых порошков на основе железа **Fe** (ФМК-8) и меди **Cu** (МК-5).

Таблица 2.12.

Физико-химические свойства фрикционных материалов на основе железа и меди.

Марка	γ, г/см³	НВ, МПа	бВ, МПа	λ, Вт/(м к)	f	Износ, мкм фрикционный материал	Контрелло (чугун ЧНМХ)
ФМК-8	6.0	600-900	90-100	37.7	0.21-0.22	5-8	1-2
МК-5	6.0	250-280	24	-	0.16-0.32	-	-

− *антифрикционные* материалы устойчивы по отношению к усталостному изнашиванию. Они применяются при производстве подшипников качения (ШХ4, ШХ15, ШХ15ГС, ШХ20ГС), роликовых подшипников (12ХН3А, 12Х2Н4А), подшипников, работающих в агрессивных средах (95Х18), зубчатых колёс (20ХН3А,12Х2Н4А, 18Х2Н4МА, 15Х, 15ХФ, 18ХГТ, 30ХГТ и др.), распорных втулок, колец, подпятников, торцевых уплотнителей и т.д. Основными антифрикционными материалами являются серые чугуны, бронзы, баббиты (Б16, БН и др.), материалы на основе полимеров и металлических порошков с твёрдыми смазками. Баббиты (оловянные или свинцовые) используют в конструкциях с парой трение-скольжение. В настоящее время в машиностроении широко распространены порошковые спечёные антифрикционные материалы на основе медной и стальных матриц. При их изготовлении в качестве присадок применяют фтористый кальций, турбостратный нитрид бора и графит.

В табл. 2.13 показаны основные характерстики антифрикционных материалов.

7) ***радиационностойкие*** сплавы сохраняют стабильность структуры и свойств в условиях нейтронного облучения (табл. 2.14). Наиболее опасным следствием облучения материала быстрыми нейтронами является его распухание. Данный эффект можно подавить путём структурно-

Таблица 2.13.

Характеристики антифрикционных материалов [45].

Материал	*HB*	Коэффициент трения по стали		Допустимый режим работы		
		без смазочного материала	со смазочным материалом	$p \cdot 10^{-5}$, Па	v, м/с	$pv \cdot 10^{-5}$, Па · м/с
Баббиты:						
Б83	300	0,07–0,12	0,004–0,006	150	50	750
Б16	300			100	30	30
БК2	320			150	15	60
Бронзы:						
БрО10Ф1	1000	0,1–0,2	0,004–0,009	150	10	150
БрО5Ц5С5	600			80	3	120
БрС30	250			250	12	300
Латуни:						
ЛЦ16К4	1000	0,15–0,24	0,009–0,016	120	2	100
ЛЦ38Мц2С2	800			106	1	100
Алюминиевый сплав А09–2	310	0,1–0,15	0,008	250	20	1000
Антифрикционные серые чугуны:						
АЧС-1	2200	0,12–0,23	0,008	25	5	100
АЧС-3	1600		0,016	60	0,75	45
Пластмассы:						
капрон	100	0,15–0,21	–	120	5	200
текстолит	350	0,15–0,25	–	150	8	250
Комбинированные материалы:						
железо – графит	800	0,08–0,12	–	80	1	–
бронза – графит	560	0,04–0,1	–	60	1	–
металлофторопластовая лента (МФПл)	–	0,03–0,1	–	–	–	1500

принудительной рекомбинации металлов за счёт непрерывного распада твёрдого раствора. Возникающие при распаде сильные поля структурных напряжений вызывают рекомбинацию дефектов и существенно снижают распухание. Радиационная стойкость реакторных материалов достигается выбором оптимального химического состава и структуры материала, уровня рабочей температуры реактора, испускаемого им нейтронного облучения и свойств коррозионной среды.

8) материалы с ***малой плотностью*** или лёгкие материалы нашли широкое применение в автомобиле- и судостроении, аэрокосмической и других отраслях промышленности. Лёгкие сплавы позволяют снизить массу изделия, увеличить грузоподъёмность летательных аппаратов,

Таблица 2.14.

Воздействие нейтронного облучения на различные материалы.

Интегральный поток быстрых нейтронов, нейтрон/см^2	Материал	Воздействие облучения
10^{14} — 10^{15}	Политетрафторэтилен, полиметилметакрилат и целлюлозы	Снижение прочности при растяжении
10^{16}	Каучук	Снижение эластичности
10^{17}	Органические жидкости	Газовыделение
10^{18} — 10^{19}	Металлы	Увеличение предела текучести
10^{18} — 10^{19}	Полистирол	Снижение прочности при растяжении
10^{20}	Керамические материалы	Уменьшение теплопроводности, плотности, кристалличности
10^{20}	Пластмассы	Непригодны для использования в качестве конструкционного материала
10^{20}	Углеродистые стали	Значительное снижение пластичности, удвоение предела текучести, повышение перехода от вязкого разрушения к хрупкому
10^{20} — 10^{21}	Коррозионностойкие стали	Трехкратное увеличение предела текучести
10^{21}	Алюминиевые сплавы	Снижение пластичности без полного охрупчивания

увеличить скорость движения железнодорожного транспорта, судов и автомобилей. Например, алюминиевые сплавы имеют хорошую коррозионную стойкость, высокую тепло- и электропроводность, хорошо обрабатываются давлением и резанием, свариваются точечной сваркой [26]. Отметим, что улучшение механических свойств лёгких материалов возможно путём измельчения структуры (например, наноструктурирование) за счёт модифицирования.

Контрольные вопросы

1. Какие материалы относятся к группе *функциональных* материалов?
2. Что называют *механизмами демпфирования*?
3. Чем материалы *с эффектом* “*памяти*” отличаются от других материалов?

4. Какие *факторы* обеспечивают обратимость деформаций в материалах *с эффектом* “*памяти*”?

5. Какие *эффекты памяти* наблюдают в функциональных материалах?

6. Чем *инвар* отличается от *элинвара*?

7. Какие свойства стали важны при изготовлении *демпферов*?

8. Что такое материалы *специального назначения*?

9. При каких условиях нагружения материала используют термины *предел упругости* и *релаксационная стойкость*?

10. Какие *неупругие эффекты* возникают в демпферах?

11. Чем отличаются друг от друга *теплостойкие* и *коррозионностойкие* стали?

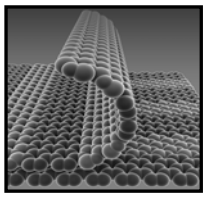
12. Какими свойствами обладают *магнитные и электротехнические сплавы*?

13. Какие изделия изготавливают из *инструментальной стали*?

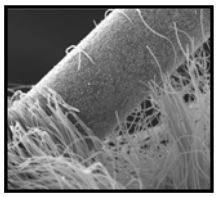
14. С какой целью разрабатывают *фрикционные* и *антифрикционные* материалы?

15. Как обеспечивается *радиационная стойкость реакторных материалов*?

16. Как получить материал с *малой плотностью*?



Глава 3.
Композиты: матрицы, армирование, волокна, ткани, адгезия, керамика



Композиционные материалы производят в виде многофазных систем с раздельным приготовлением фаз и их объединением в технологическом процессе (роста, пропитки, смешивания, компактирования и т.д.) получения композита. Композиты состоят из *непрерывной матрицы* с высокой пластичностью и низкой прочностью, а также из *дискретного армирующего* (укрепляющего) материала с низкой пластичностью и высокой прочностью в виде (рис. 3.1) ***2D***-(ткани, листы), ***1D***-(нановолокна, трубки, вискеры) или ***0D***-(фуллерены, кластеры) мерных объектов.

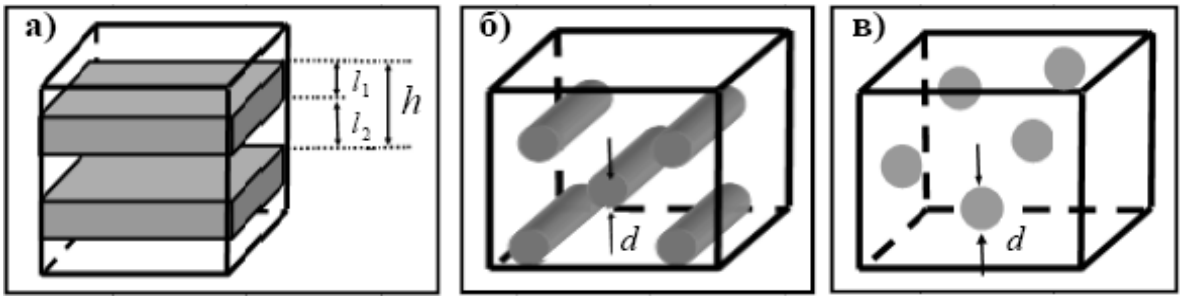


Рис. 3.1. *Слоистые* (а), *волокнистые* (б) *и со сфероидными включениями* (в) *композиционные материалы*.

Матрица обеспечивает сопротивление распространению трещин, а *арматура* – сопротивление нагрузкам. Матрица и армирующий материал считаются условно структурно невзаимодействующими. В качестве матриц применяют *полимерные* (табл. 3.1), *металлические* (табл. 3.2), *керамические* и *углеродные* материалы, а в качестве армирующего материала зачастую выбирают *стеклянные*, *углеродные*, *борные* и *органические* волокна (табл. 3.3) с толщиной $\boldsymbol{3...200}$ ***мкм*** и пределом прочности $\sigma_B = \boldsymbol{3000...6000}$ ***МПа***. Полимерные матрицы принято армировать стеклянными, углеродными и органическими волокнами, а металлические – углеродными, борными, керамическими и металлическими нитями. Углеродные волокна из карбидокремния **SiC** применяют в металло-

Таблица 3.1.

Механические свойства полимерных матриц.

Матрица	Арматура	γ, г/см.куб.	бв, МПа	би, МПа	δ,%	ан, кДж/м.кв.
полиэтилен	10% аэросила	0.8-1.01	24-30	...	10	50
полипропилен	20-40% СВ	1.05-1.24	45-50	50-60	2-4	30
полистирол	20-30% СВ	1.2-1.3	65-105	70-140	1.1	17-25
Смола ПН1	Стеклоткань Т-13	...	280-430	200-250	...	250-318
Смола ПН3	Стеклоткань Т13	...	400-420	420-440	2-3	260-280
Полиимид (пресс материал ПМ-69-Г)	...	1.43-1.47	70-90	130-170	...	20-40
Стеклотекстолит СТП-1	...	1.65-1.70	375	480	1.6	...
Стеклотекстолит СТП-3	...	1.63-1.72	355	360	1.5	...
Смола AVGO 5055	50% БВ	1.9	2070	2070	1	

Таблица 3.2.

Свойства композитов с металлическими матрицами.

Элемент матрицы	Элемент волокна	Объемная доля f, %	E, ГПА	$\sigma_{0,2}$, *МПа*	$\sigma_{0,2}$, *МПа*	δ, %
Cu	Ta	24	144	180	280	13.8
ЖС6К	W	45	...	500	580	0.8
Cu	Fe	20	150	...	274	40.7
Ti-Al-V	Be	50	195	630	700	...
Al (B95)	B	50	200	1100	...	0.6
Mg	B	19	110	...	312	0.43
Ni	Al_2O_3 (сапфир)	48	...	...	249	...
Ni	УВ	50	300	...	1220	...

Таблица 3.3.

Механические свойства различных армирующих волокон.

Марка	Плотность, *г/см³*	Диаметр, *мкм*	*E, ГПа*	σ_B, на базе 100 мм, ГПа	$E_{пред.}$, %
Волокна из карбида кремния на подложке из вольфрама					
SiC/W	***3,3***	***400…500***	***170***	***2…4***	***0,3…0,5***
Борные волокна					
United Aircraft Corp.	***2,5***	***203***	***390***	***3,47***	***0,90***
Toshiba	***2,5***	***99***	***393***	***3,24***	***0,84***
ФРГ	***2,5***	***95***	***394***	***3,20***	***0,75…0,90***
Органические волокна					
ВНИИВЛОН	***1,43***	***15***	***110…130***	***2,1…2,6***	***3,0…5,0***
СМВ	***1,43***	***15***	***125…135***	***3,8…4,2***	***3,0…4,0***
Терлон	***1,43***	–	***130…160***	***3,3…3,6***	***2,7…3,5***

композитах, работающих при высоких температурах. Их получают путём осаждения из газовой фазы на вольфрамовую, или углеродную подложки. Борные волокна получают методом химического осаждения бора **B** на вольфрам **W**. Они работают до температур $T \cong 400\ ^oC$, имеют наибольшую сдвиговую жёсткость $G = 180\ ГПа$ и разрушаются практически без пластической деформации. Если борные волокна покрываются карбидом кремния **SiC** для повышения жаростойкости и защиты от воздействия металлической матрицы, то они называются *борсиком*.
Например, композит алюминий-борное волокно состоит из:

1) *матрица* – алюминиевый сплав АМг2 (2% **Mg**), имеющий предел прочности $\sigma_B = 200\ МПа$, относительное удлинение $\delta = 25\%$, модуль нормальной упругости $E = 70\ ГПа$;
2) *арматура* – борное волокно с пределом прочности $\sigma_B = 3000\ МПа$ и модулем нормальной упругости $E = 300\ ГПа$.

Схема армирования матрицы выбирается в соответствии с характером возникающих напряжений: одноосное, плоское или объёмное. Сопротивление композита действующим напряжением обладает свойством аддитивности, т.е. складывается из сопротивления матрицы и арматуры. Свойства композиционного материала существенно зависят от направления приложенных нагрузок по отношению к направлению армирования, т.е. от угла α между этими направлениями. При одноосном армировании предел прочности композита уменьшается от максимального значения при $\alpha = 0^o$ до наименьшего значения при $\alpha = 90^o$. При плоском армировании наименьшие значения предела прочности и модуля упругости в плоскости армирования наблюдаются при $\alpha = 0^o$ и $\alpha = 90^o$, а наибольшие значения – в интервале между $\alpha = 0^o$ и $\alpha = 90^o$. При объёмном армирование возможно существенное выравнивание сопротивления композиционного материала по направлению действия внешнего напряжения.

Особенностью работоспособности композитов является их нечувствительность по отношению к разрушению отдельных элементов армирующего материала. Именно поэтому в многофазных материалах не

наблюдается катастрофического разрушения из-за распространения одной трещины, как это происходит в металлах и их сплавах. В композитах происходит слияние многочисленных трещин и разрушение материала происходит по многочисленным поверхностям раздела, образованных трещинами. Именно по этой причине композиты нашли широкое применение в автомобильной промышленности и судостроении, а также при разработке аэрокосмических аппаратов [46].

Технология производства изделий из композиционных материалов отличается сложной спецификой при изготовлении конкретной детали. Она включает:

– равномерное распределение арматуры по объёму детали с изменением соотношения между матрицей и арматурой в интервале ***30...70%***;

– схема армирования должна отвечать форме детали, поэтому наиболее часто используют объёмное армирование;

– создание бездефектного пограничного слоя между материалами матрицы и арматуры, способного тормозить распространение трещин;

– обеспечение необходимой прочности детали в её различных частях, согласно эпюрам внешней нагрузки;

– учёт конфигурации (выступы, отверстия, резьба и т.п.) детали, формирующейся при её изготовлении;

– минимизация дополнительной механической обработки готовой детали для уменьшения вероятности образования дополнительных дефектов как на поверхности, так и в объёме детали;

– соблюдение производственных процедур изготовления композиционного материала:

а) входной контроль сырья для матрицы и арматуры;

б) контроль правильного выполнения операций технологической цепочки;

в) неразрушающий и разрушающий определённое количество готовых деталей контроль качества продукции.

Технология производства композитных изделий базируется на двух методах: литейном и обработке давлением. При литейном методе изготав-

ливается каркас из армирующего материала, который заливается расплавленным материалом матрицы до полного заполнения свободного от арматуры пространства детали. При обработке давлением армирующий каркас помещается в порошковый материал матрицы, который компактируется в готовую деталь при повышенных значениях температуры (для металлических порошков $T \cong 700\ ^oC$, для полимерных – $T \cong 300\ ^oC$) и давления. В процессе изготовления детали из композита *не допустимы структурные изменения армирующего материала* из-за резкого изменения механических свойств.

В композиционных материалах используют порошки, градация дисперсности которых насчитывает шесть порядков. Приняты следующие градации порошков: $0{,}001 \ldots 0{,}1$ *мкм* – *ультрадисперсные*; $0{,}1 \ldots 10$ *мкм* – *тонкодисперсные*; $10 \ldots 200$ *мкм* – *среднедисперсные*; $200 \ldots 1000$ *мкм* – *грубодисперсные*; более 1000 *мкм* (1 *мм*) – *гранулы*. Порошки отличаются от компактных твёрдых тел наличием избыточной поверхностной энергии, связанной с большой площадью поверхности дисперсного материала. Эта энергия оказывает влияние на фазовые и рекристаллизационные превращения, температуры плавления и кристаллизации, на теплоёмкость и другие свойства частиц, особенно, ультрадисперсных порошков.

Наиболее механически прочными полимерными композитами считаются материалы на основе фенольных, полиэфирных и эпоксидных смол (табл. 3.4), а химически стойкими – на базе полиэтилена, полипропилена и фторопласта. Сочетание матриц из эпоксидных, полиэфирных и меламиноформальдегидных смол с армирующими материалами из синтетических тканей, волокнами и бумагой даёт довольно лёгкие материалы. Они устойчивы к вибрациям, ударным нагрузкам, водостойкие и сохраняют герметичность в условиях сложного нагружения. Армирование эпоксидных смол борными, углеродными волокнами или нанокластерами позволяет получить материал, который по удельной жёсткости превосходит металлы в несколько раз, что значительно увеличивает работоспособность полимерного композита.

Таблица 3.4.

Механические свойства полимерных композитов.

Материал	**Плотность,** *г/см³*	**Предел прочности** σ_B, МПа	**Относительное удлинение** δ, %	**Твёрдость HB**	**Ударная вязкость,** МДж/м²
Термопласты					
Полиэтилены: ВД	*0,93*	*8…14*	*100…300*	*1,4…2,5*	*2…16*
НД	*0,95*	*22…32*	*400…700*	*4,5…5,8*	*20,0*
Фторопласт-4	*2,30*	*16…31*	*250…450*	*3…4*	*10,0*
Поливинилхлорид	*1,50*	*50…70*	*25…400*	–	*10,0*
Полиамиды	*1,1…1,4*	*50…100*	*100…300*	*10…15*	*10…17*
Оргстекло	*1,2…1,8*	*4*	*4*	*17*	*2,0*
Реактопласты					
Феролформальдегид	*1,2…1,6*	*15…35*	*1…5*	*25…30*	*до 0,1*
Эпоксидка	*1,2…1,7*	*28…70*	*3…6*	–	*0,1*
Гетинакс	*1,3…1,4*	*80…100*	–	*25…30*	*1,3…1,5*
Текстолит	*1,40*	*65…100*	*1…3*	*20…35*	*2,5…3,0*

Металлические матрицы, армированные сетками трикотажного плетения из легированных сталей, углеродными волокнами или короткими нитями (дискретная хаотически армированная среда) применяются в авиационной и космической технике. Композиты с керамическими и силикатными матрицами обладают высокой стойкостью в агрессивных средах, применяются в химической промышленности. Магнитную керамику получают при её остывании в сильном постоянном магнитном поле, а при остывании в постоянном электрическом поле – пьезокерамику (используется в электротехнике).

3.1. Композиты с дисперсным упрочнением

При дисперсном упрочнении композитов применяют порошки тугоплавких соединений: оксиды ($\mathbf{Al_2O_3}$, $\mathbf{SiO_2}$), нитриды ($\mathbf{BN}$), бориды и карбиды ($\mathbf{SiC}$). Они характеризуются высокими значениями модуля упругости, изотропностью механических свойств, низкой плотностью, пассивностью по отношению к взаимодействию с материалом матрицы, большой распространённостью в природных условиях и относительно низкой стоимостью (например, оксиды $\mathbf{Al_2O_3}$ и $\mathbf{SiO_2}$) [45]. При введении

порошков в металл непосредственно перед разливкой для очистки частиц от загрязнений, равномерности распределения частиц в матрице и улучшения смачиваемости применяют ультразвуковую обработку жидкого расплава. Сфероидные частицы дисперсного наполнителя выступают в роли центров торможения дислокаций, что мешает развитию пластической деформации. Чем выше сила сопротивления перемещению дислокаций всех видов, тем прочнее композиционный материал. Поэтому прочность детали существенно зависит от её дислокационной структуры, формирующейся при изготовлении. Дополнительная термомеханическая обработка (интенсивная пластическая деформация и отжиг) способствует образованию структуры материала с большей степенью неравновесности зёрен (волокнистость строения). В процессе дополнительной обработки армирующие частицы препятствуют развитию рекристаллизационных процессов.

Прочность композиционного материала зависит от объёмного содержания упрочняющей фазы, равномерности её распределения по матрице, уровня дисперсности используемого порошка и расстояния между сфероидными частицами. Согласно *формуле Орована* [45], сопротивление сдвигу возрастает при уменьшении расстояния между частицами:

$$\sigma = G\frac{a}{l}, \qquad (3.1)$$

где G − модуль сдвига, a − межатомное расстояние, l − расстояние между армирующими частицами. Наибольшая прочность композиционного материала достигается при использовании ультрадисперсных порошков при расстоянии между частицами $\boldsymbol{0{,}05...0{,}5}$ ***мкм*** .

Среди дисперсно-упрочнённых композитов наиболее широко в промышленности используют композиционные материалы на алюминиевой (***САП***) и никелевой основах с наполнителями из оксидов тория, иттрия, гафния и других металлов. Материал из спечённой алюминиевой пудры обладает высокой прочностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью и термической стабильностью свойств. Его получают путём последовательного брикетирования, спекания и прессования окис-

ленной алюминиевой пудры (матрица – алюминий **Al**, а арматура – оксид алюминия $\mathbf{Al_2O_3}$). Порошок алюминия получают путём распыления расплавленного алюминия ***А6*** и измельчения в шаровых мельницах с азотной атмосферой. В атмосферу добавляют ***2 ... 3 %*** кислорода для окисления вновь образовавшихся поверхностей и ***0,25...1,2%*** стеариновой кислоты для хорошего проскальзывания частиц и препятствования их свариваемости. Размеры чешуек пудры одинаковы по ширине и длине (порядка ***1 мкм***) и зависят от времени размола, которое определяет долю оксида алюминия в пудре.

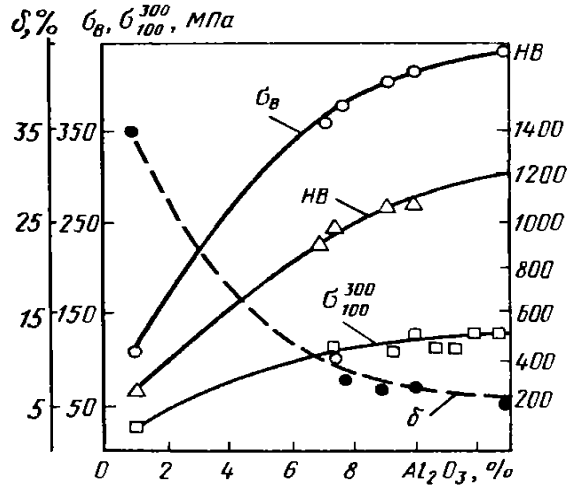


Рис. 3.2. *Зависимость механических характеристик от содержания оксида алюминия в композитах с алюминиевой основой* [45].

Толщина оксидной плёнки на поверхности чешуйки составляет ***0,01...0,1 мкм***. С увеличением содержания оксида алюминия $\mathbf{Al_2O_3}$ (с уменьшением размеров чешуек) возрастают жаропрочность, твёрдость и уменьшается пластичность композита (рис. 3.2 и табл. 3.5).

Высокая прочность алюминиевых композитов серии ***САП*** определяется высоким уровнем дисперсности оксидной фазы и малым расстоянием между частицами.

Например, нерастворимость оксида алюминия в матрице и отсутствие склонности к объединению тонкодисперсных порошков обеспечивают стабильность структуры и высокую прочность материала при температурах вплоть до ***500 °С***. Материалы ***САП*** хорошо деформируются в горячем состоянии, несколько хуже в холодном, легко обрабатываются резанием и свариваются аргонодуговой сваркой [45]. Из них изготавливают штамповые заготовки, трубы, листы, профили, фольгу, поршневые штоки и другие изделия. При производстве отдельных деталей алюминиевые сплавы заменяют тяжёлые стали. Например, широко используется алюминиевый сплав с содержанием ***25 ... 30 %*** кремния

Таблица 3.5.

Свойства композитов на алюминиевой основе [45].

Материал	Содержание Al_2O_3, %	σ_B, *МПа*	$\sigma_B/(\rho \cdot g)$, *км*	$\sigma_{0,2}$, *МПа*	δ, %	*E*, *ГПа*
САП-1	*6…8*	*300*	*11*	*220*	*7*	*67*
САП-2	*9…12*	*350*	*13*	*280*	*5*	*71*
САП-3	*13…17*	*400*	*15*	*320*	*3*	*76*
САП-4	*18…22*	*450*	*17*	*370*	*1,5*	*80*

Si и $5...7\,\%$ никеля **Ni**, который имеет коэффициент теплового расширения $14{,}5...15{,}5 \cdot 10^{-6}\ 1/{}^{o}C$ и *модуль Юнга* равный $E = 100\ ГПа$.

Композиты на никелевой основе используют в качестве матрицы никель **Ni** или его сплавы с хромом **Cr** (до $20\,\%$), которые обладают более высокой жаростойкостью по сравнению с никелевой матрицей. В качестве армирующего материала используют частицы оксидов тория, гафния и других металлов. Наибольшее упрочнение достигается при содержании $3{,}5...4\%$ оксида гафния HfO_2, при этом механические характеристики равны: $\sigma_B = 750..850\ МПа$, $\sigma_B/(\rho \cdot g) = 9...10\ км$ и $\delta = 8...12\,\%$. Упрочнение никелевой матрицы осуществляется путём её легирования вольфрамом **W**, титаном **Ti** и алюминием **Al**, которые имеют переменную растворимость в никеле **Ni**. Оно происходит за счёт дисперсионного твердения матрицы в процессе охлаждения с температуры спекания порошков.

3.2. Армирование матриц волокнами

Волокнистое армирование выполняется неорганическими и органическими волокнами, нитевидными кристаллами чистых элементов и тугоплавких соединений, проволокой из металлов и сплавов, углеродными нанотрубками и вискерами. Упрочнение матрицы производится непрерывными и дискретными волокнами с линейным размером от долей до сотен микрометров. На волокна конечной длины нагрузка оказывает воздействие через матрицу с помощью касательных напряжений.

При прочном соединении матрицы с волокном нагрузка на волокно равна [45]

$$F = \tau \cdot \pi \cdot d \cdot l, \qquad (3.2)$$

где τ − касательное напряжение в месте контакта волокна с матрицей, d − диаметр, а l − длина волокна. Из формулы (3.2) видно, что напряжение в волокне растёт с увеличением его длины. Однако при пороговом значении длины напряжение достигает предельного значения и не изменяется при дальнейшем росте длины волокна. *Критическая длина* волокна определяется из соотношения

$$l_{крит.} / d = \sigma_B / (2\tau), \qquad (3.3)$$

где σ_B − предел прочности волокна. Теоретические расчёты, подтверждённые экспериментами, дают зависимость, изображённую на рис. 3.3. Свойства композиционных материалов с волокнистым наполнителем существенно зависят от схемы армирования (рис. 3.4).

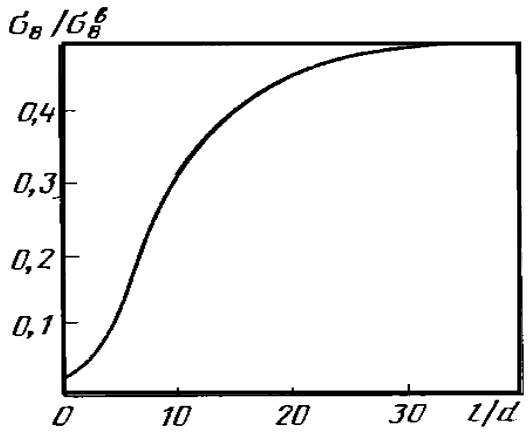


Рис. 3.3. *Теоретическая зависимость эффективности упрочнения от соотношения* l / d *армирующего волокна* [45].

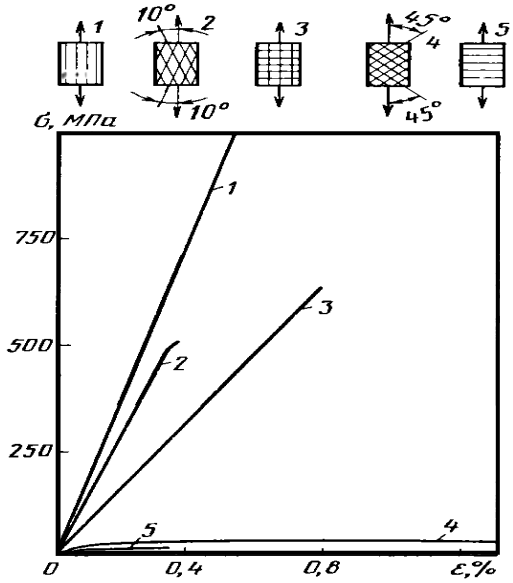


Рис. 3.4. *Схемы армирования* (**1** - **5**) *и их влияние на напряжения при растяжении углепластика* [45].

При одноосном упрочнении наблюдается анизотропия физических свойств композита, особенно при приложении нагрузок вдоль и поперёк волокон. Например, композиционный материал с матрицей из техничес-

кого алюминия ***АД1*** и упрочнителем из борных волокон в направлении волокон имеет предел прочности $\sigma_B = 1000...1200$ ***МПа***, а в поперечном – всего $\sigma_B = 60...90$ ***МПа***. Анизотропия свойств отсутствует при армировании с взаимно перпендикулярным расположением упрочняющих волокон, но величина предела прочности вдоль оси волокон уменьшается почти в ***3*** раза (до $\sigma_B = 350$ ***МПа***). При растяжении композита вдоль волокон нагрузку воспринимает армирующий материал, а матрица является средой для передачи нагрузки волокнам.

Доля ориентированных непрерывных волокон в композиционных материалах составляет $60...80\ \%$. Содержание хаотически расположенных дискретных волокон ограничивается $20...30\ \%$, так как различия в их длинах и диаметрах создают технологические трудности при получении плотноупакованных композитов. Механические характеристики волокнистых композитов описываются линейной зависимостью от объёмной доли волокон. Например, модуль упругости композита с алюминиевой матрицей ($E = 70$ ***ГПа***), упрочнённого $50\ \%$ волокнами бора ($E = 420$ ***ГПа***), равен $E = 245$ ***ГПа***. Теоретическая величина хорошо согласуется с модулем упругости композита ***ВКА-1*** ($E = 240$ ***ГПа***, см. табл. 3.6).

Таблица 3.6.

Механические свойства композитов с металлической основой и одноосным армированием [45].

Композит	Матрица	Наполнитель		ρ, т/м^3	σ_B (20°C), МПа	$\sigma_B/(\rho \cdot g)$, км	E, ГПа
		Материал	Содержание, %				
ВКА-1	Al	Борное волокно	50	2,65	1200	45	240
ВКУ-1	Al	Углеродное волокно	30…40	2,2…2,3	900…1000	42	270
КАС-1	Al	Стальная проволока	40	4,80	1600	33	120
ВКМ-3	Mg	Борное волокно	45	2,20	1250	57	200
ВКМ-3	Mg	Углеродное волокно	30…40	1,80	700…800	42	130…150

Композиционные материалы, полученные путём армирования матрицы волокнами, обладают большим сопротивлением усталостному разрушению. Процесс растрескивания композита в направлении перпендикулярном оси волокон тормозится гетерогенной структурой области раздела между матрицей и волокном. Это явление приводит к высокому значению предела выносливости волокнистых композиционных материалов. Например, композиты на алюминиевой основе по пределу выносливости превосходят лучшие алюминиевые сплавы в ***3…4*** раза [45]. Прочность волокнистых композитов определяется прочностью сцепления волокон с матрицей. Для лучшего сцепления волокон и матрицы переходная область их контакта не должна содержать загрязнений, газовых и других включений, препятствующих возникновению интерметаллидных фаз. Если материалы матрицы и волокон не взаимодействуют между собой, то все волокна покрывают специальным субтонким слоем для возникновения области сцепления.

В композитах с *неметаллической* матрицей связь волокна с основой осуществляется за счёт *адгезии*. Плохой адгезией к матрице обладают высокопрочные борные, углеродные и керамические волокна. Улучшение сцепления достигается обработкой их поверхности, в результате которой волокна покрываются *вискерами*. Именно поэтому “мохнатые” борные волокна и называются *борсиком*. Вискеризация волокон способствует улучшению их механических характеристик без снижения свойств вдоль волокна. В частности, увеличение объёмного содержания нитевидных кристаллов до $4...8\,\%$ повышает их сдвиговую прочность в $1{,}5...2$ раза, модуль упругости и прочность при сжатии на $40...50\,\%$.

В качестве металлических упрочнителей зачастую применяют проволоку из коррозионностойких сталей аустенитного, аустенитно-мартенситного и мартенситного классов. Металлическая проволока способствует тому, что композиционный материал приобретает высокие прочностные характеристики. Например, проволока из стали ***ВНС9*** (18Х15 Н5АМ3) диаметром $0{,}16...0{,}30$ ***мм*** имеет предел прочности $\sigma_B = 3500...$

4000 МПа. Проволоки из тугоплавких металлов (молибдена **Mo**, вольфрама **W** и тантала **Ta**) обладают высокой плотностью, их использование в качестве наполнителей позволяет получать композиты с высокими прочностными характеристиками, сохраняющимися вплоть до температур ***1200...1500 °C***. Малой плотностью и большой удельной прочностью обладает бериллиевая проволока (при волочении проволоки из бериллия **Be** в качестве оболочки применяют материал матрицы). Проволока имеет высокую температуру рекристаллизации (***700 °C***) и применяется для армирования матриц из материалов с малой плотностью: алюминия **Al**, магния **Mg** и титана **Ti**.

3.3. Слоистые материалы

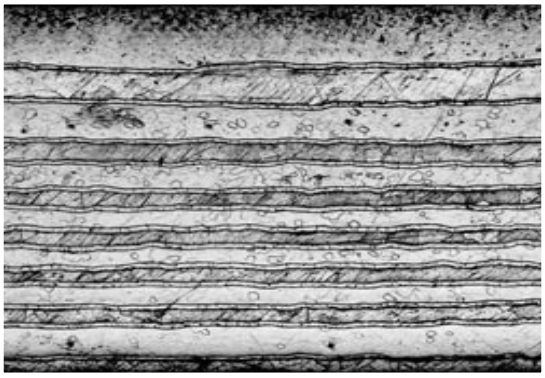


Рис. 3.5. *Микроструктура слоистого интерметаллидного материала на основе титан-сталь.*

Слоистые композиты состоят из чередующихся слоёв, отличающихся друг от друга химическим или фазовым составом (рис. 3.5), поэтому слоистые композиционные материалы не делят на матрицу и арматуру [1]. Лучшие композиционные материалы с тканевыми прослойками по прочности при растяжении ($\sigma_B = 145...340$ ***МПа***) не уступают стали, вследствие чего слоистые композиты нашли широкое применение в судостроении, медицине, аэрокосмической и автомобильной промышленности (рис. 3.6) [46]. Основным требованием, предъявляемым к слоистым композитам, является невозможность необратимого смещения одного слоя относительно другого при приложении внешних механических и тепловых нагрузок. На *субмикроструктурном* уровне слоистые материалы получают путём осаждения компонентов из паровой фазы, а на *микроструктурном* уровне послойное распределение компонентов осуществляется в виде слоистых эвтектических (*эвтектика* – механическая смесь сос-

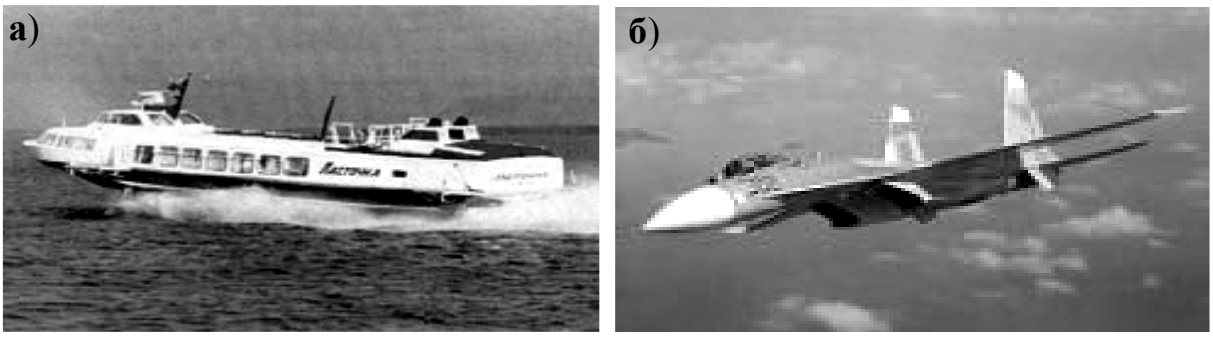


Рис. 3.6. *Применение слоистых композитов в судо-* (а) *и авиастроении* (б).

тавляющих) структур, которые получают направленной кристаллизацией (например, системы вида **Al-CuAl$_2$**, **Cd-Sn**, **Al-Zn** [47]). На *макроуровне* слоистые (толщина слоёв ***100...1000 мкм***) материалы получают механическими и тепловыми методами в виде пар металл-металл, полимер-полимер и полимер-металл. Металл-металлические (интерметаллидные) композиты обладают уникальным сочетанием физических (электрических, тепловых, магнитных и т.д.) и механических (жаропрочность, удельной прочность и др.) свойств. В качестве пар, которые способны при нагреве образовывать интерметаллидные прослойки заданной толщины за счёт реактивной диффузии, обычно выбирают бинарные системы **Al-Mg**, **Ti-Fe**, **Nb-Fe**, **Al-Cu** и др. Например, композит на базе системы **Ti-Fe** в диапазоне рабочих температур ***600... 850 °C*** обладают жаропрочностью, которая превышает в ***4...9*** раз аналогичную характеристику дорогостоящих высоколегированных сталей. В интервале температур ***20...400 °C*** теплопроводность титаностального композита в ***16...18*** раз ниже, чем у титана, и в ***48...62*** раза, чем у стали (*теплоизолятор*) [1].

Композиты на основе интерметаллидов, тугоплавких металлов и направленно закристаллизованных эвтектик привлекают большое внимание исследователей в связи с исчерпанием традиционными материалами возможности повышения рабочих температур и механических нагрузок (в том числе долговременных и знакопеременных воздействий). Разнообразие комбинаций упрочняющих фаз и матриц, способов изготовления из них композитов с самыми разнообразными служебными

свойствами делают композиты самыми перспективными *материалами XXI века*. При создании высокотемпературных композитов особую роль играет физико-химическая совместимость компонентов, которая проявляется в близости значений тепловых коэффициентов линейного расширения и отсутствия интенсивного взаимодействия между компонентами матрицы и наполнителя. Комплексная технология изготовления слоистых интерметаллидных композиционных материалов использует сварку металлов взрывом с дальнейшей обработкой композита давлением и специальными тепловыми режимами. Она обеспечивает равнопрочность слоёв, повышение пластичности композита и высокую технологичность материала при производстве необходимой продукции [48].

Металлополимерные композиты обладают целым рядом преимуществ по сравнению с металлическими сплавами. Например, композит ***АЛОР***, используемый при создании летательных аппаратов и представляющий собой адгезионно соединённые между собой слои органопластика и алюминиевого сплава, характеризуется:

− механическими свойствами на уровне алюминиевых сплавов;
− меньшей плотностью, обеспечивающей снижение массы конструкций;
− меньшей скоростью роста усталостной трещины;
− возрастанием прочности с увеличением доли органопластика.

Для строительства узлов летательных аппаратов применяют такие гибридные композиционные материалы как алюмостеклопластики (***СИАЛ*** – в России; ***GLARE*** – в Западной Европе и США). ***СИАЛ***ы состоят из тонких алюминиевых листов толщиной $0{,}25...0{,}60$ *мм* и полимерных слоёв толщиной $0{,}2...0{,}4$ *мм*, армированных стеклянными волокнами. Применение ***СИАЛ***ов позволяет уменьшить массу летательного аппарата на $15...40\ \%$, повысить надёжность и безопасность полётов, снизить эксплуатационные затраты.

3.4. Керамика

Керамику образуют химические соединения металлов **Me** с кислородом $\mathbf{O_2}$, углеродом **C**, азотом $\mathbf{N_2}$, бором **B**, кремнием **Si** и их всевоз-

можными сочетаниями. Межатомная связь ионно-ковалентного типа определяет специфические свойства керамик:

а) высокие значения

– температуры плавления;

– модуля упругости;

– твёрдости;

– сопротивления ползучести;

– стойкости по отношению к абразивным и агрессивным средам;

б) низкие и сверхнизкие величины

– теплового коэффициента линейного расширения;

– теплопроводности;

– вязкости разрушения;

– сопротивления термоудару;

– прочности на растяжение.

Конструкционная керамика широко используется в различных областях промышленности. Например, автомобильный двигатель из керамического материала имеет меньшую массу и стоимость, потребляет меньше топлива. Многие керамические материалы (в частности, нитриды и карбиды кремния, ***СИАЛ***оны) обладают высокими прочностными характеристиками ($\sigma_{изг} = 100...300$ ***МПа***). Однако повышенная хрупкость, связанная с кристаллическим строением керамических материалов, остаётся главным препятствием их использования в качестве конструкционного материала.

Для преодоления хрупкости керамик были предложены специальные композиции керамических материалов с металлами, названные *керметами* [1]. Первые керметы, созданные на базе безкислородных соединений (нитриды, бориды и др.), содержали малое количество металла и применялись для изготовления быстрорежущего инструмента. Однако при температурах $800...1000\,^{o}C$ керамика испытывала интенсивное окисление, поэтому дальнейшие исследования были направлены на поиск керметов системы оксид-металл.

Повышение вязкости разрушения неразрывно связано с распрос-

транением трещин, их разветвлением и диссипацией энергии разрушения. Разветвление трещин наиболее эффективно реализуется в керамических материалах, имеющих слоистую структуру. Например, в слоистом оксиде алюминия $\mathbf{Al_2O_3}$, легированного хромом $\mathbf{Cr}$, параметры трещиностойкости равны $K_{1c} = \boldsymbol{6{,}0\ МПа \cdot м^{1/2}}$ и $\gamma_f = \boldsymbol{1000\ Дж/м^2}$.

Разрушение слоистых материалов сопровождается ветвлением трещин по межслойным границам и границам слоистых ячеек, которые обогащены вакансиями и порами. Кинетической особенностью разрушения слоистого композиционного материала является наличие стадий ускорения и торможения движения трещины при изменении её ориентации по отношению к направлению растягивающих напряжений. Пластичность слоистых керметов в ***5*** раз превосходит аналогичную характеристику керметов с дисперсным армированием [1].

Создание прочной, “вязкой” керамики осуществляется двумя способами:

− создание дисперсных включений метастабильной керамической фазы с возможностью мартенситного превращения (изменение структуры фазы);

− разработка композитов керамическая матрица-керамическое волокно.

Первый способ был продемонстрирован на керамике из оксида циркония $\mathbf{ZrO_2}$: моноклинная низкотемпературная модификация (плотность $\rho = \boldsymbol{5{,}56\ кг/м^3}$) при нагреве до температуры порядка $\boldsymbol{1200\ ^oC}$ переходит в тетрагональную форму (плотность $\rho = \boldsymbol{6{,}10\ кг/м^3}$) при объёмном сжатии материала на $\boldsymbol{4 \ldots 5\ \%}$. При понижении температуры до $\boldsymbol{1000\ ^oC}$ происходит обратный переход в моноклинную структуру (*температурный гистерезис*, *материал с памятью*) с увеличением объёма и понижением плотности. Обратимой формой является кубическая модификация оксида циркония $\mathbf{ZrO_2}$, которая возникает при температуре $\boldsymbol{2300\ ^oC}$. Таким образом, трансформационно-упрочнённая керамика, которая имеет температурный гистерезис, может использоваться как материал с памятью геометрической формы при вариации температурных нагрузок.

Кроме того, полиморфные превращения оксида циркония могут происходить при внешних механических воздействиях, приводящих к деформации и разрушению керамики (рис. 3.7).

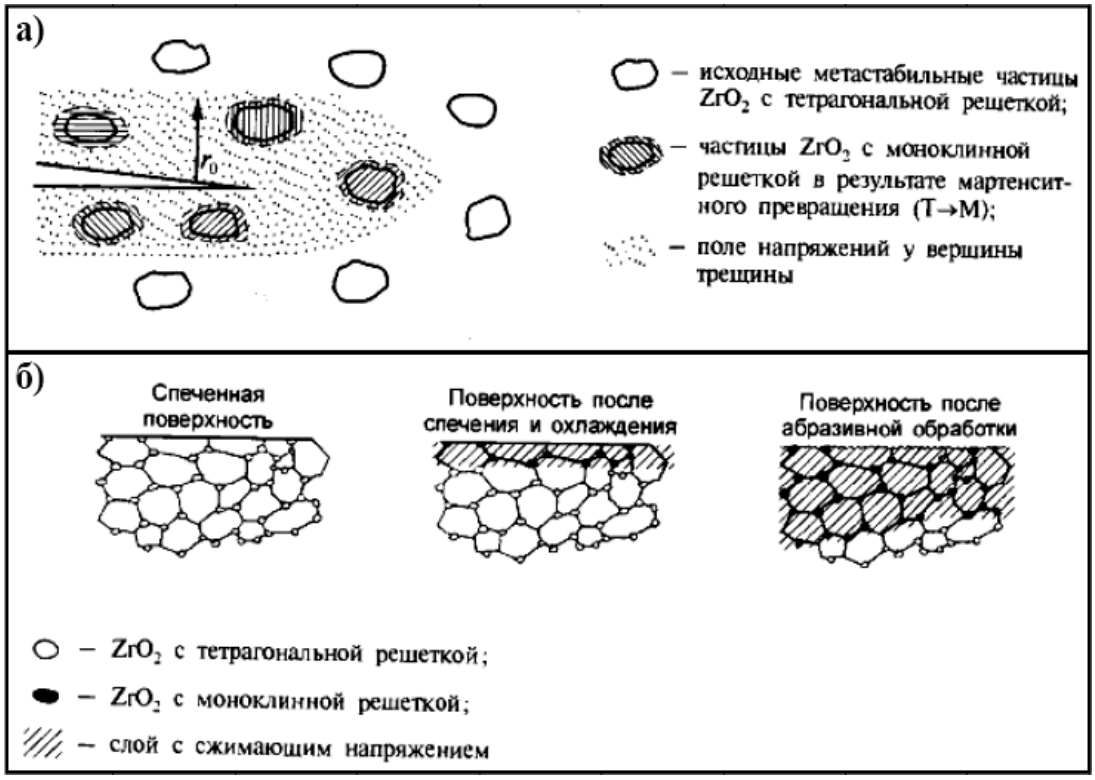


Рис. 3.7. *Поле трещины и препятствование его распространению со стороны метастабильных частиц* $\mathbf{ZrO_2}$ (а); *стадии формирования на поверхности слоя зоны сжимающих напряжений, повышающих износостойкость* (б) [1].

Дисперсное упрочнение керамики частицами оксида циркония способствует повышению прочности при изгибе ($\sigma_{изг} \geq$ ***1500 МПа***), трещиностойкости (параметр K_{1c} более ***30 МПа*** $\cdot$ ***м***$^{1/2}$), устойчивости к медленному росту трещины и термостойкости. На рис. 3.8 показаны зависимости трещиностойкости и прочности от объёмного содержания частиц $\mathbf{ZrO_2}$ (размер частиц в ***мкм*** указан возле кривых) в керамике $\mathbf{Al_2O_3 - ZrO_2}$.

Формирование ультрадисперсной структуры $\mathbf{ZrO_2}$ способствует снижению температуры мартенситного превращения до комнатной температуры (***20°С***). В качестве стабилизаторов для таких керамик исполь-

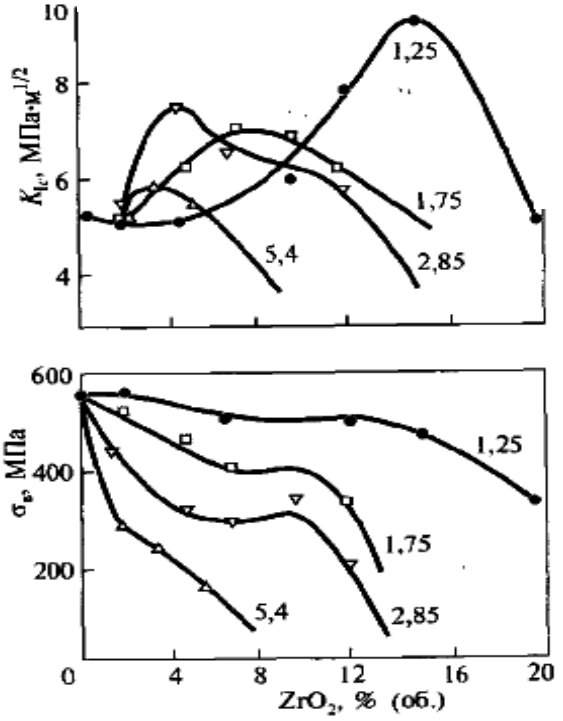


Рис. 3.8. *Изменения трещиностойкости* K_{1c} *и прочности* σ_B *керамики* $\mathbf{Al_2O_3\text{-}ZrO_2}$ *в зависимости от объёмного содержания частиц* $\mathbf{ZrO_2}$ [1].

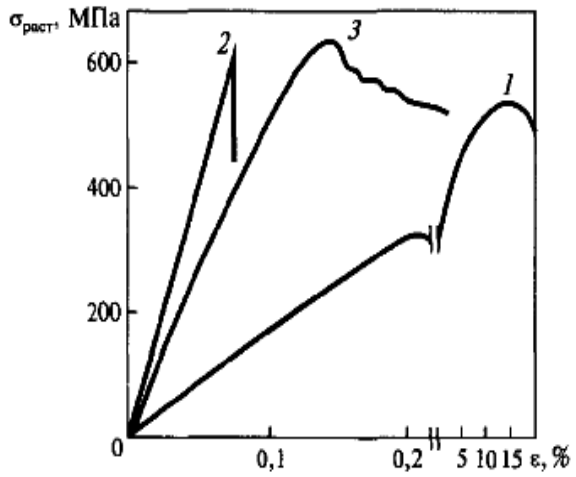


Рис. 3.9. *Деформационные кривые для металлов* (1), *хрупкой керамики* (2) *и керамики, армированной керамическим волокном* (3) [1].

зуют оксиды редкоземельных металлов (в основном оксиды иттрия $\mathbf{Y_2O_3}$ и церия $\mathbf{CeO_2}$), а для замедления роста кристаллитов – оксиды алюминия $\mathbf{Al_2O_3}$ и кремния $\mathbf{SiO_2}$, которые распределяются по границам зёрен.

Структурный переход в этих материалах наблюдается при температуре $\boldsymbol{300...350\ ^oC}$, поэтому такая керамика эксплуатируется при достаточно низких температурах и относительно больших механических нагрузках.

Другим способом повышения уровня трещиностойкости является армирование керамики керамическими волокнами. Например, в керамическом композите $\mathbf{SiC\text{-}C}$ параметр $K_{1c} = \boldsymbol{30\ МПа \cdot м^{1/2}}$, что отвечает уровню чугуна и алюминиевых сплавов [1]. На рис. 3.9 продемонстрированы деформационные кривые для металлов, хрупкой керамики и керамики, армированной керамическими волокнами.

В табл. 3.7 приведены физические свойства ряда керамических композитов, упрочнённых волокнами. Их производство сдерживается отсутствием промышленных методов получения высокопрочных керамических волокон с требуемой длиной.

Таблица 3.7.

Свойства керамики, армированной керамическим волокном [1].

Оксиды	$T_{пл}$, °C	ρ, г/см^3	α, 10^{-6} K^{-1}	λ, Вт/(м·К)	ρ, Ом·см
Al_2O_3	2050	3,98	~ 8	25…30	$10^{14}…10^{15}$
MgO	2800	3,58	13,4	~ 25	$10^{12}…10^{13}$
BeO	2570	3,20	~ 9…10	220…250	$10^{12}…10^{13}$
Y_2O_3	2400	5,06	7,2	8,5…10	$10^{12}…10^{13}$
ZrO_2	2700	6,10	8…10	1,9…2,4	$10^{12}…10^{13}$

В качестве наполнителей используются моно- и поликристаллические безпористые волокна.

Большое распространение в технике получила керамика с особыми физическими свойствами [30]:

1) *пьезокерамика*, способная поляризоваться при упругой деформации или деформироваться при приложении внешнего электрического поля (титанат бария $\mathbf{TiBaO_3}$, керамика $\mathbf{PbZrO_3 - PbTiO_3}$), используется в качестве электромеханических и электроакустических преобразователей;

2) *электрокерамика*, изменяющая электросопротивление под действием температуры (терморезисторы) и электрического напряжения (варисторы);

3) *алюмооксидная керамика* применяется для изготовления подложек интегральных схем;

4) *ферромагнитная керамика* на основе оксидных соединений $\mathbf{MeO}$-$\mathbf{Fe_2O_3}$ или $\mathbf{Me_2O - Fe_2O_3}$ ($\mathbf{Me}$ − металл, например, магний $\mathbf{Mg}$, никель $\mathbf{Ni}$, цинк $\mathbf{Zn}$, кальций $\mathbf{Ca}$, марганец $\mathbf{Mn}$) обладает высокой магнитной проницаемостью и хорошими диэлектрическими свойствами; используется для изготовления элементов памяти для персональных компьютеров;

5) *оптическая керамика* характеризуется оптической прозрачностью, высокой светочувствительностью и люминесцентными свойствами, она изготавливается из оксидов алюминия, бериллия, иттрия (легируется редкоземельными металлами), теллурида кадмия, циркоината или титаната свинца;

5) *керметы* используют для изготовления электрических скользящих контактов, режущего инструмента, подшипников скольжения, камер сгорания; *пористые керметы* применяют для изготовления фильтров очистки газов и жидкостей, подшипников на воздушной подушке;
6) *теплоизоляционную керамику* получают из пористых (пористость достигает значений $85...90\ \%$) оксидных или карбидных огнеупоров, которые имеют предельную рабочую температуру $2200\ ^{o}C$, её используют в машиностроении и металлургии;
7) *химически стойкая керамика* отличается незначительными значениями прочности, проницаемости для жидкости и газов, удовлетворительной термостойкостью и высокой химической индифферентностью (безразличием), она применяется для создания кислотоупорных кирпичей и плиток, защитных покрытий строительных конструкций и химического оборудования.

3.5. Нанокомпозиты

Нанокомпозитом называется композиционный материал, одна из фаз которого содержит структурный элемент с линейным размером менее $100\ нм$. Одним из структурных элементов нанокомпозита является стабильный *нанокластер*, состоящий из определённого количества атомов. Эти кластеры могут образовывать наноструктуры в процессе прессования и дальнейшего спекания [13]. Наиболее плотные наноструктуры получают при использовании ультрадисперсных (наноструктурированных) порошков. Например, наноматериал нитрид титана **TiN** содержит кластеры размером $8...25\ нм$. Для сохранения малых размеров кристаллитов необходимы низкая температура спекания и легирующие добавки для стабилизации размера зерна. Так карбид вольфрама **WC** с размером зёрен до $50\ нм$ добавляется в нанокристаллический твёрдый сплав **WC - Co** в количестве $1\ масс.\%$ для торможения роста кристаллитов [2]. Компактирование ультрадисперсных порошков осуществляется магнито-импульсным методом. Прессование ультрадисперсного

порошка происходит под действием импульсных волн сжатия (амплитуда до ***5 ГПа*** и длительность несколько микросекунд) и сопровождается локальным разогревом, вызываемого диссипацией энергии при трении частиц между собой. Применение высоких давлений, создаваемых волнами сжатия, позволяет достигнуть более высокой плотности ультрадисперсного материала по сравнению с традиционными методами компактирования. На рис. 3.10 показаны области деформаций различных материалов. Из этого рисунка-схемы видно, что нанокомпозиты являются самыми перспективными материалами ближайшего будущего.

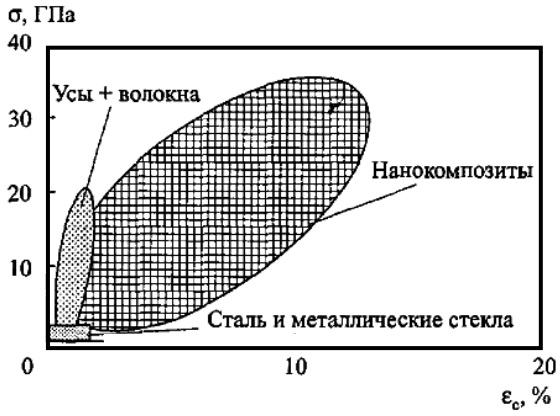


Рис. 3.10. *Схематичные области возможных деформаций различных материалов* [49].

Классификация наноструктурных композитов строится на том, что матрица состоит из ультрадисперсного зерна, а упрочнение осуществляется материалом с кристаллитами различной формы и размеров [50, 51]. Некоторые типы наноструктур, наблюдаемые в нанокомпозитах, продемонстрированы на рис. 3.11.

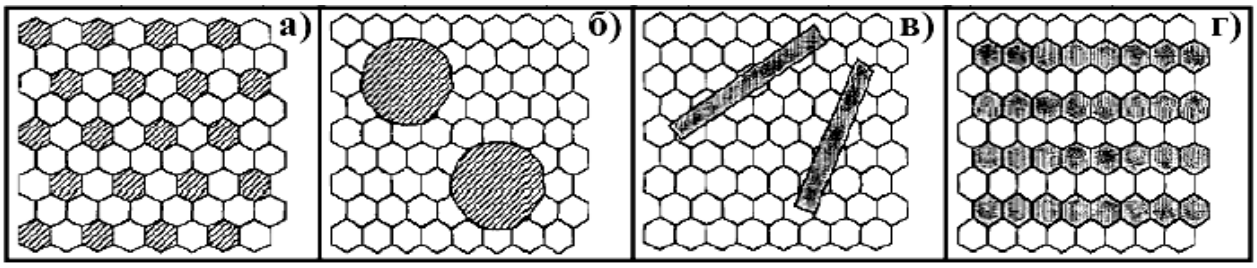


Рис. 3.11. *Композиты с наноматрицей и наполнителем: нанокластеры* (а); *микровключения* (б); *наноусы* (в); *нанослои* (г) [54, 55].

В частности, на рис. 3.12 показаны наночастицы кобальта **Co** в полиэтиленовой матрице и углеродная нанотрубка в полиакрилонитриле. Создание нанокомпозитов вида *полимер-нанообъекта* (наночастицы, нанотрубки и т.п.) является одним из важнейших направлений современ-

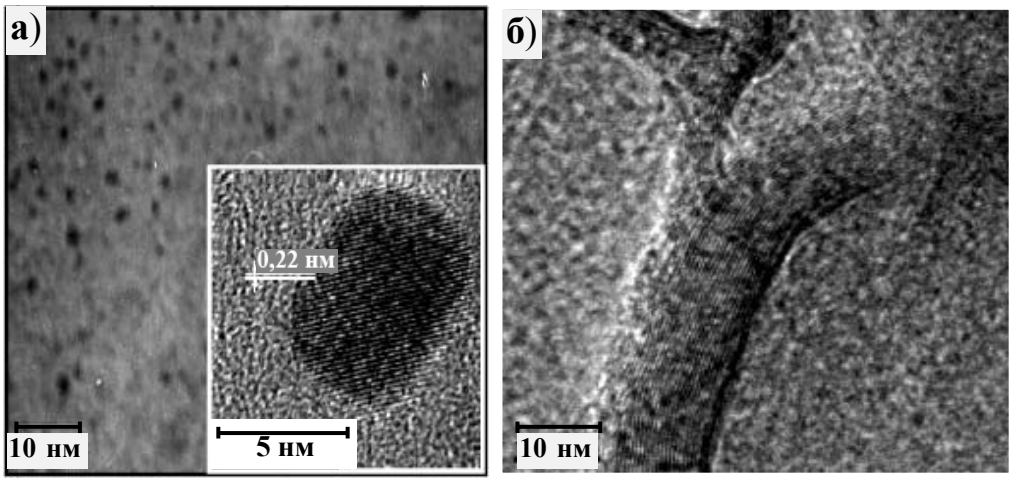


Рис. 3.12. *Наночастицы кобальта* **Co** *в полиэтиленовой матрице* (а, *на вставке показана отдельная частица* [52]) *и углеродная нанотрубка в полиакрилонитриле* (б).

ного материаловедения. Наибольшие успехи достигнуты при использовании золь-гель технологии, в которой исходными компонентами служат алкоголяты химических элементов и органические олигомеры [11]. Для изготовления полимерной матрицы применяют полистирол, полибутадиен, полиакрилонитрил и другие полимерообразующие материалы. В качестве наполнителей, армирующих матрицу, используют наночастицы металлов, углеродные нанотрубки, кластерные (агломератные) образования и иные *гномоны*. Нанокомпозиты на полимерной основе с *керамическими* добавками обладают гибкостью, упругостью, технологичностью, твёрдостью стёкол, устойчивостью по отношению к износу и высоким показателем светопреломления [53, 54].

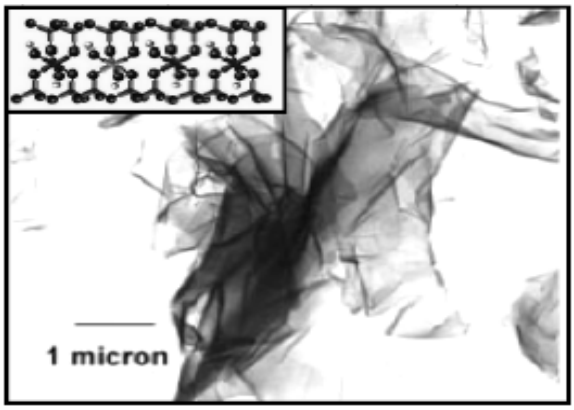


Рис. 3.13. *Микрофотография неорганического соединения монтмориллонита и его молекулярное строение* (вкладка).

Слоистые *полимер-керамические* нанокомпозиты создают с применением неорганических структур, обнаруженных в природных глинах (*монтмориллонит* (рис. 3.13), *вермикулит*). Наночастицы металлов и полупроводников внедряют в полимерную матрицу (*полистирол*, *полиме-*

тилметакрилат) различными способами: испарением или распылением металлов, восстановлением солей металлов и т.д. Например, кластеры золота **Au**, серебра **Ag** или палладия **Pd** размером ***1...15 нм*** диспергируют в полистирол в процессе полимеризации мономера, в который предварительно осаждают металл из пара [11]. Процесс полимеризации сопровождается объединением металлических кластеров в агломераты, размеры которых достигают нескольких десятков нанометров.

Армирование полимерной матрицы ***d***-элементами (железом **Fe**, кобальтом **Co** и др.) способствует возникновению магнитных свойств у таких нанокомпозитов. На рис. 3.14 отображены типичные кривые намагниченности полимерного нанокомпозита с внедрёнными наночастицами кобальта **Co**. Полимер герметизирует атомы металла, способствует возникновению анизотропии и оказывает влияние на магнитное взаимодействие наночастиц.

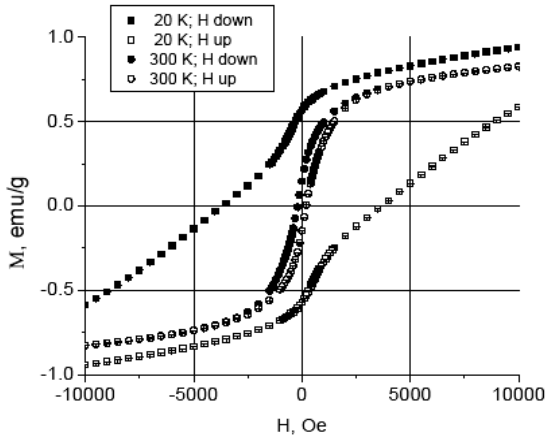


Рис. 3.14. *Кривые намагниченности полистирола, армированного наночастицами кобальта* **Co**, *при различных температурах* [52].

Взаимодействие полимера с наночастицами происходит на физическом или химическом уровне организации материи. Нековалентное взаимодействие (в частности, *ван-дер-ваальсовское*, электростатическое, возникновение водородных связей и т.п.) полимера с наночастицами по порядку величины составляет 10^{-4} *Дж / м*^{2}, т.е. является довольно слабым. При хемосорбции оно определяется количеством полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности вне зависимости от формы макромолекулы. Не менее важными факторами являются интенсивность взаимодействия функциональных групп с поверхностными атомами наночастицы и диффузия ионов металла в полимерную матрицу.

Диффузионно-лимитированное изменение ионной подсистемы приводит к росту фрактальных агрегатов. Эволюция фрактального агрегата

состоит из ряда стадий: диффузионно-лимитированной и кластер-кластерной агрегации; формирования сферолитов; образования сетчатых перколяционных структур с многоуровневой иерархией пор. Таким образом, строение полимерного нанокомпозита предопределяется:

− условиями его формирования;

− эволюцией фрактальных агрегатов, происходящей на стадии приготовления полимерного раствора;

− условиями спинодального распада раствора из-за “химического охлаждения”.

Металлополимерные нанокомпозиты получают также разложением прекурсоров (в основном карбонилов металлов) в расплаве полимера и восстановлением ионов металла в порах матрицы [11]. Поры в полимерной матрице имеют разную форму, тип и размер. По размеру они подразделяются на *нанопоры* (радиус сферы, в которую нанопора может быть полностью заключена, менее ***1,5 нм***), *мезопоры* (***1,5...30 нм***) и *макропоры* (***30...6400 нм***), а по типу − *замкнутые* или *сквозные*. В расплаве полимера всегда присутствуют пустоты, которые заполняются ионами восстанавливаемого металла. Ионы внедряются в межсферолитные области полимерной матрицы, в пространство между *ламелями* и в центры сферолитов. В этом случае наблюдается сильное взаимодействие между наночастицами и полимерными цепями. Наличие в полимерной матрице нанопор создаёт транспортные артерии для проникновения наноразмерных частиц или их прекурсоров в приповерхностный слой полимера.

В полимерных нанокомпозитах с наночастицами из ***d***-элементов кластеры являются ферромагнитными монодоменами, которые отделены друг от друга немагнитным полимерным материалом. Изготовление плёнок из такого материала открывает новые возможности для создания магнитных систем записи и хранения информации [59]. Плёнки с ферромагнитными монодоменами используются для создания сверхчувствительных сенсоров, а суспензии с ферромагнитными наночастицами – в качестве маркеров при биологических и медицинских исследованиях

[52]. Нанокомпозиты применяют при доставке труднорастворимых лекарственных препаратов в требуемые места человеческого организма [55, 56]. В настоящее время проводится интенсивный поиск “умных” полимерных нанокомпозитов, способных распознавать и упорядочивать компоненты. Упорядочение сопровождается самосборкой функциональных надмолекулярных структур за счёт слабых нековалентных взаимодействий [57]. Отметим, что из субмолекулярных единиц происходит самоорганизация многих представителей живой природы: вирусов, рибосом, белковых волокон, мембран и ферментных комплексов. “Умные” ультрадисперсные металлополимеры весьма чувствительны к внешним раздражителям (изменение химического состава окружения, температуры, давления и т.п.), поэтому они могут использоваться в качестве датчиков [58]. Помимо полимерных нанокомпозитов при создании газочувствительных сенсоров применяют полупроводниковые оксидные нанокомпозиты [59], которые характеризуются изменением электропроводности поверхностного слоя при вариации его химического состава (рис. 3.15).

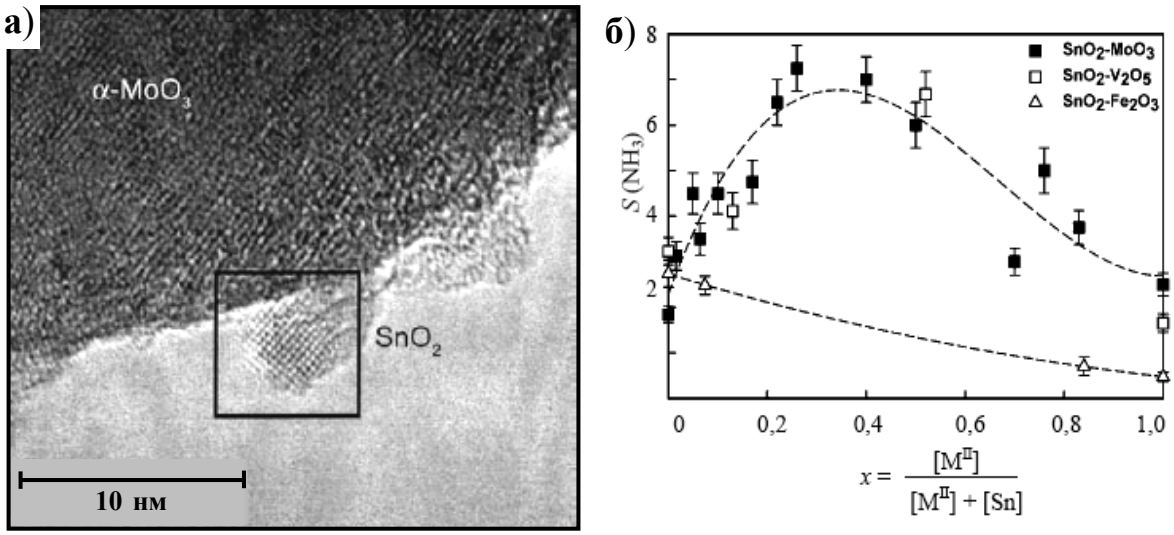


Рис. 3.15. *Полупроводниковый оксидный нанокомпозит на основе системы* $\mathbf{SnO_2 - MoO_3}$ (а) *и сенсорный сигнал датчиков* (б) [59].

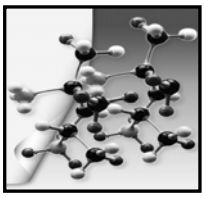
Управление селективностью датчиков осуществляется путём модифицирования сенсорной поверхности наночастицами оксида олова $\mathbf{SnO_2}$. Модифицирование не только меняет состав и размер нанокристаллитов

полупроводниковых оксидов, но открывает ряд дополнительных преимуществ: изменяет каталитическую способность поверхности, её реакционные возможности и активность компонентов в поверхностном слое.

Контрольные вопросы

1. Из каких частей состоит *композитный* материал?
2. Какие *схемы армирования* матрицы вы знаете?
3. Какие *подготовительные этапы* необходимы для производства изделий из композиционных материалов?
4. Как осуществляют *градацию дисперсности* порошков?
5. Какой материал называют *композитом с дисперсным упрочнением*?
6. Чем отличается материал *САП* от других композитов?
7. Что такое *волокнистое армирование*?
8. Какими *механическими свойствами* обладают композиты с волокнистыми наполнителями?
9. Как изготавливают *слоистые композиты* и где их *применяют*?
10. Чем *керамика* отличается от *композитов*?
11. Какое *явление* приводит к *разрушению* керамики и слоистых композитов?
12. Какими *способами* можно создать прочную и “вязкую” керамику?
13. Какие существуют *керамики с особыми физическими свойствами*?
14. Чем отличается *нанокомпозит* от других представителей своей группы материалов?
15. Как изготовить слоистый *полимер-керамический нанокомпозит*?
16. Какими *свойствами* обладает металлполимерный нанокомпозит?

© Masinto



Глава 4.
Полимеры: термо- и реактопластики, пено- и поропласты, смолы, клеи, КПЗ

Полимерами называют материалы, которые состоят из повторяющегося элементного звена, при нагревании переходят из твёрдого агрегатного состояния в вязкотекучее, а при охлаждении − вновь затвердевают [60]. Полимеры подразделяют на *термопластичные* (полиолефины, полиамиды, поливинилхлорид, фторопласты, полиуретаны) и *термореактивные* (фенолформальдегидные и эпоксидные смолы, полиорганосилоксаны). Термопласты имеют невысокую температуру перехода в вязкотекучее состояние, хорошо перерабатываются литьём под давлением, экструзией и прессованием. Термопластичные полимеры применяют в качестве изоляционных материалов (защитных покрытий для металлических конструкций; изоляции высокочастотных кабелей и проводов); для изготовления труб; литых и прессованных несиловых деталей; прозрачных оптических стёкол; химически стойких конструкционных материалов и т.д. Например, *полиэтилен* – это материал, состоящий из многократно повторяющегося звена $[\mathbf{-CH_2-}]_n$, который получают при полимеризации этилена. Он представляет собой относительно твёрдый и упругий материал, не имеющий запаха. Полиэтилен имеет белый цвет в толстом слое и прозрачен при изготовлении в виде плёнки. Свойства полиэтилена, в значительной мере, зависят от того, при каком давлении он изготавливался. Чем выше давление при производстве полиэтилена, тем выше его плотность, степень кристалличности, прочность, твёрдость и теплостойкость. Он легко обрабатывается различными методами, устойчив к ударным и вибрационным нагрузкам, агрессивным средам и радиационным воздействиям, легко сваривается при изготовлении изделий со сложной конфигурацией, обладает высокой морозостойкостью (до $\boldsymbol{-70\ ^{o}C}$). Полиэтилен разрушается в присутствии сильных окислителей (растворы азотной кислоты и перекиси водорода) и стареет под действием солнечного излучения. Для снижения негативных качеств полиэтиле-

на в него добавляют стабилизаторы (светостабилизаторы, антиоксиданты, антиозонаты и другие). Если в процессе синтеза или переработки полиэтилена ввести в него ***2...3%*** сажи и ***0,1%*** аминов, то процесс старения полиэтилена замедляется в ***30*** раз [30].

Термореактивные полимерные материалы используют при производстве композитов, лаков, эмалей и клеев. Например, фенолформальдегидные смолы являются продуктом поликонденсации фенолов с формальдегидом. Они обладают высокими атмосферо- и термостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами, химической стойкостью по отношению к действию большинства кислот (за исключением достаточно концентрированных серной, азотной и хромовой кислот), хорошо растворяются в фенолах, едких щелочах и органических растворителях. Эпоксидные смолы и кремнийорганические полимеры характеризуются высокой адгезией по отношению к металлам, поэтому они используются для создания матриц композиционных материалов как классического типа, так и нанокомпозитов. В табл. 4.1 показаны механические свойства отверждённых термореактивных полимеров.

Таблица 4.1.

Механические свойства термореактивных полимеров [30].

Тип смолы	Марка	Плотность, кг/м^3	Временное сопротивление $\sigma_в$, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, ГПа
Феноло-формальдегидная	Бакелит А	1200	42	2,0	2,10
	ВФТ	1200	50	3,4	2,45
	ФН	1250	51	1,6	3,26
Эпоксифенольная	ЭФ32-301	1200	37	1,5	2,78
Полиэфирная	ПН - 1	1100	42	5,0	2,1
Кремний-органическая	К - 9	1210	11	0,6	1,72
	К - 93	1210	21	1,0	2,16

Термореактивные полимеры используются при создании особого вида пластмасс – *волокнитов*. Волокниты являются композиционным материалом, который состоит из полимерной матрицы, армированной

волокнами. Они обладают ударной вязкостью до $10\ \ кДж/м^2$, имеют низкие текучесть и диэлектрические свойства, неустойчивы по отношению к тропическому климату и характеризуются анизотропией механических и физических свойств. В частности, механические свойства стекловолокнитов (наполнителем является стекловолокно диаметром $5...20\ мкм$, с пределом прочности $\sigma_B = 3900...4700\ МПа$ и модулем упругости при растяжении $110\ ГПа$) зависят от состава, количества и длины стекловолокна, физико-химических процессов, протекающих на границе волокно-матрица, метода получения композиционного материала (табл. 4.2).

Таблица 4.2.

Физические свойства стекловолокон [30].

Свойство	Тип волокна			
	E	C	A	S
Плотность, 10^3 кг/м^3	2,53	2,46	2,46	2,45
Временное сопротивление, МПа	3700	3100	3100	4300
Модуль упругости при 25°С, ГПа	77	74	74	88
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	10^{13}	–	10^8	–

E – бесщелочное алюмосиликатное стекло с хорошими диэлектрическими свойствами и теплостойкостью;
C – стекло с повышенной химической стойкостью;
A – известково-натриевое или щелочное стекло;
S – теплостойкое, высокопрочное стекло.

Из табл. 4.2 видно, что замена волокна из стекла **E** на волокно из стекла **S** в эпоксидной матрице позволяет увеличить прочность композита на $40\ \%$. Из стеклопластиков изготавливают корпусные детали, элементы щитков, обтекатели антенн и т.д. Для изделий, работающих в широком температурном диапазоне (от $-60\ ^oC$ до $+200\ ^oC$), применяют анилинофенолоформальдегидные смолы и бесщелочное алюмоборосиликатное стекловолокно. Для деталей, эксплуатируемых в температурном интервала от $+60\ ^oC$ до $+100\ ^oC$, применяют эпоксидные пластмассы, а при ра-

боте изделия в температурных условиях до ***+400°С*** – волокниты на кремнийорганической основе.

Слоистые полимерные композиты (текстолит, стекло- и асбестотекстолит, гетинакс, органогетинакс) содержат листовые наполнители (ткани, бумагу, шпон), которые пропитываются и скрепляются полимерным связующим. Они выпускаются в виде листов, труб и заготовок. Физические свойства некоторых слоистых композитов с полимерной матрицей и разными наполнителями продемонстрированы в табл. 4.3.

Таблица 4.3.

Физические свойства слоистых полимерных композитов [27].

Свойство	*Органогетинакс*		*Гетинакс*
	Бумага на основе полиамида, связующее – полиимид	Бумага на основе поливинилового спирта	Бумага целлюлозная, связующее – фенолформальдегидная смола
Плотность, 10^3 *кг/м* ^{3}	*1,30*	*1,20…1,25*	*1,25…1,40*
Временное сопротивление, *МПа*	*155*	*70*	*70…80*
Предел прочности при изгибе, *МПа*	*170*	*135*	*80…100*
Ударная вязкость, *кДж/м* ^{2}	*19*	*16*	*13*
Электрическая прочность, *кВ/мм*	*25…30*	–	*16*
Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 МГц	*2,8*	–	*6,0*
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц	*0,015*	–	*0,05…0,10*

Например, гетинакс является пластиком, который получают на основе модифицированных фенольных, аминоформальдегидных и карбамидных смол с разносортными бумажными наполнителями. По назначению различают электротехнический и декоративный гетинакс. Электротехнический гетинакс используют для изготовления электрических панелей (гетинакс фольгированный ***ГФ-1*** или ***ГФ-2*** с нормальной (например, ***ГФ-1Н***) или повышенной (***ГФ-1П***) прочностью), приборных щитков и т.д. Декоративный гетинакс стоек к физико-химическим воздействиям, может иметь любой цвет и рисунок. Он применяется для облицовки технической и бытовой мебели, салонов самолётов, кают кораблей и внутренней отделки железнодорожных пассажирских вагонов.

Среди полимерных газонаполненных композитов, которые состоят из твёрдой матрицы и газообразной фазы, выделяют две группы: *пено-* и *поропласты*. Пенопласты имеют ячеистую структуру, поры которой изолированы друг от друга полимерной основой. В поропластах ячейки соединены между собой каналами, поэтому газ или жидкость могут переходить из одной поры в другую и во внешнюю среду. Пенопласты получают из самовспенивающихся материалов (например, пенополиэфироуретан) или полимеров с введением в них *порофоров* (углекислый газ, азот, инертные газы и воздух), их объёмная плотность лежит в пределах $10...300\ кг/м^3$, а теплопроводность − $0{,}002...0{,}06\ Вт/(м \cdot К)$. Пенопласты на основе термопластичных смол обладают хорошей эластичностью и высокой технологичностью, но могут использоваться в небольшом температурном диапазоне (от $-60\ ^oC$ до $+60\ ^oC$). Нагрев пенопласта до температуры $100...110\ ^oC$ приводит к его расширению и заполнению всего объёма формы. Это свойство пенопласта используется для заполнения полостей между металлическими, угле- и стеклопластиковыми оболочками с целью звуко- и теплоизоляции, увеличения плавучести и других целей. Пенопласты на основе термореактивных смол могут эксплуатироваться при более высоких температурах, но они обладают повышенной хрупкостью. Пластифицирование термореактивных смол или их совмещение с каучуками (или термопластичными смолами) снижает хрупкость пенопласта. Пенопласт на основе фенолоформальдегидной или фенолокаучуковой смолы надёжно работает при температурах $120...150\ ^oC$, а на основе полисилоксановой смолы – до $300\ ^oC$.

По аналогии с пенопластами были созданы пластмассы (литьевые композиции), наполненные полыми микросферами с диаметром $20...70\ мкм$ и толщиной стенок $1{,}5...3\ \%$ от диаметра. Полые микросферы изготавливают из пластмассы, стекла, керамики или металла. Литьевые композиции устойчивы по отношению к маслам, нефтепродуктам, биологическим деструкторам и обладают хорошей адгезией к металлам и стеклопластикам. Пластмассы с полыми наполнителями применяют для создания плавучих средств передвижения, сэндвич-конструкций и теп-

лоизоляции. Поропласты с плотностью $25...500\ кг/м^3$ получают путём механического вспенивания сжатым газом или с помощью специальных пенообразователей пластической массы. При затвердевании удаляемый растворитель разрушает стенки ячеек с образованием каналов, соединяющих поры между собой. После прессования и отверждения растворимые вещества вымываются нагретой водой. Поропласты используют при изготовлении вибродемпфирующих и звукоизоляционных прокладок, фильтров, амортизаторов, мягких сидений и т.д.

Металлополимерные каркасные материалы содержат в качестве наполнителя металлические плоскости (сетки или листы конструкционной стали). Например, в судостроении применяют трёхслойные каркасные материалы, состоящие из двух металлических листов, пространство между которыми заполняется слоями из стеклоткани с пропиткой их термореактивным полимером (или клеями на многокомпонентной полимерной основе). В машиностроении используют металлополимерные самосмазывающиеся материалы с металлокерамическим каркасом и полимерными связующими с сухими смазками (графит, дисульфид молибдена, йодистый кадмий и т.д.). Металлополимерные каркасные материалы применяют для изготовления подшипников скольжения, поршневых колец, сепараторов подшипников качения и т.п. Самосмазывающиеся материалы работают до температуры $250\ ^oC$ и имеют коэффициент трения $0{,}05...0{,}12$ [30]. При изготовлении подшипников большого диаметра и вкладышей самосмазывающиеся металлополимерные материалы припекают к металлической ленте. Подшипники работают без смазки при температурах до $280\ ^oC$, давлении до $300\ МПа$ и имеют высокую износостойкость пар трения при низком коэффициенте трения, что позволяет достигать скоростей скольжения в диапазоне $5...10\ м/с$.

На полимерной основе также изготавливают *герметики* и *компаунды*. *Герметиками* называют материалы, которые применяют для уплотнения неподвижных соединений, эксплуатируемых в условиях воздействия низких и высоких температур, вакуума, разных агрессивных сред, или для изоляции от внешней среды внутренней части изделия.

Они применяются в машино-, автомобиле- и судостроении для уплотнения сварных швов кузовов, емкостей, защиты днищ и крыльев машины от коррозии, уплотнения болтовых и фланцевых соединений, герметизации электронных блоков, работающих в агрессивных средах, и т.д. Основой для герметиков служат синтетические каучуки, полимеры, битумы и другие вещества с довольно низкой эластичностью. Невысыхающие герметики (51-Г-3, УА-01, У-20А, УМС-50 и др.) используют для герметизации стыков любой конфигурации. Высыхающие герметики относятся к термопластичным материалам и являются растворами резиновых смесей в органических растворителях. Эти герметики применяют для поверхностной и (ограниченно) внутришовной герметизации. *Компаундами* называют электроизоляционные полимерные материалы, которые предназначены для заливки и пропитки токопроводящих схем и деталей с целью их изоляции и монолитизации.

Клеи представляют собой растворы, образующие при затвердевании соединения с хорошей адгезией, когезионной прочностью, достаточной эластичностью и долговечностью. В их состав входят синтетические полимеры или каучуки, которые являются *плёнкообразующими* веществами. Клеи применяются для получения неразъёмных соединений как однородных, так и различных по своей природе материалов. Например, термореактивные смоляные клеи обладают высокими прочностными свойствами, теплостойкостью и используются в качестве конструкционных клеев. Термопластичные смоляные клеи служат для склеивания неметаллических материалов и их приклеивания к металлам в изделиях несилового назначения. Получаемые соединения материалов герметичны, атмосферо- и коррозионностойки, позволяют склеивать тонкостенные изделия, технологичны и характеризуются низкой себестоимостью. Недостатками клеев являются склонность к старению под воздействием внешней среды, невысокая прочность клеевого соединения при неравномерном отрыве склееных поверхностей, низкая теплостойкость. В табл. 4.4 приведены основные свойства и области применения ряда клеев.

Лаками называют природные и синтетические растворы плёнко-

Таблица 4.4.

Основные свойства и области применения некоторых клеев [30].

Тип клея	Марка клея	Предел прочности при сдвиге, МПа	Термостойкость, °С	Склеиваемые материалы
Феноло-формальдегидный	В31-Ф9	13…15	45…100	Оргстекло между собой и с тканями, пористые материалы
Феноло-каучуковый	ВК3, ВК-13М, ВК-32-200, ВК-13	14…25	200 200 300	Металлы, стеклопластики
Феноло-поливинилацетатный	БФ-2, БФ-4 ВС-1ат ВС-350 БФР-2	17…19	80 200 300 кр. 350	Металлы, стеклопластики, древопластики и др. материалы
Феноло-кремний-органический	ВК-8 ВК-15 ВК-18 ВК-18М ВК-20	12…17	100 1200 кр. 200 900 кр. 700	Стали, титан, графит и др. металлы и неметаллические материалы
Эпоксидный	К-153, Л-4	10…30	60	Металлы, стеклопластики, неметаллические материалы

образующих веществ в органических растворителях. В состав лаков могут входить пластификаторы, стабилизаторы и другие функциональные добавки. После нанесения на поверхность и высыхания лаки образуют тонкие поверхностные плёнки. К лакокрасочным материалам относятся также *эмали*, которые представляют собой суспензии плёнкообразующего вещества с пигментами, наполнителями и т.д. Основными функциями лакокрасочных материалов являются: защита металлических поверхностей от коррозии; неметаллических изделий от увлажнения или гниения; придания изделию декоративного вида и специальных свойств, например, светоотражательных.

4.1. Архитектура и свойства полимеров

Полимеры являются высокомолекулярными соединениями, макромолекулы которых содержат большое число мономерных звеньев, сое-

динённых между собой валентными связями. В полимерах реализуется два типа связей: σ-связи и π-связи, которые могут образовывать двойные связи между соседними атомами в молекуле. Чередование одинарных и двойных связей приводит к образованию *сопряжённых систем* в полимерах [61, 62]. Электроны σ-орбиталей сосредоточены вдоль линии, соединяющей ядра соседних атомов, и являются локализованными. Электроны π-орбиталей не участвуют ни в каких связях, находятся в делокализованном состоянии по всем атомам и могут свободно перемещаться по мономеру. Благодаря подвижным электронам электрические возбуждения легко передаются из одной части молекулы в другую.

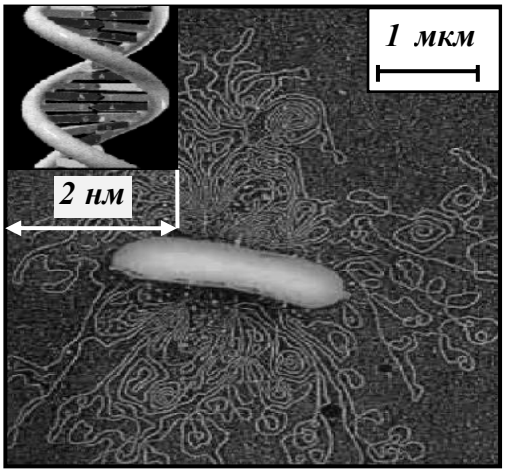
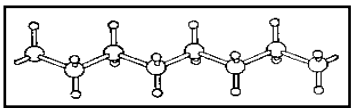


Рис. 4.1. *Макромолекула ДНК.*

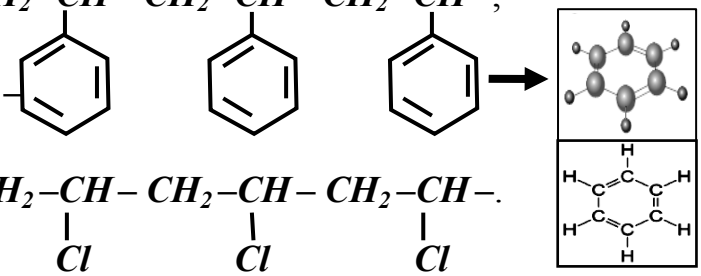
π-электроны ответственны за передачу физико-химических флуктуаций по всей длине больших макромолекул в биосистемах (например, ***ДНК*** (рис. 4.1)). Мономеры могут соединяться в длинные или разветвлённые цепи, а также в трёхмерные сетки (макромолекула ***ДНК*** образована $10^{9}...10^{10}$ мономерами, а синтетические − $10^{2}...10^{3}$ звеньями). Объединение в макромолекулу разнородных мономеров приводит к образованию *сополимеров*. Основное отличие цепной макромолекулы от обычной состоит в появлении за счёт большой длины (по сравнению с поперечным сечением) возможности изгибаться и заполнять доступное пространство. Среди органических полимеров выделяют *карбоцепные* (каучук, поливинилхлорид, полиэтилен, полиакрилонитрил и другие) и *гетероцепные* (полиэфиры, полиамиды и др.).

В основной цепи карбоцепных полимеров содержатся только одинарные ***C–C*** связи, а в состав боковых групп входят азот, кислород и другие гетероатомы. В качестве примера приведём структуры некоторых синтетических полимеров:

полиэтилен $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ⟶  ;

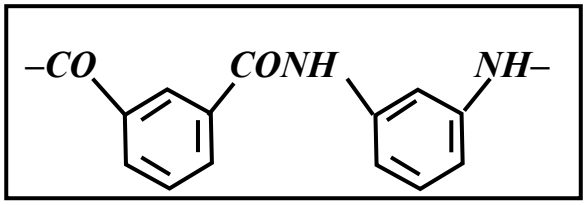
полистирол $-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-CH-$;

бензольные кольца (C_6H_6) –



поливинилхлорид $-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-$.

Основную цепь гетероцепных полимеров образуют различные химические элементы, например, поли-*м*-фениленизофталамид имеет повторяющееся звено вида:



.

По физико-химическим характеристикам полимеры разделяют на ***3*** группы:

1) существующие в аморфном состоянии, в виде высокоэластичного тела или расплава (пластмассы, волокна, каучуки);

2) образующие жёсткие цепи (целлюлоза, протеины);

3) входящие в состав полимерных композитов.

Форма, размер и внутреннее строение обособленных групп образуют *надмолекулярную структуру* полимера:

− аморфную (стеклообразную) со случайной упаковкой макромолекул;

− сложенные полимерные цепи (аналог двумерных кристаллов), образующие *ламели* (пластины);

− кристаллическую;

− микрообъёмную аморфно-кристаллическую.

Например, кристаллические полимеры состоят как из кристаллов с правильной огранкой и размером ***10...100 мкм***, так и несовершенных кристаллов (в частности, пентакристаллы) различных размеров. Полимеры с жёсткими цепями образуют волокна, а аморфные полимеры строятся из гибких цепей, свёрнутых в клубки, *глобулы* (рис. 4.2) или собранных в пачки. Например, размеры клубка и глобулы ***ДНК*** сопоставимы с длиной видимого света, поэтому они могут наблюдаться в оптический мик-

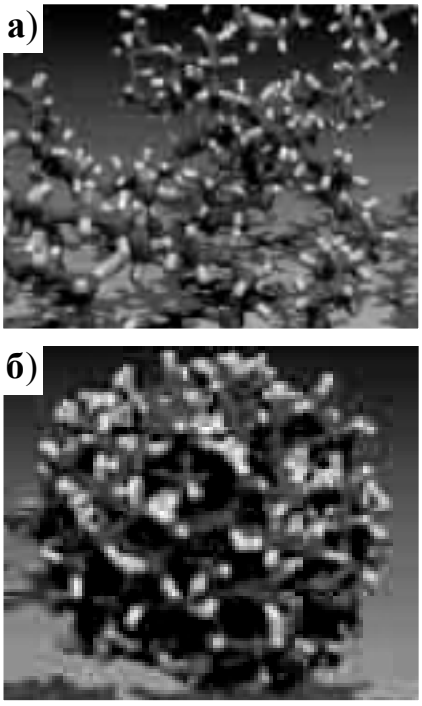


Рис. 4.2. *Полимерные клубок* (а) *и глобула* (б).

роскоп. Фазовый переход клубок-глобула происходит при достаточно слабом взаимодействии звеньев между собой.

Реальные полимеры имеют аморфно-кристаллическую структуру. Это связано с тем, что полимеры обладают малой *энтропией* (разупорядочивающий тепловой фактор), поэтому даже слабые взаимодействия (табл. 4.5) приводят к *самоорганизации* и упорядочению полимерных цепей. Полимерные макромолекулы редко смешиваются друг с другом, поэтому даже малое несоответствие в макромолекулах приводит к их расслоению ввиду малости энтропии смешения и слабости взаимодействий между макромолекулами. Так при образовании сополимеров не наблюдается мак-

Таблица 4.5.

Энергии характерных взаимодействий и связей.

Тип взаимодействия или связи	*Энергия взаимодействия или связи, ккал/моль*
Тепловая энергия при комнатной температуре	*0,6*
Ван-дер-Ваальсово взаимодействие	до *2*
Диполь-дипольные взаимодействия	*1…10*
Водородные связи	*5…10*
Координационные связи	*1…100*
Ковалентные связи	*100*

роскопического фазового расслоения несмешивающихся компонентов. *Микрофазное* расслоение сопровождается образованием стеклообразных и эластичных областей по типу композиционных материалов (рис. 4.3). На рис. 4.4 а, б, в показаны структуры расслоения в различных системах блок-сополимеров. Возникновение доменной, лабиринтной и слоистой структур характерно для систем с самоорганизующимися процессами [63, 64].

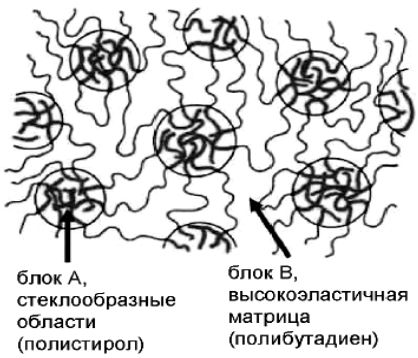


Рис. 4.3. *Модель микрофазного расслоения в системе полистирол-полибутадиен* (акад. РАН А.Р. Хохлов).

Полиморфизм (существование в нескольких надмолекулярных формах) полимеров связан с термодинамической неустойчивостью полимерных цепочек, малостью энтропии и слабостью взаимодействий между макромолекулами. Агрегация макромолекул приобретает надмолекулярную форму, которая не повторяется по всему объёму, не имеет дальнего порядка, но которой присуща некоторая симметрия в статистическом смысле. Наличие симметрии свидетельствует о многоямности функционала свободной энергии и возможности переходов между различными надмолекулярными формами с проявлением эффектов “памяти” (температурных, концентрационных и других гистерезисов). Отсюда следует, что полимеры могут существовать в различных агрегатных состояниях: твёрдом (аморфные, кристаллические, аморфно-кристаллические полимеры), вязкоэластичном (каучуки) и вязкотекучем (смолы, лаки, краски и т.д.). Полимеры не могут находиться в газообразном состоянии, так как температура их кипения превышает температуру разложения макромолекулы на составляющие мономеры. Разновидностями твёрдого состояния полимера являются аморфная (стеклообразная, хрупкая) структура и её противоположность – высокоэластичная форма (промежуточное состояние между стеклообразным и жид-

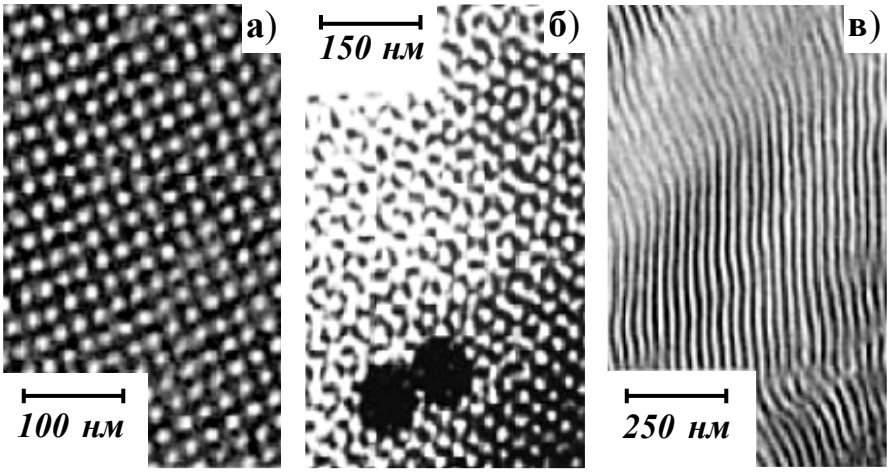


Рис. 4.4. *Микрофазные расслоения в растворах сополимеров*: *полистирол-полиизопрен-полистирол* (а); *полистирол-полиизопрен* (б); *полистирол-сополимер этилена и бутилена* (в).

ким). Полимеры обладают свойствами как твёрдых тел, так и жидких сред (сочетание прочности с пластичностью), а их растворы занимают промежуточное положение между кристаллами и вязкими жидкостями. Некоторые полимерные материалы обладают высокой анизотропией механических свойств, что проявляется в образовании волокон и плёнок. Склонность полимерных цепочек к самоорганизации, глобуляризации, выстраиванию в линии, заполнению доступного пространства и другие характеристики делают полимеры макроаналогом *нанообъектов*.

Полиморфные (*структурные*) переходы сопровождаются следующими макроскопическими особенностями:

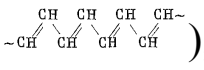
- резко изменяется удельный объём материала, что в изобарных условиях проявляется на зависимостях теплового расширения от температуры;
- фиксируется изменение энтальпии;
- ход температурной зависимости времени механической и диэлектрической релаксации отклоняется от классической *прямой Аррениуса* из-за непостоянства энтальпии;
- структурные переходы чувствительны к термической предыстории (температурный гистерезис).

Локальные изменения некоторых частей макромолекул проявляются в виде *релаксационных* феноменов: перемещение протяжённых участков полимерной цепи и колебания или вращения звеньев этих цепей. Эти явления не участвуют в формировании вышеописанных особенностей, но сопровождают структурные переходы.

Важными физико-химическими параметрами полимеров являются механические свойства (твёрдость, эластичность, прочность на растяжение, сжатие и изгиб, *влагопроницаемость*, *гигроскопичность* (способность впитывать влагу), *смачиваемость* и устойчивость по отношению к действию внешней среды (*старение*). По отношению к воде все вещества делятся на *гидрофобные* (не растворяются в воде) и *гидрофильные* (растворяются в воде). Гидрофобными веществами, как правило, являются соединения, которые не обладают собственным диполь-

ным моментом (*неполярные* соединения), а большинство *полярных* соединений склонны к растворению в воде. Следует отметить, что многие биологические полимеры содержат как гидрофобные, так и гидрофильные звенья. Кроме того, органические полимеры имеют *магнитную проницаемость*, характерную для парамагнитных веществ. В области комнатных температур электрические свойства полимеров изменяются незначительно (температурный коэффициент сопротивления находится в интервале $1...3\ \%/^{o}C$).

4.2. Электропроводные макромолекулы

В 2000 г. Нобелевская премия по химии была присуждена физику *А. Хигеру* (США), химикам *А. Макдиармиду* (США) и *Х. Ширакава* (Япония) “за открытие и развитие электропроводящих полимеров”. Это открытие опровергло общепринятое мнение о том, что полимеры могут быть только изоляторами. Лауреаты Нобелевской премии показали, что полимеры с чередующимися двойными, тройными и одинарными связями (*сопряжённые* полимеры) обладают проводимостью близкой к проводимости металлов. В 1974 г. *Х. Ширакава* получил плёнки полиацителена (), которые имели металлический блеск, но не проводили электрический ток. В 1977 г. один из студентов *А. Хигера* заметил, что проводимость полиацителена возрастает на $7...9$ порядков при его окислении в парах йода (хлора или бора), т.е. при легировании полимера атомами галогенов. Дальнейшие исследования показали, что электрическая проводимость осуществляется не внедрёнными между полимерными цепями ионами галогенов, а *солитонами* (уединёнными волнами) и *поляронами*, возникающими в результате образования зарядов, поставляемых легирующей добавкой. Характерными особенностями *солитонов* и *биполяронов* являются отсутствие спина и значительно меньшая скорость перемещения, чем у электронов и дырок. Объёмная проводимость полимеров ограничивается возможностью перепрыгивания заряженных частиц с одной полимерной цепи на другую, но при достаточно близком расположении цепей (*вытянутый полиацителен*) ве-

роятность реализации этого процесса довольно высока. В последнем случае проводимость макромолекулярного материала достигает электронной проводимости меди при температуре $300\ K$.

В настоящее время легированные полимеры применяют при создании антистатических покрытий, электромагнитных экранов, лёгких аккумуляторных батарей, полимерных светодиодов. Нелегированные полимеры обладают полупроводниковыми свойствами, и инжекция зарядов в них производится с помощью электродов. Эти полимеры были использованы при создании гибкого полевого транзистора, но вследствие малой подвижности носителей заряда ($0{,}01...0{,}5\ см^2/(В \cdot с)$) его рабочая частота не превышает $100\ кГц$. В будущем полимерные интегральные схемы смогут в некоторых случаях заменить кремниевые микросхемы.

Помимо неорганических полимеров были исследованы отдельные биологические и органические макромолекулы. В частности, было установлено, что многие биологические процессы сопровождаются перемещением π-электронов на очень большие расстояния вдоль опрелённым образом упакованных молекул. Эти исследования привели к открытию в пятидесятых годах XX века органических полупроводников с шириной запрещённой зоны $E_g = 0{,}7...1{,}0\ эВ$ (её величина почти в два раза меньше ширины запрещённой зоны фуллеритов и сопротивлением при комнатной температуре порядка $10^9\ Ом \cdot см$. Создание и исследования органических проводников открывают перспективы создания аналогов человеческих сенсоров: носа (“электронный нос”), который детектирует несколько ароматических молекул, глаза (“искуственный глаз”), способного улавливать свет от зажжённой спички на расстоянии $3\ км$, других органов регистрации изменений в окружающей среде. Кроме того, актуальна задача создания искуственного интеллекта, призванного ускорить эволюцию *социума* (населения Земли). Биологические системы обладают большим объёмом памяти при малых размерах хранилища информации:

- молекула ***ДНК*** хранит $10^{21}\ бит/см^3$ ($10^{14}\ бит/см^2$) при размере мо-

лекулярного фрагмента 10^{-7} *см*;

- голографическая среда – $10^{10}...10^{12}$ *бит/см*^{2} (ограничительный размер связан с длиной волны и составляет 10^{-4} *см*);
- интегральная схема – $10^{6}...10^{7}$ *бит/см*^{2} (размер фрагмента интегральной схемы 10^{-4} *см*);
- стандартный лист бумаги – 100 *бит/см*^{2}.

Синтез и исследования органических проводящих макромолекул, которые способны изменять своё состояние под влиянием внешних изменений (освещённости, температуры, давления и т.д.), открыли новое направление в электронике – молекулярную электронику с характерными размерами, лежащими в нанодиапазоне. Для подвода и считывания информации в молекулярных схемах могут использоваться электропроводные полимеры (молекулярные цепи) и углеродные нанотрубки. Молекулярные устройства обладают целым рядом преимуществ по сравнению с микросхемами:

– наноскопический размер активного элемента;

– детерминированное расположение звеньев в цепи;

– возможность точечного легирования с целенаправленным изменением свойств проводящего полимера;

– использование самосборки и самоорганизации при конструировании молекулярных схем с фрактальной структурой;

– очень высокая чувствительность органических макромолекул, способных проводить электрический ток, к внешним изменениям;

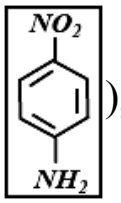
– минимальные затраты на производство;

– малое потребление энергии молекулярным прибором;

– высокое быстродействие (теоретически до 10^{-15} *с*) при малом размере (до 10^{-7} *см*);

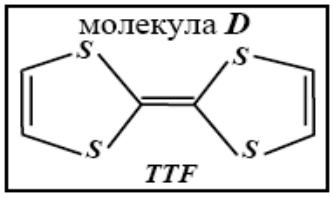
– практическая реализация многозначной логики, что повысит эффективность обработки информационных потоков.

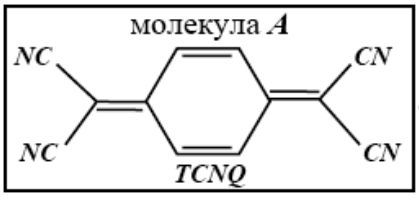
Например, легирование бензольного кольца ($\mathbf{C_6H_6}$) донорным ($\mathbf{NH_2}$) и акцепторным ($\mathbf{NO_2}$) заместителями приводит к образованию молекулы нитроанилина (нитробензол: бензол+$\mathbf{NO_2}$; анилин: бензол+$\mathbf{NH_2}$

⇨ 

), которая может использоваться в качестве молекулярного выпрямителя. Отметим, что в молекуле анилина электроны добавляются в π-электронную систему бензола, а в молекуле нитробензола – оттягиваются к группе $\mathbf{NO_2}$. В результате самосборки происходит перераспределение электронов от донорной группы к акцепторной. Молекулы, в которых происходит перенос электронов, обладают большой поляризуемостью, высокой нелинейной оптической восприимчивостью и, следовательно, могут использоваться не только в электронных, но и оптических устройствах.

Пример нитроанилина показывает возможность создания органических электропроводных полимеров из комбинации молекул двух типов: доноров ***D*** (легко окисляются) и акцепторов ***A*** (легко восстанавливаются). Соединение молекул ***D*** и ***A*** приводит к передаче электронов от молекулы ***D*** к молекуле ***A***, в результате чего возникают свободные электроны. Донорные и акцепторные молекулы удерживаются электростатическими силами притяжения и образуют псевдометаллический полимер. Вещества, которые состоят из донорно-акцепторных макромолекул, называются *комплексами с переносом заряда* (сокращённо ***КПЗ***). Среди известных ***КПЗ*** наиболее изученным является комплекс тетратиафульвален (***TTF***, молекула ***D***)-тетрацианхино-диметан (***TCNQ***, молекула ***A***):





.

В этой системе на каждые 100 молекул в столбике ***TCNQ*** приходится 60 делокализованных электронов. При высоких температурах комплекс ведёт себя как органический металл (например, при температуре $T = 300\ K$ проводимость комплекса составляет $\sigma = 500\ (Ом \cdot см)^{-1}$), причём его проводимость значительно возрастает при снижении температуры.

Ниже температуры $T = 54\ K$ происходит структурное превращение, в результате которого комплекс ***TTF-TCNQ*** приобретает полупроводниковые свойства. Проводимость органических полимеров изменяется от $10^{-8}\ (Ом \cdot см)^{-1}$ (проводимость силикатного стекла), до $10^{8}\ (Ом \cdot см)^{-1}$ (проводимость металлов). Полимеры с низкой проводимостью применяют для создания защитных покрытий от различных электромагнитных излучений в микроволновом диапазоне (например, антирадарные покрытия в авиации). Квазиметаллические полимеры используют при разработке схем молекулярной электроники и поиске сверхпроводящих полимеров.

4.3. Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы известны с 1888 г., но их практическое применение в дисплеях часов и калькуляторов началось только в 1960 г. В 1990 г. *Де Жен* был удостоен Нобелевской премии за теорию молекулярных кристаллов. *Жидким кристаллом* называется мезофаза между твёрдым и изотропным жидким состояниями, которая сохраняет их основные свойства: имеет определённый порядок в расположении молекул и обладает текучестью. Мезофаза может оказаться стабильной в достаточно широком температурном интервале. Она образуется стержневыми (*смектики*, *нематики* и *холестерики*) или сферическими молекулами (*дискотики*). На рис. 4.5 показаны примеры стержневой и сферической молекул, совокупность которых приводит к образованию жидких кристаллов (рис. 4.6). Из рис. 4.6 видно, что смектики относятся к слоистым кристаллам, в которых определённый порядок сохраняется как внутри, так и между слоями, при этом слои могут свободно перемещаться относительно друг друга. Нематики имеют преимущественное направление (*директор*) длинных осей молекул, в них нет слоёв, они характеризуются бóльшей текучестью. Холестерики отличаются от иных жидких кристаллов наличием оптической оси, вокруг которой вращается директор. От холестериков отражаются световые волны с длиной волны

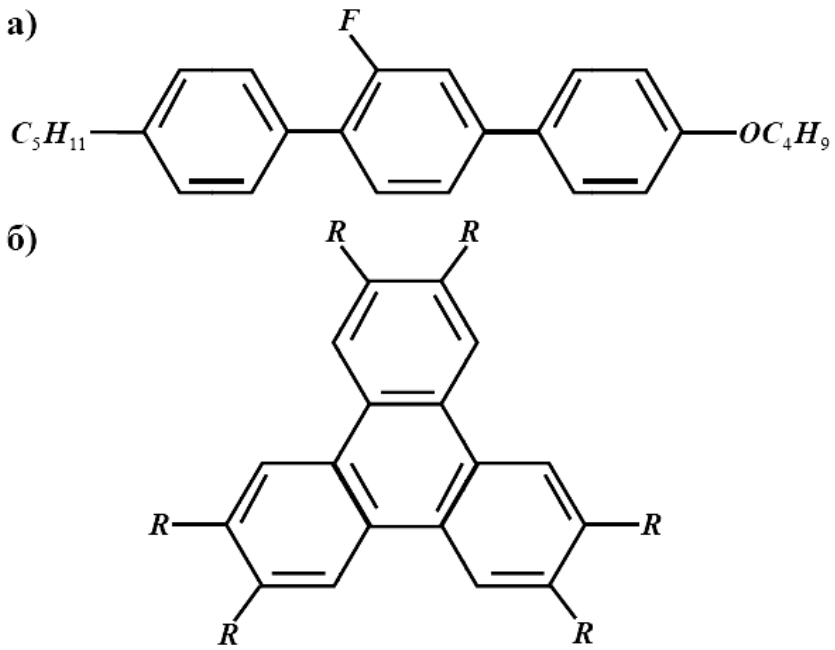


Рис. 4.5. *Вид стержневой* (а) *и сферической* (б) *молекул.*

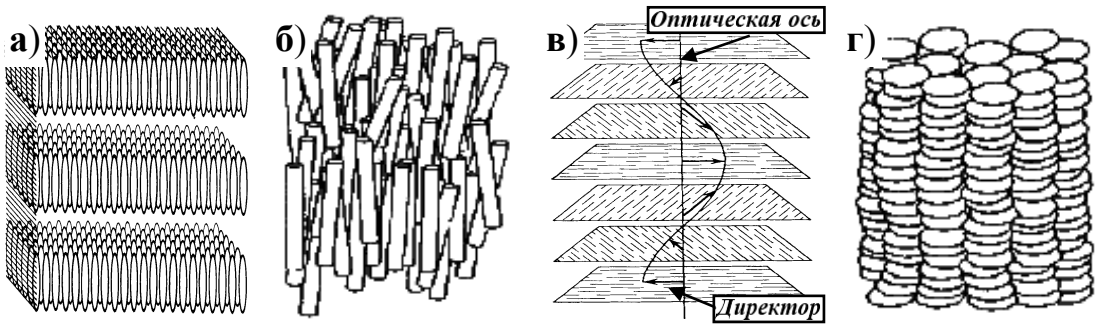


Рис. 4.6. *Жидкие кристаллы*: *смектики* (а), *нематики* (б), *холестерики* (в) *и дискотики* (г).

$$\lambda = n \cdot l, \tag{4.1}$$

где n − коэффициент преломления среды, l − шаг винта, т.е. расстояние, на котором директор совершает полный поворот на угол 360°. Важным свойством холестериков является зависимость шага винта от температуры, что позволяет использовать их для создания термометров, термических карт различных объектов, чернил с изменяющимся цветом и т.д. Дискотики образуют колонны и могут быть отнесены к смектикам.

Основное применение жидких кристаллов (нематиков) связано с производством электронно-оптических приборов (дисплеев, рис. 4.7).

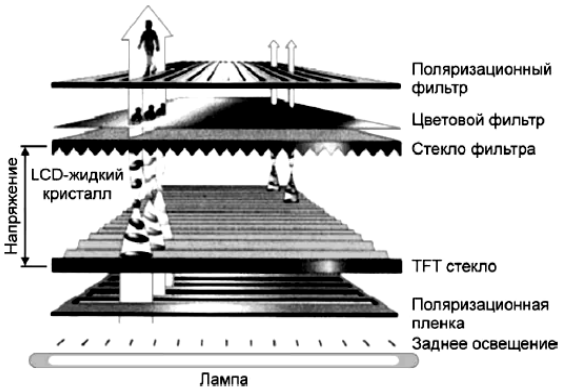


Рис. 4.7. *Устройство жидко-кристаллического дисплея.*

Нематик должен обладать следующими свойствами:

1) *поверхностным упорядочением*. Электронно-оптический дисплей – это стеклянная кювета с толщиной менее ***20 мкм*** , которая заполнена жидким кристаллом. Специальной обработкой поверхностей кюветы (например, нанесением тонкого слоя твёрдого полимера на поверхности кюветы с последующим его “натиранием” в заданном направлении) мо-жно добиться расположения молекул нематика либо перпендикулярно, либо параллельно указанным поверхностям;

2) *диэлектрической анизотропией* (управление электрическим полем переориентациями директора). Диэлектрическую анизотропию нематика определяют по разности диэлектрических проницаемостей при расположении директора параллельно ($\varepsilon_{\parallel}$) и перпендикулярно ($\varepsilon_{\perp}$) к направлению электрического поля:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} . \qquad (4.2)$$

При $\Delta\varepsilon > 0$ нематик выстраивается параллельно электрическому полю.

3) *оптической анизотропией* (вращение плоскости поляризации света). Оптическая анизотропия определяется анизотропией коэффициента преломления или двулучепреломлением. Количественной мерой оптической анизотропии является величина:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} . \qquad (4.3)$$

Для рабочего дисплея эта величина должна быть больше $\boldsymbol{0,2}$.

4) *ориентационной эластичностью* (способность молекул совершать повороты на произвольные углы). Это свойство обеспечивает поворот молекул при включении электрического поля и их возврат в исходное положение после выключения поля. Оно задаётся эластичными константами наклона, закручивания и изгиба.

Для вращения плоскости поляризации света поверхности кюветы

“натирают” во взаимно перпендикулярных направлениях, поэтому директор нематика поворачивается от одной поверхности к другой плоскости на угол 90°. Контраст ячейки изображения достигается с помощью скрещенных поляроидов, при этом она выглядит светлой. В электрическом поле директор молекул жидкого кристалла занимает положение, параллельное полю, в результате чего свет не проходит через скрещенные поляроиды, и ячейка остаётся тёмной. Напряжение, необходимое для поворота директора, определяется диэлектрической анизотропией и ориентационной эластичностью, по величине оно составляет $2...5\ В$. Для управления ячейками используют переменное напряжение, так как постоянный ток приводит к накоплению заряда на электродах и выходу дисплея из строя. Время возврата жидкого кристалла в исходное состояние после выключения электрического поля составляет $30...50\ мс$, что на несколько порядков превышает время, необходимое для устойчивой работы телевизионных экранов. Для подсветки дисплеев используют лампу (рис. 4.7) или отражённый свет (дисплей часов). Информация на дисплее отображается с помощью электродов (рис. 4.8), наносимых в виде точек или сегментов. Они помещаются в прозрачный пластик и могут иметь разную форму. Минимальный размер точечного электрода в цветном дисплее в настоящее время достиг величины $0{,}3\ мкм$, что позволило отображать в цвете даже сложные изображения.

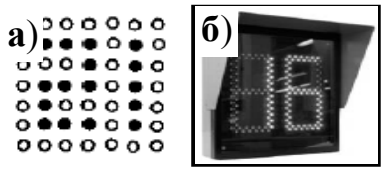


Рис. 4.8. *Точечные* (а) *и сегментные* (б) *электроды.*

Существенным недостатком этих жидкокристаллических дисплеев является то, что они не могут обеспечить быструю смену информации на экране. Изображение на экране формируется построчно путём последовательного подвода напряжения на каждую из ячеек, оно не отображается плавно и осциллирует, движущиеся предметы отображаются неправильно. Для устранения указанных недостатков были разработаны экраны с активной матрицей. В активной матрице применяют усилительные элементы для каждой ячейки экрана, что позволяет скомпенси-

ровать ёмкости ячеек и существенно увеличить скорость изменения их прозрачности. К каждому электроду была добавлена запоминающая схема, способная хранить информацию в двоичном коде и обеспечивающая сохранность изображения на экране до поступления следующего сигнала. Запоминающие транзисторы изготавливают из прозрачных полимеров (***TFT***-плёнки с толщиной $0{,}01...0{,}1$ *мкм*), которые наносятся на заднюю стенку кюветы (рис. 4.7).

Технология создания ***TFT***-плёнок испытывает трудности с достижением приемлемого процента выхода годных изделий из-за огромного числа транзисторов, располагаемых на ограниченной площади. Например, в мониторе, способном отображать изображение с разрешением 800×600 пикселей в режиме ***SVGA*** с тремя цветами, применяется ***TFT***-плёнка, на которой расположено 1440000 запоминающих транзисторов. Пиксель представляет собой интегрированные в стеклянной пластине друг за другом три цветных фильтра (красный, зелёный и синий), т.е. является комбинацией трёх цветных ячеек. Размер пикселя лежит в пределах $0{,}28...0{,}3$ *мм* для мониторов с различной диагональю. В настоящее время разработаны мониторы с полимерными пикселями, а также дисплеи, которые используют сегнетоэлектрические смектики.

4.4. Ионная имплантация полимеров

Одним из способов изменения структуры и состава полимерных материалов является *ионная имплантация* [65, 66]. Она представляет собой взаимодействие высокоэнергетических пучков ионов с поверхностным слоев полимера, в результате которого протекают сложные физико-химические реакции: радиационные повреждения поверхности, пиролитические процессы трансформации полимерного материала и другие. Энергия имплантируемых ионов выделяется вдоль трека их движения в полимере за время $10^{-15}...10^{-14}$ *с*. Процесс торможения сопровождается разрывом большого числа химических связей, образованием летучих соединений, изменением механических и других характеристик

материала. Он происходит по двум различным механизмам − *электронному* и *ядерному* торможению.

Реализация того или иного механизма зависит от потенциала ускоряющего поля, массы и заряда ионов, порядкового номера атомов вещества и структуры облучаемого полимера. Для *низкоэнергетичных* пучков доминирующим является *ядерное* торможение, которое сопровождается образованием фононов и радиационных дефектов. При столкновении ионов с *равными по массе* атомами полимера происходит передача энергии и импульса от иона к атому за время $10^{-17}...10^{-16}$ *с*. Атом выбивается из полимерной цепочки и в течение $10^{-8}...10^{-7}$ *с* перемещается по полимеру до полной диссипации приобретённой энергии. Перемещение атома приводит к возникновению каскада столкновений в области с размерами порядка *10 нм*. Область располагается в окрестности конечной точки свободного пробега иона в полимере и характеризуется высокой плотностью необратимых нарушений (фрагментация полимерных цепочек в силу их расщепления, возникновение низкомолекулярных радикалов и т.д.) изначальной структуры материала. По истечении времени порядка *0,1 нс* после прохождения иона дефекты либо рекомбинируют, либо релаксируют с локализацией вдоль трека перемещения иона. В результате ядерных столкновений и каскадных явлений может возникнуть десорбция или распыление атомов и фрагментов полимерных цепочек с поверхности полимера. Эти феномены наблюдаются при использовании тяжёлых ионов и высоких доз (более 10^{17} *см*$^{-2}$) имплантации полимеров.

При облучении полимеров высокоэнергетичными пучками ионов преобладает *электронное* торможение, при котором энергия ионов передаётся электронам атомов мишени. Возбуждение электронов атомов мишени приводит к ионизации атомов, разрыву слабых химических связей и образованию *латентных* треков (области с высокой плотностью структурных дефектов и меньшей плотностью материала по сравнению с необлучённым полимером) с радиусом каналов порядка нескольких нанометров. Длина распространения возмущения, вносимого ионами,

зависит от наличия делокализованных π-электронов, молекулярной структуры полимера и других факторов.

Возбуждение электронной подсистемы сопровождается возникновением *пенамбр* (электронных каскадов) с характерными размерами порядка нескольких десятков-сотен нанометров. Плотность энергии в *пенамбре* на несколько порядков ниже, чем в канале ионного трека, т.е. в ней протекают только радиационные процессы, а *термическими процессами* можно пренебречь. При достижении пороговой дозы ионного облучения поверхность полимера заполняется треками, и последующая имплантация осуществляется в модифицированный полимер. В этой связи выделяют ***2*** режима имплантации: отсутствие взаимодействия между треками и перекрытие треков. В режиме одиночных треков возникают низшие непредельные соединения (радиационные дефекты) и углеродные кластеры с низким уровнем конденсации (углеродные “островки”). При многотрековом режиме облучения наблюдается интенсивный рост углеродных “островков”, их перекрытие и образование графитового проводящего слоя в полимере-диэлектрике.

Процессы, протекающие при ионной имплантации полимеров, приводят к следующим явлениям: термической деструкции макромолекул (фракционированию полимерных цепочек); дегазированию (например, дегидрированию); конденсации вновь образованных полициклических молекул; циклизации и ароматизации радикалов; карбонизации имплантированного слоя и т.д. Ионное облучение поверхности полимера приводит к локальному разогреву материала вдоль ионного трека, что обеспечивает локальную пиролитическую деградацию полимера в каскадных треках. Например, при ядерном торможении ионов происходит возбуждение колебаний решётки. Возрастание локальной энергии решётки соответствует *увеличению температуры* данной области, а диссипация энергии – *теплопереносу*. Если энергия налетающих ионов лежит в интервале $\boldsymbol{100\ кэВ \ldots 1\ МэВ}$, то локальная температура достигает величины порядка $\boldsymbol{10^4\ K}$, а её снижение до температуры полимера происходит за время $\boldsymbol{10^{-10} \ldots 10^{-9}\ c}$. Термические процессы сопровождаются из-

менением химических связей: разрезанием макромолекул (*фракционирование*) и образованием свободных радикалов с возникновением новых связей между ними (*сшивка* и *разветвление*). В основном, разрыв химических связей осуществляется при ядерном торможении, а их возбуждение – при электронном взаимодействии.

При электронном торможении разрыв химических связей в макромолекулах может наблюдаться в окрестности точки зарождения латентного трека, когда электроны обладают достаточно высокой энергией. При этом в отличие от ядерного торможения (разрушения связей носят массовый характер) происходит селективная и направленная деструкция мостиковых связей и трансформирование функциональных групп. Повышение локальной температуры вызывает также вторичную дегазацию полимера с удалением легколетучих соединений (например, газов $\mathbf{C_2H_2}$, $\mathbf{H_2}$, $\mathbf{CO}$, $\mathbf{CO_2}$ из полиамида). Степень дегазации существенно зависит от величины радиационной дозы, глубины проникновения ионов и соотношения энергий при электронном и ядерном торможениях.

Карбонизация (обогащение углеродом) происходит с образованием кластерных островков, размеры которых возрастают по мере увеличения дозы облучения. При достижении радиационной дозой пороговой величины островки перекрываются и возникают углеродные агломераты, которые при более высоких дозах формируют сплошной модифицированный слой. Таким образом, карбонизация имеет несколько стадий:

− образование кластерных зародышей;

− рост зародышей с включением гетероатомов в графитовые решётки;

− агрегация кластеров за счёт образования сопряжённых связей между кластерами;

− окисление имплантированного слоя полимера при разгерметизации и последующем хранении.

Кислород проникает в полимер через ионные треки, поэтому процесс окисления имплантированных полимеров является побочным явле-

нием, которое протекает самопроизвольно, не поддаётся регулированию и оказывает существенное влияние на свойства получаемого материала.

Под действием ионного потока происходит изменение свойств приповерхностного слоя полимерного материала, прежде всего, микротвёрдости. Это связано с армированием имплантированного слоя углеродными кластерами или графитовым слоем. По величине твёрдость композитного слоя сравнима с твёрдостью алмазной плёнки и составляет 22 ***ГПа***. Она определяется сопряжёнными связями кластеров в агрегатах и достигает максимального значения при средних дозах облучения, когда происходит электронное (образуются протяжённые углеродные кластеры) и ядерное (возникают случайные сшивки радикалов) торможения. Бóльшая твёрдость композитного слоя достигается при облучении полимерной мишени разносортными ионами. Увеличение твёрдости приповерхностного слоя полимера приводит к повышению стойкости материала к механическому истиранию. Отметим, что с увеличением радиационной дозы возрастает не только твёрдость слоя, но и его хрупкость. Кроме того, снижение износостойкости связано с абразивным действием углеродных кластеров, возникающих на поверхности материала при разрушении имплантированного слоя.

Изменение адсорбционных и химических свойств приповерхностного нанокомпозитного слоя связано как с образованием микропор, так и наличием ненасыщенных химических связей. Микропоры способствуют проникновению химических элементов в имплантированный слой, а возникающие при имплантации радикалы увеличивают адгезионную способность поверхности полимера. Модифицирование химических связей проявляется также в изменении окраски поверхности полимерного материала от бледно-жёлтого до тёмно-коричневого цвета. При дозе облучения более $5 \cdot 10^{14}$ ***см***$^{-2}$ поверхность мишени приобретает металлический блеск. При низких дозах облучения (менее $5 \cdot 10^{13}$ ***см***$^{-2}$) в спектре поглощения полимеров, облучённых ионами, наблюдается тонкая структура в ультрафиолетовом диапазоне ($220 \ldots 300$ ***нм***). Её появление обусловлено оптическим поглощением диеновыми и триеновыми

структурами, а также, возможно, углеродными кластерами. Наблюдаемый в эксперименте сдвиг края поглощения в длинноволновую область при высоких степенях радиационных повреждений отображает квантово-размерный эффект, который обусловлен возрастанием длины сопряжения по мере увеличения размера π-электронных углеродных кластеров.

Одной из отличительных черт полимеров является их высокое удельное сопротивление ($10^{12}...10^{18}$ **Ом · см**, табл. 4.6), которое позволяет считать полимерные материалы диэлектриками.

Таблица 4.6.

Удельные электрические сопротивления некоторых полимеров.

Полимер	***Сопротивление***	
	Объёмное $r_{об}$, Ом·м	**Поверхностное** $r_{пов}$, Ом
Полиамид	$10^{11}...10^{13}$	$10^{12}...10^{13}$
Поливинилхлорид	$10^{10}...10^{14}$	$10^{13}...10^{14}$
Полиэтилентерефталат	$10^{13}...10^{14}$	$10^{14}...10^{15}$
Поликарбонат	$10^{14}...10^{15}$	$10^{14}...10^{16}$
Полиэтилен, полипропилен	$10^{14}...10^{15}$	$10^{15}...10^{16}$
Полистирол	$10^{14}...10^{16}$	$10^{16}...10^{17}$
Политетрафторэтилен	$10^{15}...10^{17}$	$10^{16}...10^{17}$
Полифениленоксид	$10^{15}...10^{17}$	$10^{16}...10^{17}$
Фенопласты	$10^{7}...10^{11}$	$10^{10}...10^{14}$

Отсутствие электрической проводимости объясняется высокой степенью локализации электронов на макромолекулах, вследствие чего электроны малоподвижны. Карбонизация приповерхностного слоя, возникающая при ионном облучении полимерной мишени, порождает углеродные кластеры со свободным π-электроном. Этот эффект при реализации определённых условий позволяет электрону свободно перемещаться в пределах имплантированного слоя, что понижает удельное слоевое сопротивление материала до $0,1...1$ **Ом · см**. Величина проводимости графитизированного слоя зависит как от условий имплантации

(энергии иона, величины ионного тока), так и строения мишени (толщины и температуры полимера). Кроме того, проводимость возрастает при доминировании электронного торможения, ответственного за селективный разрыв химических связей, благоприятствующий образованию систем сопряжения (по типу кластер-кластер). Следовательно, появление проводящей фазы носит пороговый (возникновение сопряжённых связей между углеродными кластерами), а переход “*диэлектрик-проводник*” – перколяционный характер.

При образовании ионных треков и пенамбр происходит накопление электрических зарядов в каналах распространения ионов. Нейтрализация зарядов осуществляется перемещением ионов и электронов за малый промежуток времени с выделением большого количества энергии. Огромная скорость диссипации энергии вызывает “растрескивание” каналов, при этом образуется большое количество дефектов и микропор. Они способствуют возникновению проводимости в имплатированном слое. К дефектам относятся:

− оборванные связи (свободные радикалы);

− междоузельные атомы и вакансии в кристаллических областях полимера;

− углеродные кластеры;

− сеть сопряжённых химических связей между кластерами и в графитизированном слое.

Проводимость может осуществляться как по перколяционному механизму (прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка), так и в результате образования электронного газа в имплантированном слое (носителями заряда являются солитоны, поляроны, биполяроны и, возможно, экситоны). Прыжковый механизм проводимости реализуется при низких дозах облучения, когда образуются углеродные островки, однако переход с островка на островок затруднён в силу слабого перекрытия волновых функций электронов. При дозах, которые соответствуют частичному “слиянию” кластеров, появляется возможность формирования ***1D***-мерного электронного газа в имплантированном слое. Если доза облучения достаточна для образования электропроводного графи-

тизированного слоя с единой π-электронной подсистемой, то может возникнуть ***2D***-мерный электронный газ. Аналогичная многовариантность зарядового транспорта наблюдается и в проводящих полимерах с системой сопряжённых связей (рис. 4.9).

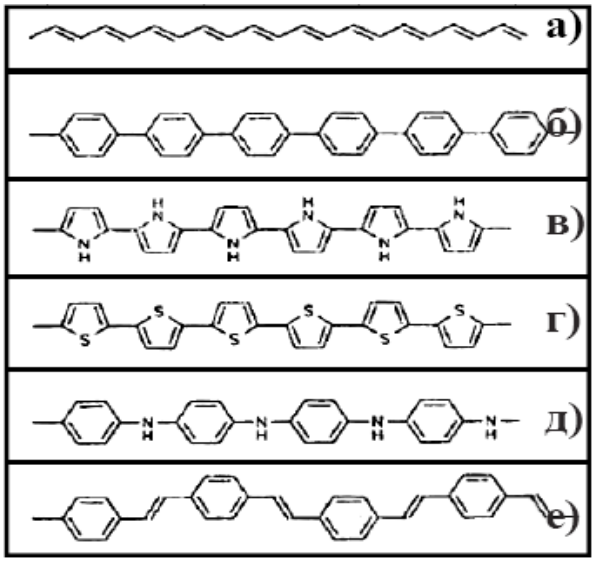


Рис. 4.9. *Структуры сопряжённых полимеров: полиацетилен* (а), *полифенилен* (б), *полипиррол* (в), *политиофен* (г), *полианилин* (д), *полифениленвинилен* (е).

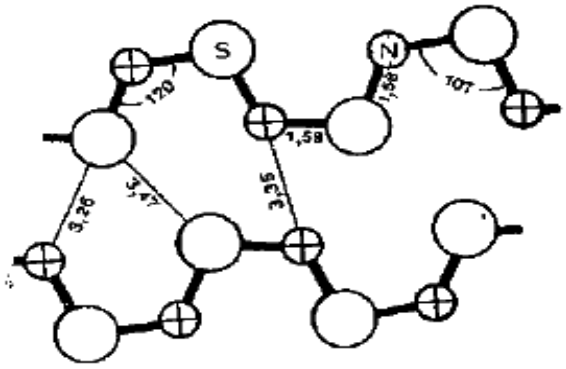


Рис. 4.10. *Плоский вид полинитрида серы.*

В заключение отметим, что единственным электропроводным *нелегированным* полимером является полинитрид серы $(-\mathbf{SN}-)_n$, плоский вид которого показан на рис. 4.10. Полимеры с полупроводниковым и металлическим типами проводимости находят широкое применение в электронике: светодиоды (полимер ***OLED***), фотодиоды (полимерная матрица, которая армирована фуллереном $\mathbf{C}_{60}$), электрические батарейки (полипиррол, полианилин), полевой транзистор (плёнка полиацетилена) и т.д.

4.5. Биологические наноструктуры

Основная часть биологических макромолекул и вирусы имеют характерные размеры наноуровня (рис. 4.11), а уже бактерии занимают промежуточное положение (*мезоуровень*) между биомолекулами и живыми организмами [67]. Например, белки строятся из ***20*** аминокислот, которые прочно соединяются между собой пептидными химическими

связями. В результате возникают длинные полипептидные цепи, содержащие несколько сотен или тысяч аминокислотных мономеров. Полипептидная цепь сворачивается определённым образом в наночастицу с типичным диаметром $4 \ldots 50$ *нм* , которая и называется *белком*.

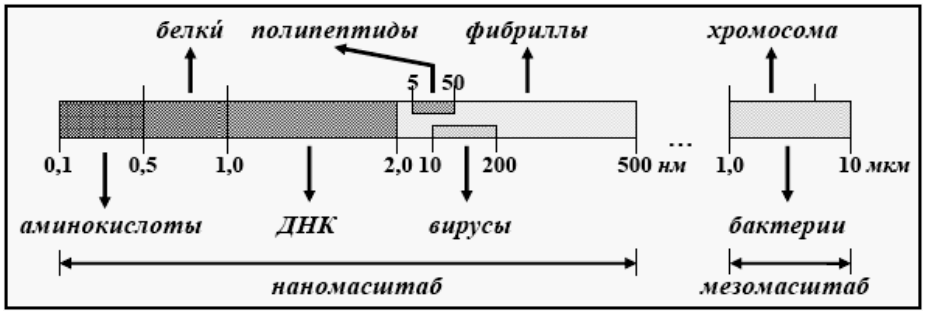
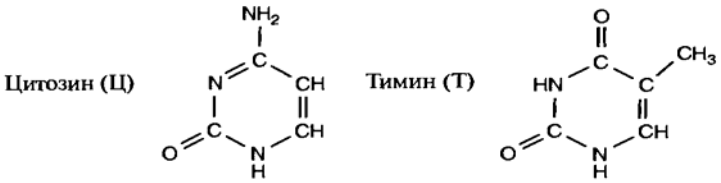
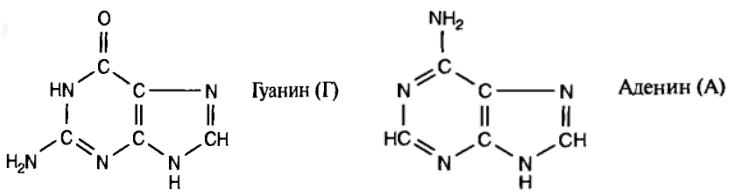


Рис. 4.11. "*Спектр*" *биологического мира от нано- до мезоуровня.*

Её сворачивание в оболочке белка, по-видимому, аналогично заполнению плоскости фрактальными кривыми Серпинского, Гильберта и Госпера (см. стр. 35 работы [64]). Биологическая макромолекула *дизоксирибунуклеиновой кислоты* (сокращённо − ***ДНК***), которая хранит генетическую информацию, состоит из ***4*** нуклеотидов с пиримидиновым



и пуриновым основаниями



Например, ***ДНК*** человека содержит $14 \cdot 10^7$ нуклеотидов. Две нуклеотидные наноцепи спирально закручены друг вокруг друга с периодом ***3,4 нм*** и диаметром ***2 нм*** . Молекула ***ДНК*** должна многократно скручиваться и складываться, чтобы уместиться внутри хромосомы с длиной ***6 мкм*** и шириной ***1,4 мкм***. Из рис. 4.12 видно, что хромосома является ярким представителем мезоуровня.

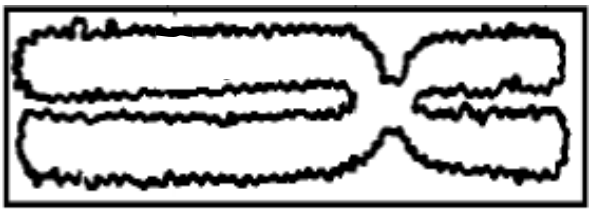


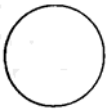
Рис. 4.12. *Хромосома.*

Для оценки (табл. 4.7) линейных размеров (***d***, ***нм***) биологических наночастиц используют приближённую формулу [71]:

$$d = 0,12 \cdot \sqrt[3]{M_W}\,, \qquad (4.4)$$

Таблица 4.7.

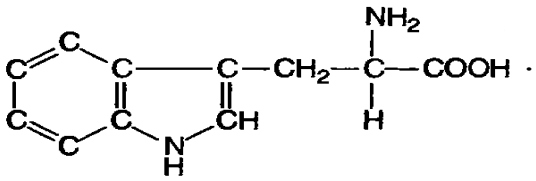
Характеристики некоторых биологических молекул
(по данным работы [67]).

Бионано-частица	M_W, ***г / моль***	***Форма молекулы***	***Размеры по данным электронной микроскопии, нм***	***Оценка размера d, нм***
Гемоглобулин	***68000***		***4,5×7***	***4,898***
Липопротеин	***1300000***		***20***	***13,096***
γ-глобулин	***90000***		***4,3×26***	***5,378***
Фибриноген	***406000***		***4×76***	***8,886***

где M_W, ***г / моль*** − молекулярная масса биологической молекулы. При оценке размера белка надо учитывать наличие пустого пространства внутри белковой молекулы из-за возможного частичного разрыва водородных и дисульфидных (**−S−S−**) связей. Именно по данной причине плотность белка всегда меньше суммарной плотности образующих его аминокислот. В табл. 4.8 приведены размеры биологических структур на нано- и мезоуровне. Наименьшая по длине (***0,42 нм***) аминокислота *глицин* имеет структуру

$$NH_2-CH_2-COOH\,,$$

а наибольшая аминокислота *триптофан* (***0,67 нм***) –



Аминокислоты соединяются в наноцепи с помощью пептидных связей

Таблица 4.8.

Размеры биологических нановеществ и мезообъектов [67].

Наноуровень		
Тип	***Вещество***	***Размер, нм***
Аминокислоты	***Глицин*** (наименьшая аминокислота) ***Триптофан*** (наибольшая аминокислота)	***0,42*** ***0,67***
Нуклеотиды	***Цитозин фосфат*** (наименьшая аминокислота **ДНК**) ***Гуанин фосфат*** (наибольшая аминокислота **ДНК**) ***Аденозин трифосфат*** (**АТФ**, источник энергии)	***0,81*** ***0,86*** ***0,95***
Другие молекулы	***Стеариновая кислота*** ($C_{17}H_{35}CO_2H$) ***Хлорофилл растений***	***0,87*** ***1,1***
Белки	***Инсулин*** (полипептидный гормон) ***Гемоглобин*** (переносчик кислорода) ***Альбумин*** (белок яиц) ***Эластин*** (конструкционное вещество клеток) ***Фибриноген*** (свёртывает кровь) ***Липопротеин*** (переносчик холестерина) ***Рибосома*** (в ней происходит синтез белка) ***Гранулы гликогена в печени***	***2,2*** ***7,0*** ***9,0*** ***5,0*** ***50*** ***20*** ***30*** ***150***
Вирусы	***гриппа*** ***табачной мозаики***, длина ***Бактериофаг*** T_2 (прикрепляется к бактериям)	***60*** ***120*** ***140***
Мезоуровень		
Тип	***Объект***	***Размер, нм***
Органеллы (клеточные структуры вне ядра клетки)	***Митохондрия*** (в ней образуется **АТФ** при дыхании) ***Хлоропласт*** (в нём происходит фотосинтез), длина ***Лизосома*** (пузырёк с ферментами для переваривания макромолекул) ***Вокуоль амёбы***	***0,5×0,9×3*** ***4*** ***0,7*** ***10***
Клетки	***Бактерия Escheteichia coli***, длина ***Тромбоцит крови человека*** ***Лейкоцит*** (белое кровяное тело), сферич. ***Эритроцит*** (красное кровяное тело), диск.	***8*** ***3*** ***8…15*** ***1,5×8***
Разное	***Хромосома человека*** ***Связка в сухожилиях***	***9*** ***50…300***

(**C-N**), при этом высвобождается молекула воды, т.е. схема образования биополимера имеет вид, показанный на рис. 4.13. Полипептидные нано-цепи свиваются в спирали и образуют белки. Например, белок гемоглобина содержит ***4*** полипептидных цепочки, каждая из которых содержит до ***300*** связанных аминокислот. При наличии более одной полипептидной цепочки они упаковываются либо в *глобулу* (сферу, рис. 4.2), либо принимают *фибриллярную* (продолговатую) форму (см. табл. 4.7). Пус-

Рис. 4.13. *Образование трипептидной биоцепочки* [67].

тое пространство внутри белков заполнено гидратными молекулами воды, т.е. биологические наночастицы имеют довольно сложное внутреннее строение.

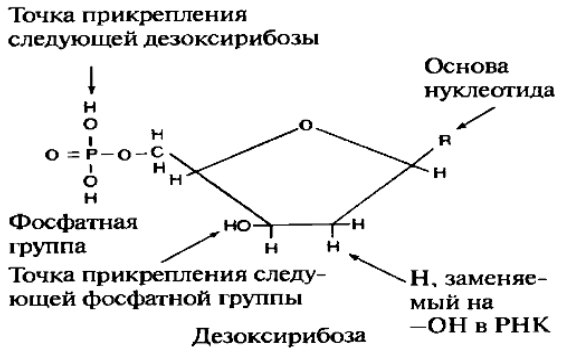


Рис. 4.14. *Структура дизоксирибозы и схема присоединения других нуклеотидов* (места присоединения указаны стрелками) [67].

Ещё более сложное строение имеют нуклеотиды − строительные блоки молекулы ***ДНК***. На рис. 4.14 показан нуклеотид, который называется *дизоксирибоза*. С верхней правой стороны (рис.4.14) к дизоксирибозе может прикрепиться любой из основных нуклеотидов *цитозин* (Ц), *тимин* (Т), *гуанин* (Г) или *аденин* (А). Цитозин (Ц) соединяется только с гуанином (Г), а тимин (Т) – с аденином (А) (связываются водородными связями, рис. 4.15), возникающая в результате этого процесса двойная наноцепочка закручивается в спи-

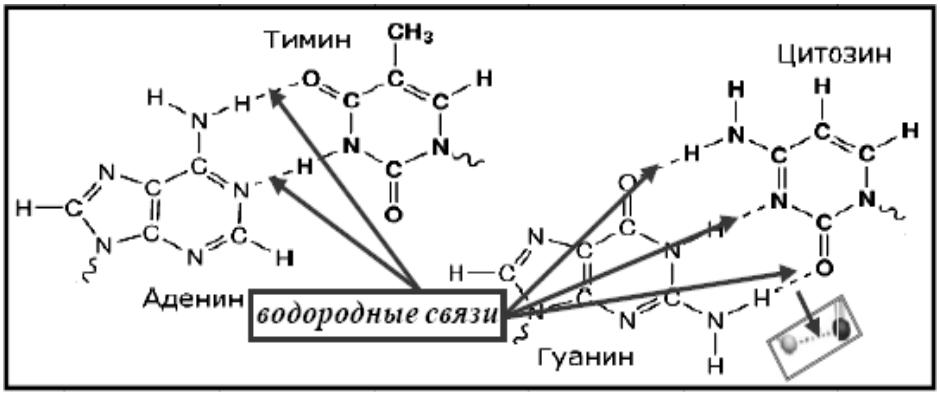
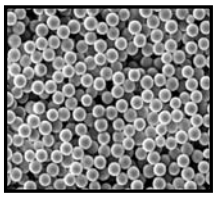


Рис. 4.15. *Соединение нуклеотидов водородными связями.*

раль. В этой спирали пары Ц-Г и Т-А располагаются между двумя нитями сахарозно-фосфатной основы нити ***ДНК***. Слабость водородной связи (см. табл. 4.5) позволяет двойной спирали ***ДНК*** разделяться на две нити и участвовать в реакциях транскрипции (*образования переносчика информации рибонуклеиновой кислоты* (***РНК***)) и репликации (*дублирования самой себя*). Для укладки в ядро клетки молекула ***ДНК*** заворачивается вокруг молекул белков гистонов в “бусины”, называемых нуклеосомами, которые объединяются в хроматины. Нуклеосомы укладываются одна на другую, их слои образуют хроматиновые волокна, дальнейшая упаковка которых приводит к образованию хромосомы. Набор хромосом называется *геномом* (геном человека состоит из двух гаплоидных наборов по ***23*** хромосомы в каждом) и передаёт наследственную информацию.

Контрольные вопросы

1. Чем *термопластичные полимеры* отличаются от *термореактивных*?
2. Какими свойствами обладают *пено*- и *поропласты*?
3. Где применяют *герметики* и *компаунды*?
4. Для чего используют *клеи* и *лаки*?
5. Как устроены *полимеры* и на какие *группы* они разделены?
6. Какими *макроскопическими особенностями* сопровождаются *полиморфные* (*структурные*) переходы?
7. Почему некоторые *макромолекулы* проводят электрический ток?
8. В чём состоит разница между *неорганическими полимерами* и *биологическими*, а также *органическими макромолекулами*?
9. Какие материалы называют *жидкими кристаллами*?
10. Где применяют *нематики*?
11. Что такое *TFT-плёнки*?
12. Для чего используют *ионную имплантацию* полимерных материалов?
13. Какие *механизмы проводимости* реализуются *при различных дозах облучения*?
14. Как *устроены биологические наноструктуры*?



Глава 5.
Аморфные материалы: распыление, напыление, закалка, дефектообразование

Аморфными материалами называются вещества, в которых отсутствуют пространственная периодичность и дальний порядок в расположении атомов (молекул), как в кристаллах. Некоторые аморфные материалы имеют структуру силикатного стекла (рис. 5.1), которая возникает при “замораживании” жидкости без её кристаллизации.

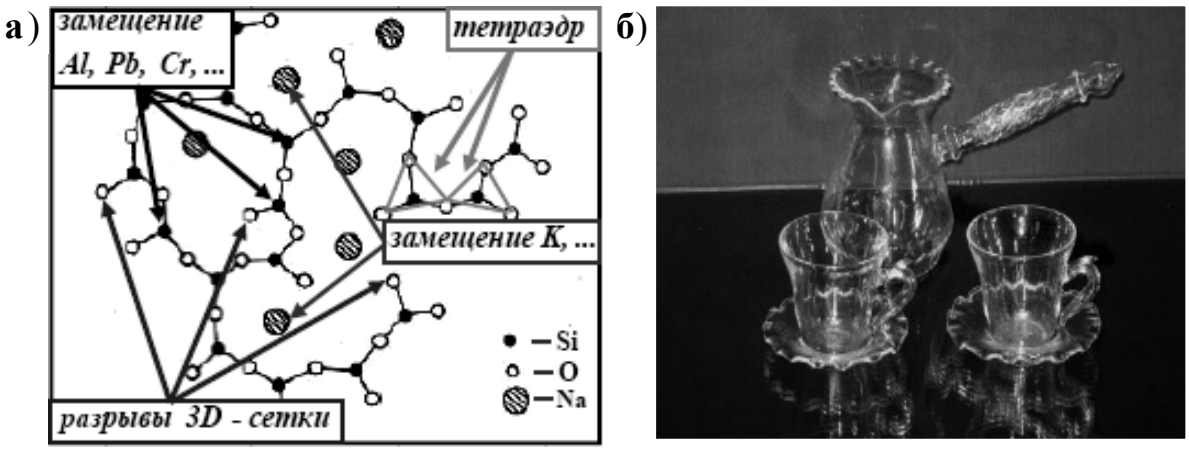


Рис. 5.1. *Структура силикатного стекла* (а) *и изделия из него* (б).

Именно поэтому аморфные материалы иногда называют *стёклами* (металлические стёкла (*метглассы*), стеклоуглерод, биостекло, стеклокерамика и т.д.), хотя это название более узкое, чем аморфные материалы. Стеклообразующими являются оксиды $\mathbf{SiO_2}$, $\mathbf{GeO_2}$, $\mathbf{B_2O_3}$, $\mathbf{P_2O_5}$, $\mathbf{As_2O_3}$ (в них возникают не ионные и не молекулярные почти полимерные структуры), а условно стеклообразующими являются оксиды $\mathbf{TeO_2}$, $\mathbf{SeO_2}$, $\mathbf{MoO_3}$, $\mathbf{WO_3}$, $\mathbf{Bi_2O_3}$, $\mathbf{Al_2O_3}$, $\mathbf{Ga_2O_3}$, $\mathbf{V_2O_5}$. Стёкла отличаются от других аморфных материалов тем, что в них происходит обратимый переход жидкость-аморфное состояние без кристаллизации или расслоения на фазы, что не наблюдается в *метглассах* [11]. Почти все стёкла обладают слабо выраженной люминесценцией (*метглассы* не люминесцируют); характеризуются большим количеством центров механических

напряжений и локальных неоднородностей, которые вызывают двойное лучепреломление (метглассы оптически непрозрачны). Стеклообразные материалы диамагнитны, а при легировании их оксидами редкоземельных металлов становятся парамагнетиками (*метглассы* ферромагнитны или антиферромагнитны). Окраска, в частности, силикатного стекла зависит от примесей, например:

− зелёный цвет возникает при наличии в стекле соединений железа $\mathbf{Fe}$, оксидов хрома $\mathbf{Cr_2O_3}$ и меди $\mathbf{CuO}$;

− жёлтый или коричневый цвета − при наличии в стекле окисла хрома $\mathbf{CrO_3}$, оксидов никеля $\mathbf{NiO}$ и железа $\mathbf{Fe_2O_3}$;

− синий цвет − при наличии в стекле совместно оксидов меди $\mathbf{CuO}$ и кобальта $\mathbf{CoO}$;

− фиолетовый цвет − при наличии в стекле оксидов никеля $\mathbf{NiO}$ и марганца $\mathbf{Mn_2O_3}$;

− розовый цвет − при наличии в стекле оксида кобальта $\mathbf{CoO}$, окисла марганца $\mathbf{MnO}$ и селена $\mathbf{Se}$;

− красно-рубиновый цвет возникает при наличии в стекле коллоидных атомов меди $\mathbf{Cu}$ и золота $\mathbf{Au}$.

Отметим, что ультрадисперсные порошки и гели имеют структуру, отличную от стеклянной, но относятся к аморфным веществам.

По типу *связи* аморфные вещества подразделяются на:

− ковалентные (чистые химические элементы, переохлаждённые оксидные расплавы, органические полимеры);

− ионные (галогениды, нитраты);

− с водородной связью (водные растворы солей);

− с молекулярной связью (органические растворы);

− с металлической связью (сплавы, с коллективизированными электронами проводимости).

Аморфные материалы могут также классифицироваться по химическому составу:

− чистые химические элементы (сера $\mathbf{S}$, селен $\mathbf{Se}$, теллур $\mathbf{Te}$, …);

− оксидные (оксиды: кремния $\mathbf{SiO_2}$, бора $\mathbf{B_2O_3}$, фосфора $\mathbf{P_2O_5}$, …), на-

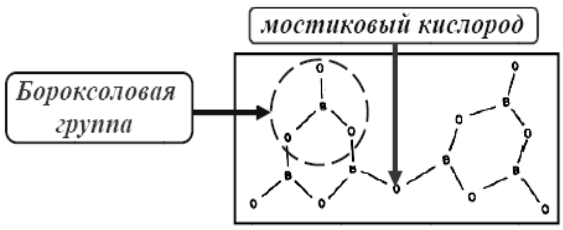


Рис. 5.2. *Структура боратного стекла.*

пример, бораты образуют ***2D***-мерные структуры бороксоловых групп $\mathbf{BO_3}$, которые соединяются *мостиковым кислородом* (рис. 5.2), а силикаты − ***3D***-мерные структуры. Дефектами в боратах являются образующиеся полиэдры $\mathbf{BO_4}$, а в силикатах – наличие немостикового кислорода;

− халькогенидные (мышьяк-сера $\mathbf{As\text{-}S}$, мышьяк-селен $\mathbf{As\text{-}Se}$, фосфор-селен $\mathbf{P\text{-}Se}$): образуют ***1D***-мерные полимерные цепи, в которых дефектами являются разветвления цепи;

− галогенидные (фторид берилия $\mathbf{BeF_2}$, хлорид цинка $\mathbf{ZnCl_2}$);

− нитратные (нитрат калия $\mathbf{KNO_3}$-нитрат кальция $\mathbf{Ca(NO_3)_2}$);

− смешанные (оксофторидные, галогенхалькогенидные);

− водные растворы (соляной кислоты $\mathbf{HCl}$, хлорида лития $\mathbf{LiCl}$, калиевой щёлочи $\mathbf{KOH}$, перекиси водорода $\mathbf{H_2O_2}$);

− металлические (золото-кремний $\mathbf{Au\text{-}Si}$, железо-бор $\mathbf{Fe\text{-}B}$, кобальт-фосфор $\mathbf{Co\text{-}P}$ и др.).

Наиболее тяжело поддаются амофизации чистые металлы, для которых скорость охлаждения очень высока. Для аморфизации металлических сплавов необходимы скорости охлаждения на ***6***…***8*** порядков ниже. Впервые аморфное состояние в металлическом сплаве было получено *Дювезом*, *Вилленсом* и *Клементом* в 1960 г. методом закалки расплава [68]. Однако широкое признание металлические “стёкла” получили только в начале 70-х годов XX века, когда были разработаны технологии получения аморфных плёнок и проволок (табл. 5.1). Получение металлов в аморфном состоянии указало на отсутствие тождественности между терминами “металл” и “кристалл”, т.е. на существование металлических объектов в кристаллическом и аморфном состояниях. Эти состояния диаметрально противоположны по атомному строению: в аморфной фазе отсутствует дальний порядок, кристаллическая анизотропия, дефекты структуры и упаковки, ламели и другие особенности

Таблица 5.1.

История изучения аморфных материалов [68].

Год	Основные сплавы	Метод получения	Результат исследований
1960	Au — Si	Металлизация, напыление, метод выстреливания	Теория аморфного магнетизма, высокое электросопротивление
1962	—	Метод молота и наковальни	Теория аморфизации
1965	Pd — Si	—	Получение аморфных ферромагнитных сплавов Co — Au
1967	Fe — P — C	—	—
1968	(аморфные пленки AsTe) Cu—Zr, Nb—Ni	—	Аморфные полупроводники
1969	—	Центробежная закалка, прокатка расплава	Высокие прочность и вязкость, возможность деформирования
1971	(Fe, Co, Ni)—P—B	—	—
1972	Плазменное напыление CdCo	—	Пузырьковая доменная структура
1973	—	Высокоскоростное напыление	Материалы для демпфирования звуковых волн
1974	Metglas (P — B — Al, США), ширина 5 мм	Экструзия расплава, закалка на диске	Высокие коррозионная стойкость и магнитная проницаемость
1975	(Fe, Co, Ni) — — Si — B	—	Сверхпроводимость, высокая магнитострикция
1977	Amomet (сплавы с Si и B, Япония), ширина 50 мм	Лазерная обработка поверхности, сварка взрывом	Инвары и элинвары
1978	(Fe, Co) — B; Fe—(Cr, Mo, W) — C	—	Устойчивость против облучения, низкие потери в сердечниках
1979	Mg — Zr; Ca — Mg	Вытягивание волокон из вращающегося барабана	—
1980	(Fe, Co, Ni) — Zr; (Fe, Co, Ni) — Hf	Метод кавитации (порошки)	Адсорбаты водорода, катализаторы

кристаллов. Аморфное состояние является термодинамически нестабильной фазой с идеальной атомно-структурной и химической однородностью. Аморфные сплавы представляют собой гомогенные (однофазные) системы, структура которых отвечает структуре быстроохлаждённого расплава. Поэтому такие системы, в основном, микро- и макрооднородны, в них отсутствуют области, которые отличаются друг от друга атомным строением и химическим составом (избыточные фазы, ликвация и сегрегация).

Методы получения аморфных материалов основаны на осуществлении контакта струи расплава с массивным вращающимся теплоприёмником, обеспечивающим достаточно высокую скорость охлаждения (не менее 10^6 ***К/с***) расплава. Результатом высокоскоростного охлаждения является сохранение структуры расплава в твёрдой фазе. Технология получения аморфных материалов одностадийная и практически безотходная.

Аморфные материалы обладают значительной конструкционной стойкостью и прочностью. Например, магнитомягкие аморфные металлы характеризуются сочетанием высокой прочности и износостойкости с магнитной проницаемостью на уровне пермаллоев, но с гораздо меньшими потерями на перемагничивание. Снижение потерь на перемагничивание является экономически выгодным в связи с постоянным удорожанием энергоресурсов, несмотря на увеличение габаритов распределительных трансформаторов при использовании магнитомягких аморфных материалов. Отличия аморфных материалов от традиционных кристаллических систем состоят в следующем:

− улучшенные функциональные характеристики и их уникальность;

− возможность замены аморфными сплавами (из более доступных компонентов) дефицитных кристаллических материалов;

− переход от многоступенчатой технологии получения готового изделия к ресурсо- и энергосберегающему одностадийному процессу изготовления продукта из расплава.

К *недостаткам* аморфных материалов следует отнести низкую *терми-*

ческую стойкость и недостаточную *временную стабильность*. Изменение температуры изделия приводит к развитию кристаллизационных процессов и расслоению на фазы, что вызывает изменение механических и других свойств материала. Недостаточная временная стабильность обусловлена релаксацией атомной структуры аморфной фазы и развитием процессов упорядочения.

Аморфная структура возникает при фиксации неравновесного состояния вещества путём его осаждения из газовой фазы (вакуумное напыление или распыление, проведение химических реакций в газовой фазе, электролитическое осаждение), при высокоскоростной закалке расплава или создании множества дефектов в кристаллах (радиационное облучение, волновая обработка поверхности). В частности, вакуумное *напыление* проводится в вакуумной камере с остаточным давлением $10^{-6}...10^{-9}$ ***Па*** . Для разогрева распыляемого вещества до температуры испарения применяют печи сопротивления, высокочастотные индукционные печи, электронный (ионный) лучи. Аморфизация осаждаемого материала происходит при низкой температуре (порядка $4...130$ ***К***) стеклянной или сапфировой подложки. Скорость напыления определяется компонентами распыляемого вещества, величиной остаточного давления, структурой подложки и обычно составляет $0{,}5...1$ ***нм/с*** . При *распылении* в газовую атмосферу с низким давлением ($0{,}1...1$ ***Па***) помещают два электрода, на которые подаётся определённое напряжение, в результате чего атомы газа ионизируются. При столкновение ионов с поверхностью электродов протекают разнообразные физические процессы (отражение ионов и нейтральных атомов, эмиссия атомов и молекул распыляемого вещества, испускание ионов и т.д.), причём коэффициент распыления (число выбитых атомов на один падающий ион) зависит от энергии падающих на поверхность электрода ионов. При достижении энергией ионов порога в ***10 кэВ*** наблюдается ионная имплантация. Для процесса распыления характерно испускание атомов в широком интервале углов, одинаковость химического состава у поверхности электрода и осаждаемой плёнки, хорошая плотность прилегания плёнки к подлож-

ке. К недостаткам метода распыления относятся: загрязнение плёнки атомами газовой атмосферы и сильный разогрев подложки (невозможность получения чистых аморфных металлов), т.е. метод пригоден для получения аморфных сплавов с высокой температурой кристаллизации.

Под общим названием “методы закалки из расплава” объединяются методы фиксации неравновесного состояния жидкого состояния и его сохранения в твёрдой фазе. К ним относятся: метод *выстреливания*; *молота* и *наковальни*; *экстракции* или выбрасывания расплава; *закалки* на *центрифуге*, *диске* или *цилиндре*; *распыления* расплава; *электроэрозии* и *кавитации*. Пластинки аморфных металлов массой от десятка до нескольких сот миллиграммов для исследования физических свойств получают методами выстреливания, молота и наковальни, а также экстракции расплава (рис. 5.3).

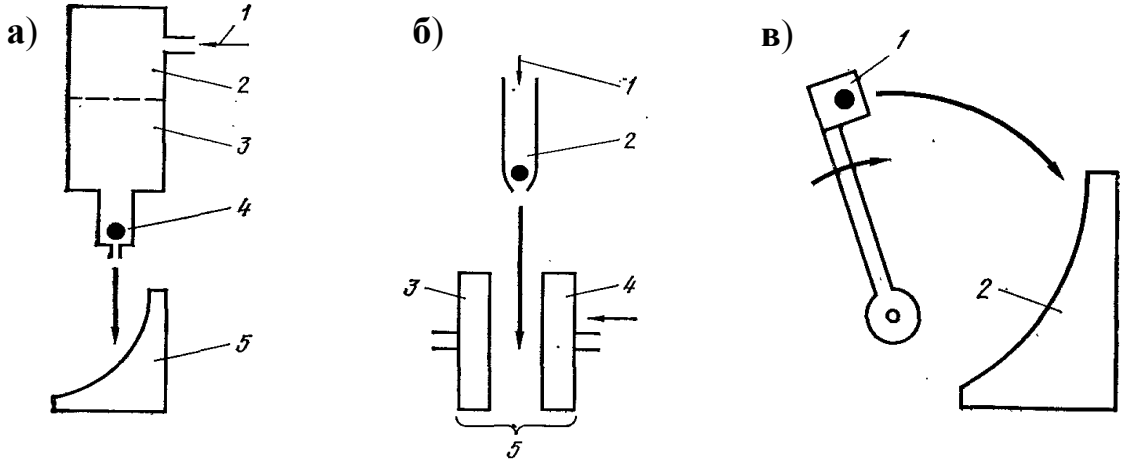


Рис. 5.3. *Методы закалки расплава* [68]:

а) – ***метод выстреливания***: ***1*** *– газ под давлением*, ***2*** *– камера высокого давления*, ***3*** *– камера низкого давления*, ***4*** *– капля расплава*, ***5*** *– холодильник*;

б) – ***метод молота и наковальни***: ***1*** *– газ под давлением*, ***2*** *– капля расплава*, ***3*** *– наковальня*, ***4*** *– молот*, ***5*** *– холодильник*;

в) – ***метод экстракции расплава*** (*вращающейся катапульты*): ***1*** *– капля расплава*, ***2*** *– холодильник.*

Преимуществом указанных методов является высокая скорость охлаждения (до $10^9\ {}^oC/c$), позволяющая получать аморфное состояние в широком диапазоне составов расплавов. Для получения тонких непре-

рывных лент применяют центробежную закалку, закалку на диске и прокатку расплава между двумя валками (рис. 5.4).

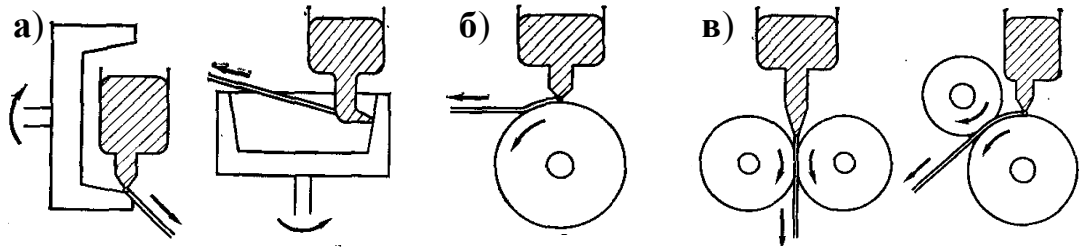


Рис. 5.4. *Закалка с применением вращающихся холодильников* [68]: а) – *центробежная закалка*; б) – *закалка на диске*; в) – *прокатка расплава между валками*.

В установках, схематично изображённых на рис. 5.4а, б, в металл быстро затвердевает при соприкосновении с вращающимся холодильником. Скорость охлаждения любого металла зависит от толщины (определяется скоростью вращения холодильника и скоростью истечения расплава из сопла) растекающегося расплава и теплопроводности материала холодильника (определяет скорость отвода тепла). Если скорость охлаждения меньше пороговой величины, то аморфизации материала плёнки не происходит.

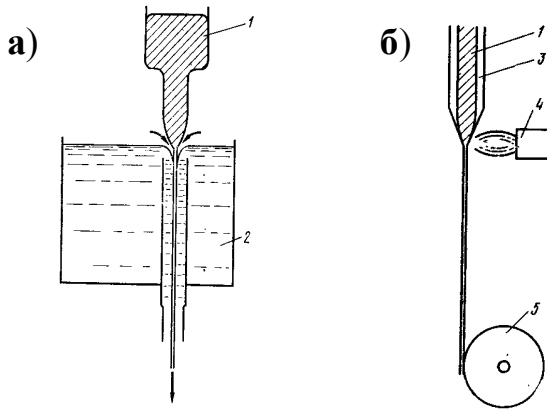


Рис. 5.5. *Получение аморфной проволоки* [68]: а) – ***метод экструзии***: ***1*** – *расплав*, ***2*** – *охлаждающая жидкость*; б) – ***метод вытягивания нити из стеклянного капилляра***: ***1*** – *расплав*, ***2*** – *охлаждающая жидкость*, ***3*** – *стеклянная трубка*, ***4*** – *форсунка*, ***5*** – *барабан для сматывания проволоки*.

Для получения проволоки с неупорядоченной структурой применяют методы экструзии и вытягивания проволоки из *стеклянного капилляра* (рис. 5.5). В первом варианте расплав протягивается через трубку круглого сечения, расположенную в охлаждающем водном растворе солей, а в *методе Тейлора* – струя расплавленного материала падает в жидкость, которая удерживается центробежными силами во

внутренней части стеклянной трубки, а готовая проволока сматывается на барабан. В качестве холодильников используют дистиллированную воду и раствор поваренной соли (скорость охлаждения достигает значений из диапазона $10^4 ... 10^5\ ^oC/c$). Протягивание волокна с диаметром $2...5$ ***мкм*** происходит совместно с покрывающим его стеклом, что является существенным недостатком метода.

Изготовление порошков аморфных сплавов происходит разными методами: электроразряд в масле, распыление, кавитация и т.п. При использовании кавитационного метода жидкий металл выдавливается в зазор между быстро вращающимися валками из графита или нитрида бора. Кавитация возникает в зазоре между валками и приводит к выделению пузырьков газа из расплава. Разбрызгивание расплава в виде порошка с последующим его охлаждением в воде, или на холодильнике позволяет получить порошки с различными неконтролируемыми размерами. Отметим, что аморфизация поверхностных слоёв материала происходит под воздействием ударной или ультразвуковой волн, радиационного облучения и других методов, вызывающих множественное образование различных дефектов, разрушающих кристаллическое строение облучаемого образца.

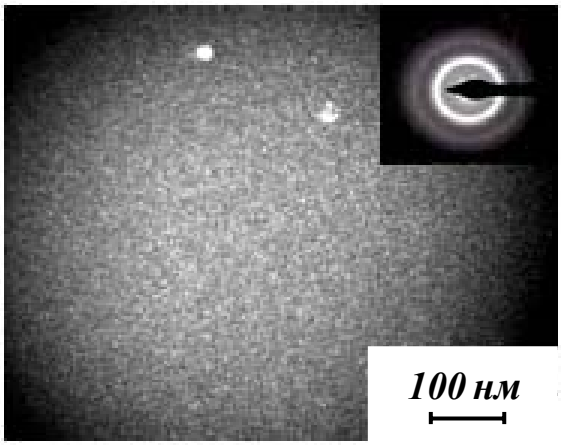


Рис. 5.6. *Темнопольное* ***ПЭМ****-изображение аморфного сплава после многоцикловой* ***ИПД*** [69].

Разрушение дальнего порядка в кристаллических телах можно осуществить также методом интенсивной пластической деформации. Например, многоцикловая ***ИПД*** крупнозернистых сплавов **Ti-Ni** и $\mathbf{Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}}$ при комнатной температуре под давлением ***6 ГПа*** переводит их в аморфное состояние, причём в объёме материала однородно располагаются кристаллы исходного материала размером $2...3$ ***нм*** (рис. 5.6), создавая композитное упрочнение [69]. Следует отметить, что склонность к

аморфизации у сплавов с мартенситной структурой (например, сплава **Ti-Ni**) выше, чем у сплавов со стабильным аустенитным строением [70]. Композитная структура обнаружена и в аморфных сплавах **Nd-Fe-B**, неупорядоченная фаза которых армируется однородно распределёнными по объёму нанокристаллами фазы α-**Fe** с размером ***10 нм***. При интенсивном размоле смеси порошков чистых компонентов **Nd**, **Fe** и **B** также возникают аморфная фаза и нанокристаллы α-**Fe**. Образование аморфной структуры в процессе ***ИПД*** определяется разностью между скоростями образования и релаксации дефектов, потому что с увеличением плотности дефектов вероятность релаксации дефекта стремительно возрастает.

5.1. Неупорядоченные металлы (метглассы)

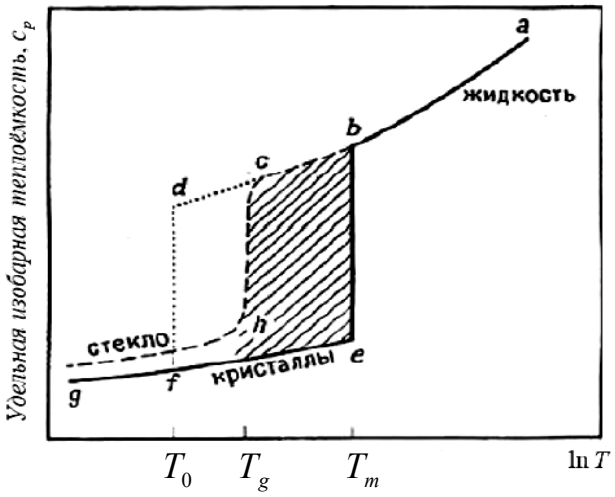


Рис. 5.7. *Температурная зависимость удельной изобарной теплоёмкости при переохлаждении жидкости.*

Неупорядоченное состояние, возникающее при высокоскоростном затвердевании расплава, имеет ряд особенностей, которые определяют новые физические параметры аморфных материалов. В равновесных условиях кристаллизация вещества происходит при термодинамически равновесной температуре T_m (индекс “*m*” означает *плавление* – от англ.“melting”, рис. 5.7). Эта температура характерна для *малых* скоростей затвердевания, однако при *больших* скоростях охлаждения жидкость может не кристаллизоваться даже при температурах ниже температуры плавления T_m (*переохлаждённая жидкость*). При поддержании большой скорости охлаждения структура жидкости не изменяется и “замораживается”. Структурная метастабильность, отсутствие

дальнего порядка, а также термодинамическая неравновесность отличают аморфное состояние от кристаллического порядка. Ярким представителем аморфных материалов является силикатное стекло ($\mathbf{SiO_2}$, рис. 5.1), которое образуется при затвердевании расплава на воздухе и малой скорости охлаждения $\boldsymbol{10^{-2}...10^{-1}\ ^{o}C/c}$. Поэтому говорят, что аморфная структура возникает при температуре “стеклования” T_g (индекс “*g*” означает *стекло* – от англ. “glass”). При стекловании резко, но не скачком уменьшаются удельный объём и удельная изобарная теплоёмкость (участок *ch* на рис. 5.7), что свидетельствует о возможности протекания фазового перехода второго рода. Однако в силу зависимости температуры T_g от скорости охлаждения переход в аморфное состояние нельзя рассматривать как фазовое превращение второго рода. При температуре “стеклования” T_g вязкость η любой переохлаждённой жидкости достигает критической величины, которая равна $\boldsymbol{10^{12}\ Па\cdot c}$. Зависимость вязкости от температуры в диапазоне $\eta = \boldsymbol{10^{4}...10^{12}\ Па\cdot c}$ хорошо описывается *формулой Фогеля-Фулчера* [72]:

$$\eta = \eta_0 \exp(B/(T - T_{g0})), \tag{5.1}$$

здесь η_0 − вязкость расплава при температуре “идеального стеклования” T_{g0}, B − постоянная величина. В табл. 5.2 приведены постоянные *формулы Фогеля-Фулчера* для некоторых аморфных материалов.

По виду формула (5.1) соответствует *формуле Аррениуса*

$$\eta = \eta_0 \exp(B/T), \tag{5.2}$$

отклонения от которой в сторону (5.1) связаны с многократным переформированием атомной структуры аморфного вещества при любой температуре (стремление атомов занять термодинамически равновесные положения). Следовательно, температуру “стеклования” T_g можно определить как температуру, при которой происходит замораживание движения атомов. Отметим, что время структурной релаксации зависит от энергии активации релаксационного процесса, температуры и скорости охлаждения.

Таблица 5.2.

Коэффициенты формулы Фогеля-Фулчера для некоторых аморфных материалов [68].

Аморфный сплав	***Коэффициенты уравнения Фогеля-Фулчера***		
	η_0, ***кПа·с***	B, ***К***	T_{g0}, ***К***
Ni	***2,0***	***4700***	***295***
Te	***0,13***	***3790***	***198***
Ge	***18,3***	***1930***	***700***
$\mathbf{Fe_{91}B_9}$	***14,1***	***4635***	***513***
$\mathbf{Fe_{89}B_{11}}$	***8,53***	***4625***	***515***
$\mathbf{Fe_{83}B_{17}}$	***3,3***	***4630***	***638***
$\mathbf{Pd_{82}Si_{18}}$	***6,32***	***3730***	***557***
$\mathbf{Ni_{62,4}Nb_{37,6}}$	***0,49***	***5380***	***810***
$\mathbf{Fe_{41,5}Ni_{41,5}B_{17}}$	***3,78***	***4500***	***601***
$\mathbf{Fe_{79}Si_{10}B_{11}}$	***1,9***	***4505***	***295***
$\mathbf{Fe_{80}P_{13}C_7}$	***2,25***	***4600***	***616***
$\mathbf{Co_{75}Si_{15}B_{10}}$	***2,87***	***4190***	***675***

Способность расплавов металлов и сплавов аморфизироваться зависит от их состава и наблюдается при скоростях охлаждения не ниже $10^2...10^3\ {}^oC/c$. Для некоторых сверхчистых металлов скорость охлаждения может достигать значения из интервала $10^{10}...10^{12}\ {}^oC/c$, поэтому их аморфизация значительно затруднена. Для сплавов переходных металлов (железа **Fe**, никеля **Ni**, кобальта **Co**) аморфизация наблюдается при скорости охлаждения $10^5...10^6\ K/c$, а для *чистого* никеля **Ni** она равна $10^{10}\ K/c$. Таким образом, введение добавок, понижающих температуру T_m и повышающих температуру T_g, облегчает переход металлов в аморфное состояние и понижает скорость охлаждения.

Аморфизация материала происходит легко, если разность между температурами плавления T_m и “стеклования” T_g мала. Также легко она

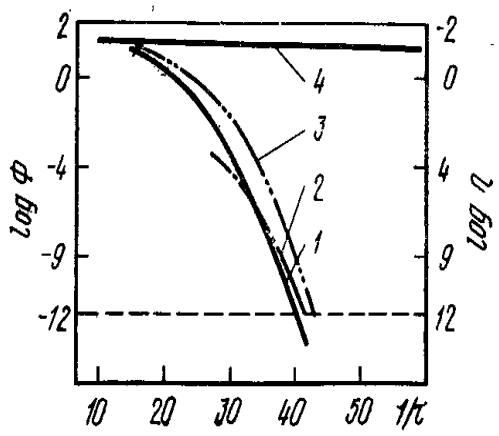


Рис. 5.8. *Температурные зависимости вязкости* η *и текучести* **Ф** *аморфизирующихся материалов* [72]: ***1*** *– силикатное стекло*, ***2*** и ***3*** *– полимеры*, ***4*** *– металл.*

протекает в жидких расплавах, вязкость которых возрастает с понижением температуры. На рис. 5.8 показаны зависимости вязкости η и текучести Ф от приведенной температуры τ ($\tau = k_Б T / h_v$, где $k_Б$ – постоянная Больцмана, T – температура по шкале Кельвина, h_v – молекулярная теплота испарения) для различных аморфизирующихся материалов. Из рис. 5.8 видно, что для легко аморфизирующихся материалов (стекло, полимеры) характерна сильная зависимость вязкости (текучести) от температуры. Для полупроводников и металлов эта зависимость слабая, поэтому требуются значительные скорости охлаждения их расплавов.

Ещё одним фактором, влияющим на аморфизацию сплавов, является различие атомных радиусов компонентов. Сплав металла с металлоидом легко аморфизируется, так как радиус атома металлоида в ***2...4*** раза меньше радиуса атома металла (табл. 5.3).

Таблица 5.3.

Ионные радиусы некоторых химических элементов [68].

Переходные металлы		***Металлоиды***	
Элемент	***Радиус***, Å	***Элемент***	***Радиус***, Å
Марганец, **Mn**	***0,91***	*Бор*, **B**	***0,20***
Железо, **Fe**	***0,87***	*Углерод*, **C**	***0,20***
Кобальт, **Co**	***0,82***	*Кремний*, **Si**	***0,39***
Никель, **Ni**	***0,78***	*Фосфор*, **P**	***0,35***
Медь, **Cu**	***0,96***	*Германий*, **Ge**	***0,44***

В этих аморфных материалах стабилизация структуры происходит за счёт заполнения металлоидами пор аморфного сплава и возникновения прочных химических связей между атомами металла и металлоида.

Сплавы металл-металлоид почти без исключения аморфизируются при суммарном содержании металлоидов до ***15...30 ат.***%. В этих сплавах металлоидные атомы окружены атомами металла, что соответствует образованию химического соединения. Следовательно, химическое упорядочение (возникновение сильных ковалентных связей между атомами металла и металлоида) является существенным фактором формирования структуры аморфных материалов. Химический ближний порядок возникает и в аморфных сплавах металл-металл, несмотря на близость размеров атомов компонентов расплава и металлическую связь между ними. Таким образом, в аморфных материалах сохраняется структура ближнего порядка, которая подобна кристаллической структуре соответствующих химических соединений и наблюдаема в эксперименте (рассеяние нейтронов, тонкая структура рентгеновского поглощения и т.д.).

Нагрев аморфного материала приводит к возникновению явлений фазового расслоения и кристаллизации, протекание которых зависит от химического состава сплава и скорости нагрева. При достаточно больших скоростях нагрева кристаллизация сплавов, как правило, заканчивается до достижения температуры T_g. Однако в сплавах **Pd-Au-Si** и **Pt-Ni-P** удаётся избежать кристаллизации, в них возникает фазовое расслоение (спинодальный распад) с образованием новых стабильных аморфных фаз. Кристаллизация расплава наблюдается при выполнении термодинамических условий, определяющих бинодальную кривую (поверхность), а фазовое расслоение – при достижении условий реализации спинодали (рис. 5.9). Поэтому сравним физические процессы, протекающие при зародышеобразовании и

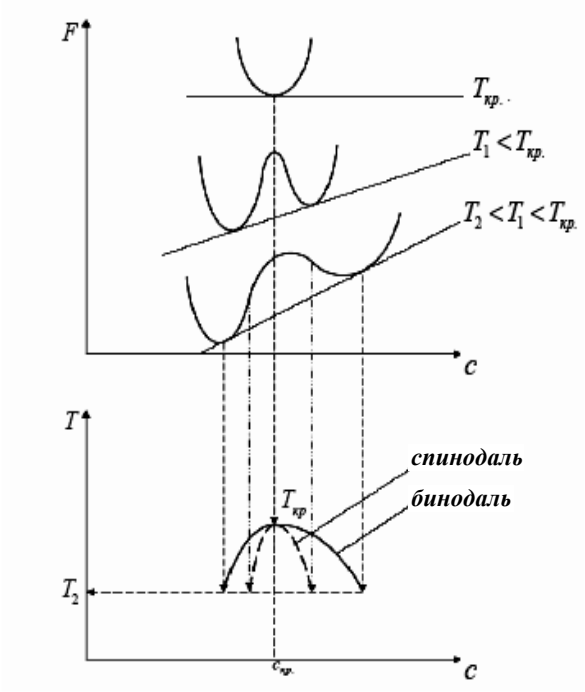


Рис. 5.9. *Бинодаль и спинодаль* [71].

при спинодальном распаде (табл. 5.4).

Таблица 5.4.

Сравнение кристаллизации и спинодального распада.

Кристаллизация	***Спинодальный распад***
При изотермических условиях химический состав второй фазы постоянен во времени.	Химические составы обеих фаз изменяются до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие.
Фазы всегда разделены чётко выраженными границами.	Вначале границы между фазами размыты, но со временем они становятся резкими.
Частицы второй фазы имеют различные размеры.	Вторая фаза характеризуется регулярным распределением частиц по размерам, которые определённым образом расположены в системе.
Частицы второй фазы, как правило, имеют сферическую форму и не связаны между собой.	Вторая фаза представляет собой связанные между собой несферичес-кие области.

Причинами кристаллизации и фазового расслоения являются локальные неоднородности плотности, химического состава и внутренние напряжения. Колебания этих характеристик происходят на наноуровне в областях с линейным размером порядка ***10...100 Å*** (***1 Å= 10***$^{-10}$ ***м = 0,1 нм***), наблюдаемые методами малоуглового рассеяния [68]. Дальнейший нагрев аморфного материала сопровождается возрастанием подвижности частиц (диффузионное перемещение), структурной релаксацией, образованием зародышей кристаллической фазы и кристаллизацией. До достижения температуры “стеклования” происходит охлаждение локальных областей (эндотермические процессы: уменьшение свободного объёма, или вытеснение из зародышей вакансий, возникновение в кристаллических кластерах топологического и химического ближнего порядка и т.п.), а при достижении температур, которые приблизительно в полтора раза больше T_g , наблюдается кристаллизация по всему объёму образца (экзотермические реакции: установление дальнего порядка и пространственной периодичности в расположении частиц). При не-

достатке энергии для роста критических зародышей кристаллической фазы происходит фазовое расслоение на неупорядоченную и частично упорядоченную фазы. Частично упорядоченная фаза состоит из стабильных кристаллических кластеров с критическим, или немного превышающим его размером, которые склонны к дальнейшему росту при наступлении благоприятных условий. Протекание предкристаллизационных процессов изменяет характеристики вещества с неупорядоченной структурой (рис. 5.10).

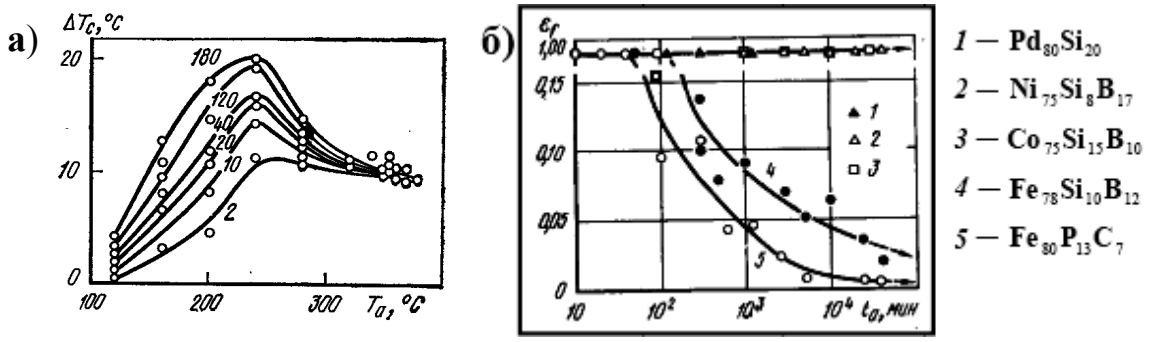


Рис. 5.10. *Возрастание температуры Кюри* ΔT_C *аморфного ферромагнетика в зависимости от температуры нагрева* T_a (а) *и понижение пластической деформации* ε_f *сплавов железа с увеличением времени отжига* t_a (б) [68].

Например, при нагреве аморфного ферромагнетика происходит возрастание его *температуры Кюри*, понижается пластичность аморфных сплавов на основе железа (охрупчивание связано с объёмноцентрированной кристаллической решёткой кластеров в частично упорядоченной фазе) и т.д. Из рис. 5.10б видно, что даже непродолжительный отжиг сплавов железа приводит к возникновению их охрупчивания, которая уменьшается после интенсивного энергетического или волнового облучения, вызывающего образование структурных дефектов.

Существенное отличие аморфных материалов от кристаллических тел проявляется в их свойствах, например электропроводность у аморфного материала выше, чем у кристаллов того же состава, и с повышением температуры плавно снижается до электропроводности жидкого состояния. Аморфные материалы обладают упругими характеристиками,

значения которых на ***20..40*** % меньше, чем у кристаллических металлов (табл. 5.5). Они отличаются высокой твёрдостью и прочностью, которые сильно зависят от химического состава сплава.

Таблица 5.5.

Упругие постоянные аморфных сплавов, кристаллических металлов и силикатного стекла [68].

Материал	Модуль Юнга E, ГН/м²	Модуль сдвига G, ГН/м²	Модуль объемной упругости B, ГН/м²	Коэффициент Пуассона ν	B/G
Аморфные сплавы:					
$Pd_{80}Si_{20}$	68	35	182	0,40	5,5
$Pd_{78}Si_{16}Cu_6$	90	32	168	0,41	5,2
$Ni_{76}P_{24}$	95	35	111	—	3,2
$Co_{74}Fe_6B_{20}$	179	68	166	0,32	2,4
$Fe_{80}B_{20}$	169	65	141	0,30	2,2
Кристаллические металлы:					
Pd	137	45	200	0,39	4,4
Ni	233	81	180	0,30	2,2
Co	220	84	194	0,31	2,3
Fe	209	82	174	0,28	2,1
Силикатное стекло (SiO_2)	—	3,1	3,7	—	1,2

При одноосном растяжении аморфные металлы не удлиняются пластически (пластическая деформация составляет не более ***0,1*** %), а при достижении некоторой критической нагрузки – разрушаются. Несмотря на такое поведение, аморфные металлы нельзя считать хрупкими материалами, так как они поддаются обработке прокаткой. Деформация *метглассов* происходит не по дислокационному механизму, а путём смещения групп атомов, на которые действуют разные по направлению и величине силы. Диаграмма напряжение-деформация для таких металлов имеет чётко выраженный треугольный вид. Более пластичными аморфными материалами являются сплавы (пластическая деформация в сплаве $\mathbf{Pd}_{77}\mathbf{Cu}_{6,5}\mathbf{Si}_{16,5}$ может достигать ***50*** % [72]), которые обладают пределом текучести в ***1,5…2*** раза бóльшим, чем у высокопрочных сталей. Кроме того, коррозионная стойкость аморфных сплавов на основе железа (например, $\mathbf{Fe}_{70}\mathbf{Cr}_{10}\mathbf{P}_{13}\mathbf{C}_{7}$) в сернокислых средах на ***2*** по-

рядка выше, чем у кристаллической нержавеющей стали [73]. Электроэрозионной и коррозионной устойчивостью обладают бинарные аморфные сплавы **Ni-W** и **Ni-Mo**, которые можно использовать при производстве электрических контактов и размыкателей [74].

Усталостное разрушение *метглассов* при приложении многоцикловых нагрузок происходит путём зарождения и развития трещин. Они зарождаются на повреждениях внешней поверхности и вблизи внутренних неоднородностей, которые характеризуются повышенными значениями механических и других напряжений. В аморфных металлах движение трещин происходит под углом 45° к направлению приложения напряжения. Металлические стёкла существенно отличаются от своих кристаллических аналогов по механическим, оптическим, электрическим, магнитным (табл. 5.6) и другим параметрам.

Несмотря на ряд недостатков (термическая неустойчивость, недостаточная временная стабильность, малость размеров готовой продукции, несвариваемость), аморфные металлы остаются перспективными материалами для использования в технических приложениях.

5.2. Беспорядок в полупроводниках

Свойства и тип проводимости кристаллических полупроводников существенно изменяются даже при весьма малом изменении химического состава. В отличие от них аморфные полупроводники демонстрируют стабильность свойств при введении значительного количества примеси. Например, отсутствие пространственной трансляционной симметрии, дальнего порядка и мягкая структурная сетка в халькогенидных стеклообразных полупроводниках позволяет примесным атомам насыщать свои валентные связи. Это явление приводит к деактивации примесных центров, в результате чего положение уровня Ферми не изменяется, что обеспечивает постоянство электрофизических параметров. При наличии в халькогенидном полупроводнике достаточного числа электрически активных атомов примеси перестройка структуры материала приводит лишь к изменению соотношения между положительно и отрицательно заряженными дефектами.

Таблица 5.6.

Механические свойства аморфных металлов
(по данным [68]).

Свойство	***Характеристика***
Прочность	Близка к прочности нитевидных кристаллов, т.е. выше, чем у кристаллических металлов.
Упругие постоянные	На $20...40$ % меньше, чем у кристаллических металлов.
Неупругая деформация	Значительно выше, чем у кристаллических металлов.
Пластическое деформирование	При низких температурах – неоднородная деформация, а при высоких – вязкое течение.
Деформационное упрочнение	Практически отсутствует
Вид разрушения	Разрушение путём сдвига, перед разрушением наблюдается значительное развитие скольжения. Излом частично гладкий (хрупкий), частично волокнистый.
Масштабный фактор прочности	Маленький.
Влияние скорости деформации	Напряжение разрушения снижается при увеличении скорости деформации.
Усталость	Существует предел усталости, отношение предела усталости к пределу текучести лежит в диапазоне $0,2...0,3$.
Обработка прокаткой и волочением	Холодная прокатка с обжатиями $30...50$ %, волочение с обжатиями до 90%.

Это изменение не нарушает стабильности электронных свойств полупроводника. Другой причиной стабильности рабочих параметров неупорядоченных полупроводников является высокая плотность локализованных состояний (например, в аморфном кремнии), обусловленная собственными дефектами. В этом случае концентрация активных донорных и акцепторных центров будет существенно меньше концен-

трации собственных дефектов, поэтому они не изменяют положение уровня Ферми и свойств полупроводника. Для снижения плотности локализованных состояний применяют пассивацию оборванных связей атомов кремния водородом. Управление свойствами халькогенидных неупорядоченных полупроводников осуществляют путём ионно-плазменного распыления аморфного материала и модифицирующего элемента при их одновременном осаждении на холодную подложку. Такой метод легирования позволяет избежать релаксации стекла вокруг примеси и вызывает такой же эффект, что и пассивация водородом аморфного кремния. Термическая нестабильность аморфного полупроводника, вызывающая его структурную перестройку при неизменном химическом составе, может стать новым методом управления характеристиками таких материалов. Изменение свойств неупорядоченных полупроводников может осуществляться за счёт модификаций ближнего (полиморфные кристаллические модификации) и среднего (модификация химической упорядоченности, изменение степени полимеризации молекул и т.п.) порядков, морфологии (синергетическое возникновение самоорганизующихся структур типа глобул, конусов или вискеров при неравновесном процессе) или подсистемы дефектов (ультрафиолетовое облучение аморфного кремния, пассивированного водородом) [75].

Аморфизация кремния **Si** (координационное число или число валентных электронов ***4*** и малая структурная свобода) сопровождается появлением больших локальных напряжений, вызывающих разрыв сильнодеформированных связей $\mathbf{Si}$-$\mathbf{Si}$. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было показано, что плотность “оборванных” связей достигает значений $10^{19}...10^{20}$ $см^{-3}$ (при отсутствии в кремнии **Si** пассивирующих связи водорода **H** и фтора **F**) [76]. Специальной термообработкой плотность свободных валентных связей уменьшается до 10^{18} $см^{-3}$ за счёт введения в кремний **Si** кислорода **O** (координационное число ***2***). Атомы водорода **H** и фтора **F** имеют один валентный электрон, способный замыкать “оборванную” связь. Пассивация свободных связей сопровождается структурной стабилизацией, снижением ко-

личества локальных сильнодеформированных центров и плотности свободных связей. Полное заполнение свободных связей происходит при концентрации водорода и фтора не менее $\boldsymbol{0{,}1}$ ***ат***.% . В результате образуется система a-**Si**:**H** (или a-**Si**:**F**, обозначение "a-" означает *аморфный*) с собственными дефектами в виде "оборванных" связей (***ЭПР***-сигнал с $g = \boldsymbol{2{,}0055}$), моно- и поливакансий (нано- и микропор).

На рис. 5.11 представлены ***ЭПР***-исследования плотности свободных связей в зависимости от содержания фтора в a-**Si**:**F** и водорода в системе a-**Si**:**H** . Дальнейшее изучение систем a-**Si** : **H** и a-**Si** : **F** показало, что количество "оборванных" связей также зависит от способа получения (высокочастотное распыление, химическое газофазное осаждение и т.д.) плёнок аморфного кремния и температуры подложки.

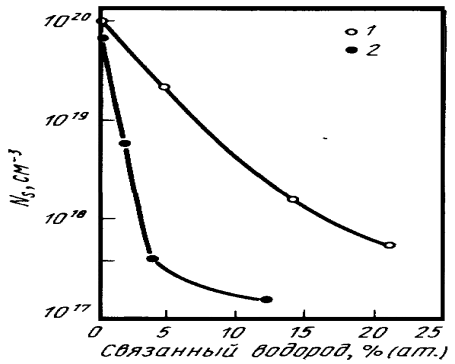


Рис. 5.11. *Уменьшение плотности свободных связей с ростом содержания водорода* (1) *и фтора* (2) *в аморфном кремнии* [76].

Введение в аморфный кремний a-**Si** атомов углерода **C** сопровождается ростом числа "оборванных" связей, что объясняется возникновением карбида кремния $\mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x$, ассоциированием атомов углерода, кластерообразованием и присоединением кремния к углеродным кластерам.

Кроме того, плёнки аморфного кремния с углеродом a-$\mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x$ обладают способностью поглощать и удерживать бóльшее количество водорода **H**, чем чистый аморфный кремний a-**Si** . Легирование a-**Si** германием **Ge** с образованием системы a-$\mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{Ge}_x$ сопровождается появлением в ***ЭПР***-спектре двух связанных пиков, отвечающих "оборванным" связям кремния **Si** и германия **Ge**. В настоящее время наибольший интерес у исследователей вызывают полупроводниковые соединения нитридов III-V групп, которые используют для создания электронных устройств высокой мощности, частоты и термостабильности [77]. Однако их практическая реализация сдерживается отсутствием надёжных и стабильных металлических контактов, не взаимодействующих с полупро-

водником. Возникновение взаимной диффузии приводит к изменения свойств *интерфейса* (поверхности раздела) металл-полупроводник и выходу из строя устройства. Для предотвращения нежелательного транспортного процесса между металлом и полупроводником вставляют тонкий диффузионный барьер. В качестве диффузионного барьера можно использовать аморфные плёнки системы **Ta-Si-N**, которые обладают низким удельным электросопротивлением, аморфной микроструктурой (отсутствуют границы зёрен, которые являются каналами быстрой диффузии), химической инертностью и высокой термической стабильностью [77]. Например, аморфная плёнка с химическим составом $\mathbf{Ta_{34}Si_{25}N_{41}}$ и толщиной $100\ нм$ предотвращает взаимную диффузию между серебром **Ag**, золотом **Au** и арсенидом галлия **GaAs** в течение отжига при температурах $750\ ^oC$ и $800\ ^oC$, соответственно.

Для исследования электронных характеристик гидрогенизированного аморфного кремния применяют целый ряд экспериментальных методов, в том числе, нестационарные разновидности спектроскопии. Метод *нестационарной спектроскопии глубоких уровней* используют для определения энергетических уровней и сечений захвата ловушечных уровней с непрерывным распределением энергии, т.е. для получения информации об объёмных состояниях. В методе *изотермической нестационарной емкостной спектроскопии* ёмкость полупроводникового перехода измеряется за тот промежуток времени, когда сохраняются изотермические условия. В методе *спектроскопии фазового сдвига модулированного фототока* состояния в запрещённой зоне разделяются по энергиям различием в скоростях тепловой эмиссии с делокализаванных состояний и состояний в запрещённой зоне. Фазовый сдвиг между фототоком и индуцированным синусоидальным возбуждением задаётся плотностью состояний в запрещённой зоне, которым отвечает определённый уровень энергии, связанный с частотой модуляции. Применение метода *изотермической нестационарной емкостной спектроскопии* к плёнкам *a*-**Si**:**H**, полученным методом высокочастотного осаждения на подложку с температурой $T = 300\ ^oC$, высокочастотной мощностью $2...3\ Вт$ и

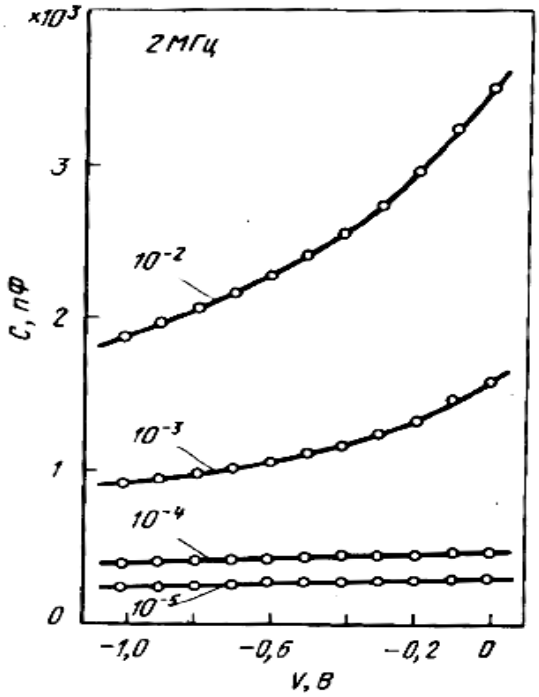


Рис. 5.12. ***C-V*** *характеристики диодов Шоттки на гидрогенизирванном аморфном кремнии при легировании фосфором* [76].

давлением газа $P = 6{,}65\,Па$, показало, что оптическая ширина запрещённой зоны составляет ***1,7 эВ*** . На рис. 5.12 показаны типичные ***C-V*** характеристики диодов, которые выполнены на *a*-**Si** : **H** и легированы фосфором **P**. Из рис. 5.12 видно, что ёмкость диода с *барьером Шоттки* возрастает по мере роста концентрации фосфора **P**. Полученные данные позволяют сделать вывод о феноменологической идентичности переноса заряда в *диоде Шоттки* и кристаллическом полупроводниковом диоде. Экспериментальные результаты, полученные с помощью метода *изотермической нестационарной емкостной спектроскопии*, продемонстрировали захват электронов глубокими состояниями в запрещённой зоне. Поэтому в *диоде Шоттки* должны преобладать безизлучательные переходы, указывающие на наиболее вероятный *полифононный* процесс. В этом процессе существенный вклад в гамильтониан системы даёт взаимодействие электрона с решёткой. Электрон-решёточное взаимодействие, слабое в системах с ковалентной связью (кристаллический кремний **Si**), становится сильным в аморфных структурах с ионной связью. Это взаимодействие отображает общую тенденцию, наблюдаемую в неупорядоченных материалах. В системе *a*-**Si** : **H** эта тенденция усиливается ввиду *гибкости* структуры аморфного кремния с водородной пассивацией “оборванных” связей.

Для наблюдения динамики носителей заряда в аморфных полупроводниках используется метод *пикосекундной нестационарной дифракционной спектроскопии* (см. ссылки [138, 142] на стр. 157 работы [76]). Он позволяет одновременно и независимо измерять коэффициент диф-

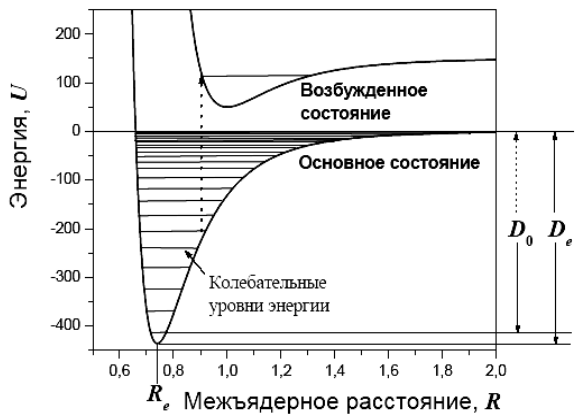


Рис. 5.13. *Основное и возбуждённое состояния носителей заряда.*

фузии и время жизни носителей заряда в возбуждённом состоянии (см. рис. 5.13), пространственную динамику при оптическом освещении *a*-**Si**:**H**, процесс *фотопотемнения* в халькогенидных стёклах, релаксацию энергии возбуждённых носителей и т.д. *Фотопотемнение* наблюдается во всех аморфных полупроводниках. Эффект фотопотемнения объясняется перемещением возбуждённых электронов по движущимся состояниям и их релаксацией по локализованным вблизи середины запрещённой зоны уровням. Возбуждающий свет с определённой длиной волны расщепляется на ***2*** луча и направляется под выбранным углом на изучаемую халькогенидную плёнку $\mathbf{As_2S_3}$, напылённую на стеклянную подложку и отожжённую в темноте. Интерференция этих лучей создаёт на поверхности плёнки нестационарную дифракционную решётку для периодически возбуждённых носителей. На этой решётке дифрагирует зондирующий луч. При диффузии возбуждённых носителей заряда и их рекомбинации дифракционная решётка исчезает, а временная зависимость (регистрируется фотоумножителями, а также осциллографами, время их срабатывания ***5 нс***) интенсивности дифрагированного света отображает кинетику протекающих процессов. Эксперименты показали [76], что:

– показатель преломления плёнки быстро растёт после активации с постоянной времени возбуждающего импульса и затухает до первоначального значения с постоянной времени t_0;

– постоянная времени t_0 зависит от периода дифракционной решётки ξ;

– после быстрого спада показатель преломления постепенно нарастает с постоянной времени, равной ***70 мкс***, которая не зависит от ξ;

– показатель преломления достигает некоторого стационарного значения, при котором возникает *фотопотемнение*;

– конечное значение показателя преломления возвращается к исходному значению показателя преломления путём термообработки.

Неупорядоченные полупроводниковые системы применяются при производстве солнечных батарей, тонкоплёночных транзисторов для управления дисплеями, устройств для записи и обработки оптической и голографической информации, принимающих телевизионных трубок (видиконов), оптических дисков и т.д. Столь широкие практические приложения аморфных полупроводников обусловлены их преимуществами в сравнении с кристаллическими аналогами:

- практически полное отсутствие ограничения по площади;
- уникальные электрофизические характеристики;
- протекание специфических процессов, не наблюдаемых в кристаллических телах;
- возможность изготовления активных электронных матриц с размерами наноуровня на некристаллических подложках;
- экономичность производства готового изделия.

5.3. Аморфные перфторированные полимеры

Неупорядоченные полимеры могут существовать в ***3*** состояниях: *стеклообразном*, *высокоэластичном* и *вязкотекучем* [78]. Первое из них характеризуется колебаниями атомов цепи вблизи равновесных положений. Колебательное движение сегментов цепи и её самой практически отсутствует. Для второго состояния наблюдаются крутильные колебания, вследствие которых полимерная цепь изгибается. Вязкотекучее состояние отличается от первых двух тем, что макромолекулы полимера могут перемещаться как целое. При нагревании линейный аморфный полимер проходит ряд состояний:

нагрев ⇒

стеклообразное $\xRightarrow{T_g}$ высокоэластичное $\xRightarrow{T_\tau}$ вязкотекучее $\xRightarrow{T_l}$ *жидкое*

⇐ ***охлаждение***,

которые повторяются в обратном порядке при охлаждении. Поэтому переход из *твёрдого аморфного* состояния в *жидкое аморфное* состояние происходит не при определённой температуре, а в некотором температурном диапазоне. Если температура стеклования T_g полимера намного выше комнатной температуры, то он может приобрести кристаллическую структуру при нагревании. Например, температура стеклования полистирола приблизительно равна $100\,^{o}C$, поэтому ниже этой температуры в полистироле не происходит образования дальнего порядка. При нагреве свыше $100\,^{o}C$ происходит образование полистирольного кристалла, который плавится при температуре $220\,^{o}C$.

Для аморфных полимеров понятие “ближний порядок” требует уточнения, потому что могут упорядочиваться как сегменты полимерных цепей, так и сами макромолекулы. Кроме того, радиус упорядочения может быть сравним с длиной цепи, но быть значительно больше длины сегмента. Поэтому в этом случае для сегментов можно говорить о возникновении дальнего порядка, т.е. констатирование того или иного порядка должно сопровождаться указанием на то, какие структурные элементы полимера упорядочиваются. В этой связи отметим, что традиционные методы изучения состояния вещества (например, рентгеноструктурный анализ) могут привести к ошибочным заключениям относительно строения полимера. Если цепные макромолекулы обладают большой жёсткостью, то в зависимости от их химического строения они принимают форму стержня или глобулы. При наличии гидроксильных групп взаимодействие между стержнями достаточно сильное для того, чтобы выстроить их параллельно друг другу или макромолекулы в определённом порядке. Такой ближний порядок простирается на расстояния, сравнимые с размерами макромолекулы, которые достаточно велики для полимеров с большой молекулярной массой. Сегменты таких цепей оказываются расположенными в хорошем ***3D***-мерном порядке, поэтому рентгеноструктурный анализ при дифракции излучения под большими углами приводит к заключению о кристаллическом строении. Эти данные противоречат термодинамическому исследованию аморфного

полимера, которое чётко показывает отсутствие фазового превращения при переходе от упорядоченного состояния к жидкому расплаву. Другим примером является образование полимерными глобулами кристаллов, однако аморфность самих глобул может привести при рентгеноструктурных исследованиях к выводу об аморфности вещества в целом. Следовательно, только сочетание различных методов исследования позволяет сделать достоверные выводы о структуре полимера.

Среди полученных аморфных полимеров особый интерес вызывают *аморфные перфторированные* (атомы водорода в полимере заменяются атомами фтора) *полимеры* (***АПП***). Они характеризуются исключительной химической стабильностью при контакте с агрессивными средами, окислителями, кислотами и щелочами. ***АПП*** были синтезированы в 70-е годы XX века и представляют собой сополимеры производных гетероциклического диоксалана и ему родственных соединений [79].

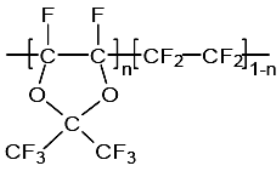
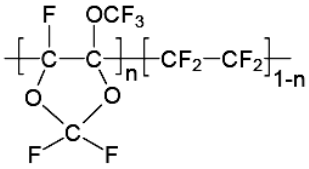
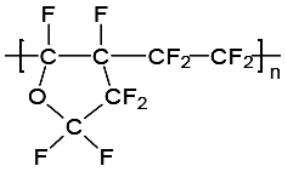
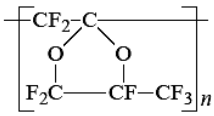
Свойства ***АПП*** существенно отличаются от характеристик углеводородных полимеров:

− низкая растворимость газообразных углеводородов в ***АПП***;
− высокая газопроницаемость мембран из ***АПП***;
− пониженная способность к пластификации;
− не растворяются в обычных органических растворителях;
− малая поверхностная энергия, препятствующая отложению осадков на границе полимера с внешней средой;
− не набухают и не разрушаются при контакте с нефтепродуктами.

В табл. 5.7 приведен ряд наиболее подробно исследованных аморфных перфторированных полимеров на основе гетероциклического диоксалана. Из табл. 5.7 видно, что температура стеклования T_g возрастает по мере роста содержания циклического сомономера (совершенно аналогично ведёт себя газопроницаемость мембран из этих материалов). Плотность аморфных тефлонов марки ***AF*** составляет порядка $1{,}6...1{,}7$ $г/см^3$, что указывает на наличие в них больших областей, свободных от частиц (*свободный объём*). Для сравнения можно привести плотности кристаллической и аморфной фаз в политетрафторэтилене, которые

Таблица 5.7.

Наиболее исследованные ***АПП*** (по данным [79]).

Полимер	***Структура***	T_g, ^oC
Тефлон AF 2400 (87% мол. диоксалана)		250
Hyflon AD80X (80% мол. диоксалана)		134
Cytop (65% мол. диоксалана)		108
Полиперфтор-2-метилен-4-метил-1,3-диоксолан		—

равны $2{,}35$ и $2{,}007\ г/см^3$, соответственно. Исследования ***АПП*** зондовыми методами показали, что радиус нанопор лежит в диапазоне $2{,}36...8{,}04$ ***Å***. Моделирование структуры аморфного тефлона ***AF 2400*** методами молекулярной динамики позволило выяснить, что довольно крупные микрополости окружены плотно упакованными слоями полимерных цепей. Поэтому в тефлонах ***AF*** протекает обычный для стеклообразных полимеров массоперенос, контролируемый диффузией. Пониженная плотность (большой свободный объём), высокая жёсткость цепей (практически отсутствуют крутильные колебания) и слабое взаимодействие между ними являются отличительными чертами всех перфторированных полимеров.

АПП могут использоваться при изготовлении разделительных мембран:

− для обогащения воздуха кислородом или азотом (например, воздух с повышенным содержанием кислорода позволяет увеличить мощность

дизельных моторов и снизить вредные выхлопы при “холодном запуске” двигателя [79]. Обогащённый азотом воздух можно использовать для хранения в инертной атмосфере топлива, фруктов и т.д.);

− для создания компактных газоразделительных устройств;

− для подачи озона в систему очистки и дезинфекции сточных вод;

− для первапорационного разделения жидких органических смесей и удаления органических примесей из водных растворов;

− для создания мембранных биореакторов и новых мембранных технологий.

5.4. Модели аморфных тел

Основными трудностями при описании строения аморфных тел является отсутствие трансляционных элементов симметрии (*дальнего порядка*) и понятия элементарной ячейки общей структуры [11]. Способы получения твёрдых аморфных материалов фиксируют мгновенную метастабильную структуру перегретого газа или переохлаждённой жидкости. Метастабильность проявляется в беспорядочном расположении частиц и неустойчивости локальных значений плотности, химического состава и структуры локальной области. Изменения указанных величин носят случайный и трудно предсказуемый характер, поэтому для их описания используют вероятностный и статистический подходы.

При экспериментальном изучении твёрдых аморфных тел об их структуре судят по статистическим характеристикам, одной из которых является *функция радиального распределения*. Большая схожесть функций радиального распределения для жидкого и стеклообразного состояний позволяет сделать вывод о высокой степени идентичности явлений и процессов в этих фазах. В частности, для веществ, состоящих из частиц одного сорта, функция радиального распределения находится из выражения:

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \tag{5.3}$$

где r − расстояние от выбранной и зафиксированной частицы; $\rho(r)$ − парная функция распределения. Функция $W(r)$ определяет весовое чис-

ло частиц, расположенных в сферическом слое радиуса r и толщиной, равной единице. Функция распределения $\rho(r)$ задаёт плотность частиц в слое и при увеличении расстояния ($r \to \infty$) от выделенного атома стремится к среднему значению ρ_0 ($\rho_0 = N/V$, N – число частиц в объёме V). Высота максимумов радиальной функции (5.3) зависит от температуры. Понижение температуры приводит к росту пиков, что свидетельствует о возникновении упорядоченности вблизи выбранной точки.

Средняя энергия молекулярных парных взаимодействий ($u(r_{12})$ – потенциальная энергия пары частиц) связана с корреляционной функцией соотношением [27]:

$$\langle \Pi \rangle = 0{,}5\,\rho_0^2 \iint\limits_V u(r_{12})\,F_2(r_{12})\,dr_1\,dr_2\,, \qquad (5.4)$$

здесь $\rho_0 = N/V$ – плотность частиц. Среднее значение *полной энергии* $\langle \Gamma \rangle$ системы с учётом связи $F_2(r) = 4\pi V\,g(r)\,r^2\,dr$ равно

$$\langle \Gamma \rangle = 1{,}5N\,\theta + 0.5\,\rho_0\,N \int\limits_0^\infty u(r)\,g(r)\,4\pi\,r^2\,dr\,. \qquad (5.5)$$

Уравнение состояния имеет вид

$$P = \rho_0\theta - \frac{\rho_0^2}{6}\int\limits_0^\infty \frac{du(r)}{dr}\,g(r)\,4\pi\,r^2\,dr \qquad (5.6)$$

и называется *уравнением состояния Орнштейна-Цернике*.

Для расчёта приведенной парной функции радиального распределения применяют *уравнения Перкуса-Йевика* и *гиперцепное уравнение*. Данный способ вычисления тепловых свойств изолированных систем называется *методом интегральных уравнений*. Введём в рассмотрение *парную корреляционную функцию*

$$h(r) = g(r) - 1 \qquad (5.7)$$

и *прямую корреляционную функцию* $c(r)$, связанную с функцией $h(r)$ интегральным *соотношением Орнштейна-Цернике*

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho_0 \int c(r_{12})\,h(r_{12})\,dr_2\,. \qquad (5.8)$$

Уравнение Перкуса-Йевика имеет вид

$$c(r) = \big(h(r) + 1\big)\big(1 - \exp(-\beta\,u(r)\big)\,. \qquad (5.9)$$

Совместное решение уравнений (5.8) и (5.9) при известном потенциале

$u(r)$ определяет радиальную функцию $g(r)$. По найденной функции радиального распределения рассчитывают термодинамические и другие свойства жидкости, вычисляют давление в системе.

Зачастую вместо функции $W(r)$ используют приведенные функции:
− приведенная функция радиального распределения $G(r)=4\pi r^2[\rho(r)-\rho_0]$;
− парная функция радиального распределения $g(r)=\rho(r)/\rho_0$ (рис. 5.14);
− интерференционная функция $J(k)=J_n f^2$ (J_n − интенсивность рассеяния, f − атомный фактор).

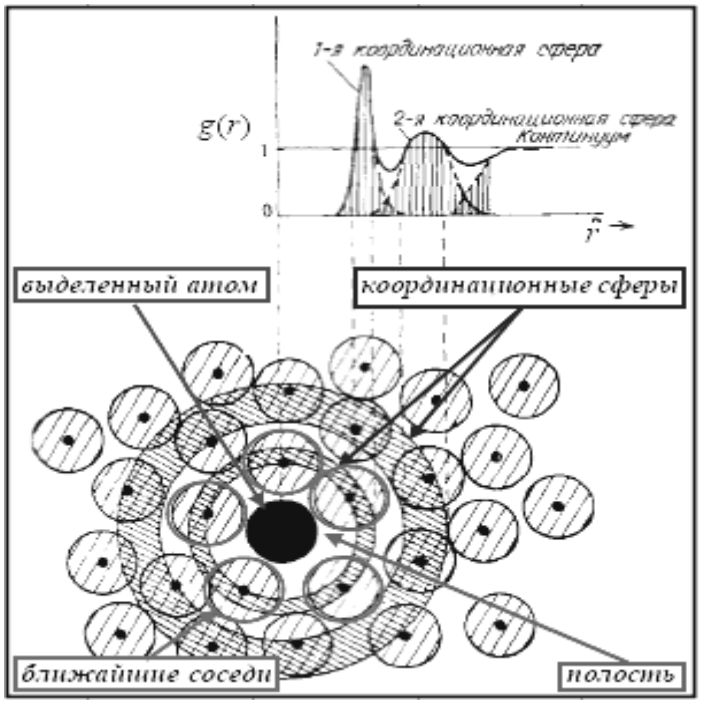


Рис. 5.14. *Приведенная парная функция распределения* $g(r)$ *и её физический смысл* (по данным работы [80]).

При описании аморфных твёрдых тел, состоящих из частиц p разных сортов, функция радиального распределения находится из соотношения:

$$W(r)=4\pi r^2\sum_{i,j=1}^{p}\omega_{ij}\,\rho_{ij}(r), \qquad (5.10)$$

где ω_{ij} − весовые множители парциальных парных функций радиального распределения $\rho_{ij}(r)$, когда выделенным атомом является частица сорта i, а в сферическом слое расположены частицы сорта j. Площадь под первым пиком функции радиального распределения определяет число ближайших соседей или среднее координационное число. По положению первого пика определяется также среднее межатомное расстояние исследуемой структуры. Результаты экспериментов по исследованию жидкостей и аморфных металлов показывают схожесть их структуры.

При теоретическом описании структурного состояния аморфных тел применяют ряд моделей:

а) ***модель свободного объёма*** (*модель Бернала* (1954)). Модель свободного объёма применяется для описания [11]:

− диффузии в жидкости и аморфных материалах;

− пластического течения неупорядоченных сред;

− фазового перехода “кристалл-жидкость”;

− природы туннелирующих состояний;

− кинетики структурных изменений при отжиге.

В этой модели каждый атом занимает полость объёмом v_h, образованную ближайшими соседями. Обозначим через v_c объём, который занимает атом в плотноупакованной структуре материала, тогда свободный объём ячейки v_f равен

$$v_f = v_h - v_c. \tag{5.11}$$

Основной задачей модели свободного объёма является установление плотности и распределения ячеек при заданных внешних условиях, а также выяснение возможных структурных перестроек в аморфном твёрдом теле. Модель базируется на следующих предположениях:

− перераспределение свободного объёма между ячейками аморфного тела осуществляется без изменения свободной энергии и величины свободного объёма системы;

− диффузионный перенос частиц происходит по полостям с объёмом $v \approx v_c$, которые возникают в результате флуктуационного перераспределения свободного объёма;

− величина свободного объёма изменяется в зависимости от температуры в окрестности температуры стеклования T_g или под действием напряжений, вызывающих пластическую деформацию.

В рамках модели свободного объёма аморфное твёрдое тело можно описывать двумя способами. С одной стороны, его представляют в виде системы случайно плотноупакованных сфер, которая обладает избыточным по сравнению с кристаллом удельным объёмом на одну частицу. Этот избыток объёма распределён в системе в виде атомных полостей или межатомных пустот без изменения суммарного удельного объ-

ёма. Это возможно тогда, когда локальные перестройки системы ячеек происходит достаточно часто и быстро для установления метастабильного равновесия. Помимо этого, структурные переходы должны быть подавлены, чтобы тело не превращалось в кристалл. На первый взгляд, эти выводы кажутся взаимоисключающими, однако локальность кинетической перестройки может компенсироваться возникающими напряжениями. Напряжения тормозят развитие диффузионной и тепловой эволюции метастабильного состояния в сторону устойчивого равновесия. С другой стороны, аморфное тело можно представить, как совокупность ячеек с разной плотностью: кристалло- (*не содержащие* свободный объём) и жидкоподобные области (*содержащие* свободный объём). Переход аморфного тела в жидкое состояние при таком подходе описывается перколяционной теорией: происходит образование бесконечного жидкоподобного кластера при достижении критического порога протекания (концентрация жидкоподобных ячеек достигает критического значения, равного $\boldsymbol{0{,}15...0{,}30}$).

б) *<u>поликластерная</u>* *<u>модель</u>* (*модель А.С. Бакая*). В модели введено конструктивное определение класса топологически (понятие *топологического беспорядка* см. в работе [80]) разупорядоченных структур, сохраняющих довольно большую общность [11]. Поликластеры характеризуются более совершенным ближним порядком, чем система шаров со случайной плотной упаковкой, но допускают более сильный топологический беспорядок (одно- или двумерные области локального беспорядка), чем паракристаллы. На основе поликластерной модели удалось описать структурные дефекты, механизмы переноса атомов, механические состояния в поле внешних сил и структурные флуктуации. Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими данными не выявило существенных недостатков данной модели.

В настоящее время не существует единой теоретической модели, которая позволила бы описать структуру и все свойства аморфных материалов. У этих материалов отсутствует трансляционная симметрия, при их описании нельзя использовать достижения кристаллографической теории (например, трудно применить понятие об элементарной

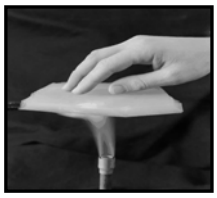
ячейке), а при экспериментальном изучении малоэффективными оказываются методы, основанные на взаимодействии твёрдого тела с электромагнитным излучением [11]. Вышерассмотренные модели вполне адекватно описывают лишь некоторые свойства аморфных тел, но не их характеристики в целом.

Применение *компьютерного моделирования* ограничено созданием структур из несколько тысяч частиц, простыми модельными потециалами взаимодействия между атомами, сравнительно непродолжительным временем наблюдения за эволюцией исследуемой системы. Однако компьютерные модели позволяют достаточно полно изучить кинетику локальных изменений и установить их связь с макроскопическими характеристиками аморфных тел. Численные методы применяются для идентификации структурных элементов, статистического описания поведения системы многих частиц, изучения механических свойств и динамики неупорядоченных материалов.

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются *метгласы* от *аморфных* материалов?
2. Какие существуют способы получения *аморфных* материалов?
3. Какова классификация *аморфных* сплавов?
4. Как происходит *аморфизация металлов*?
5. Как фиксируется разоупорядочение атомов в *сплавах*, компоненты которых имеют *различные атомные радиусы*?
6. Какие *процессы* происходят в аморфном материале при его нагревании?
7. Какими *физическими свойствами* обладают аморфные полупроводники?
8. Какие методы *спектроскопии* используют при изучении неупорядоченных полупроводников?
9. Для производства каких объектов применяют аморфные полупроводниковые системы?
10. Что такое *перфторированные полимеры*?
11. Какие *модели* разработаны *для описания аморфного материала*?

Глава 6.
Пористые материалы: несквозные, сквозные и тупиковые полости



Если формально рассматривать композит, в котором в качестве армирующей фазы содержатся области, свободные от частиц и называемые *порами* (от греч. "*porus*" – проход, канал), то такой материал определяют как *пористый*. Фазу "*пустоты*" [81] можно рассматривать как агломераты атомных вакансий. Поры имеют определённую форму, места локализации и распределение по размерам, значительно превышающим межатомные расстояния [11]. Следует отметить, что межузельные пустоты не относятся к порам. Обозначим свободный объём через V_f, тогда его отношение к объёму образца V, выраженное в процентах, определяет *пористость* материала [82] (достигает значений ***70***...***98*** %):

$$\pi = \frac{V_f}{V} \cdot 100\ \% . \qquad (6.1)$$

Величина, обратная к пористости, называется *степенью заполнения*.

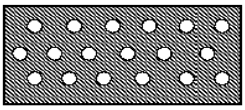
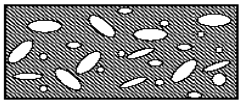
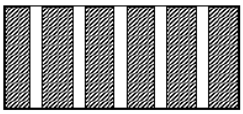
Классификация пористых материалов проводится по *механизму образования* (системы роста (субстанционно пористые вещества), системы сложения и комбинации этих систем) и по *структурному признаку* (системы с упорядоченным или беспорядочным распределением пор). В первом случае происхождение, свойства и назначение материала неразрывно связаны с их пористым состоянием, в котором выделение одной отдельно взятой поры затруднительно (грунты, пеноматериалы, ткани, гели, цеолиты, активированный уголь, пористый кремний, спечённые композиты, керамика и другие). Для их описания привлекают статистические методы геометрии и физики, стереологию, методы теории случайных функций и метод молекулярных аналогий [11]. Например, система роста возникает при диспергировании сплошной среды в процессе *сублимации* (переход вещества из газовой фазы в твёрдое состояние), *конденсации* (превращение паровой фазы в жидкость), *кристаллизации*, в результате протекания *химических* и *биологических* реакций. Система-

ми *роста* являются пены, губки, кокс, активированный уголь, пемзы, цеолиты, тонкие плёнки термически устойчивых материалов, которые были осаждены на химически нейтральные подложки со значительной скоростью переохлаждения, волокна целлюлозы, скелеты некоторых растений и организмов. Системы *сложения* образуются при случайном сложении достаточного числа элементов, собственной пористостью которых можно пренебречь. К ним относятся гели в сухом состоянии, сыпучие материалы, волокна фильтров, пряжа, бумага и другие материалы. К комбинированным системам причисляют изделия, полученные методами порошковой металлургии (спекание и прессование порошков), керамику, ткани, строительные материалы и т.п. Во втором случае поры рассматривают как ***3D***-мерные дефекты структуры. Поры в таких системах не являются “характерным” компонентом, они не связаны с происхождением и назначением материала (литые металлы и сплавы, прокат, минералы и т.п.). Представление пор в виде инородных фазовых включений или фазово-структурных неоднородностей позволяет учесть оба подхода к определению пористости материала, установить оптимальные термодинамические параметры условно “застывшего” состояния и оценить степень лабильности системы.

По *морфологическим признакам* поры разделяют на *изолированые* (единичные области несплошности в твёрдом теле или их ансамбли, связанные между собой каналами) и *открытые*. К открытым порам относятся *сквозные*, проходящие через весь объём материала, и *тупиковые*, представляющие собой односторонне открытые капилляры произвольной формы и размера [83-85]. В общем случае поры могут локализоваться как внутри структурных элементов системы, так и на их границах. Пористые материалы разделяют на *упорядоченные* и *неупорядоченные* материалы с *несквозными* и *сквозными* (или *тупиковыми*) порами (табл. 6.1). Пористое строение материала встречается как в природе (водоросли, мхи, лишайники, мембраны и т.д.), так и в быту (губки, пеностекло (рис. 6.1) и т.д.). Поры в материалах могут заполняться жидкостью или газом, поэтому их зачастую используют в качестве адсорбентов для поглощения тех или иных химических элементов, фильтров и

Таблица 6.1.

Типы пористых материалов.

Тип пористого материала	***Упорядоченные***	***Неупорядоченные***
Несквозные поры		
Сквозные поры		

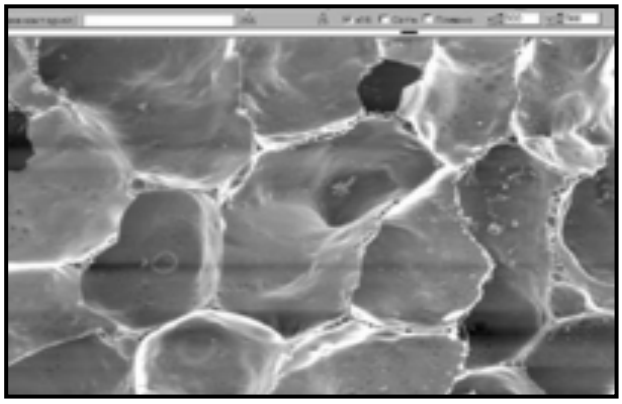


Рис. 6.1. *Структура пеностекла* [86].

сит для разделения компонентов растворов и смесей, а также для катализа (ускорения протекания) химических реакций. *Нанопористые* материалы − это пористые структуры с полостями и каналами, диаметр которых не превышает ***100 нм***. По величине пор материалы делятся на ***3*** класса:

− *микропористые* (диаметр d *менее* ***2 нм*** : ***MFI***- и ***FAU***-*цеолиты*, некоторые *слоистые двойные гидрооксиды*). Среди микропор выделяют *ультрамикопоры* с размером менее $0{,}6...0{,}7$ ***нм*** и *супермикропоры* с размером из диапазона $0{,}7...2{,}0$ ***нм***.

− *мезопористые* ($2 < d < 50$ ***нм*** : *оксид кремния*, *алюмосиликат*, некоторые образцы *анодного оксида алюминия*, *слоистые двойные гидрооксиды*);

− *макропористые* (d *более* ***50 нм*** : *анодный оксид алюминия*).

Одним из приборов для изучения нанопористой структуры углеродных материалов, сорбентов, фильтров, сит, мембран и катализаторов является прибор, использующий метод *динамической десорбционной порометрии* (***ДДП***, рис. 6.2). Метод основан на анализе кинетики сушки образца, которая проводится в квазиравновесных условиях во внутридиффузионном режиме [87]. В методе ***ДДП*** производится построение изотерм десорбции различных жидкостей при атмосферном

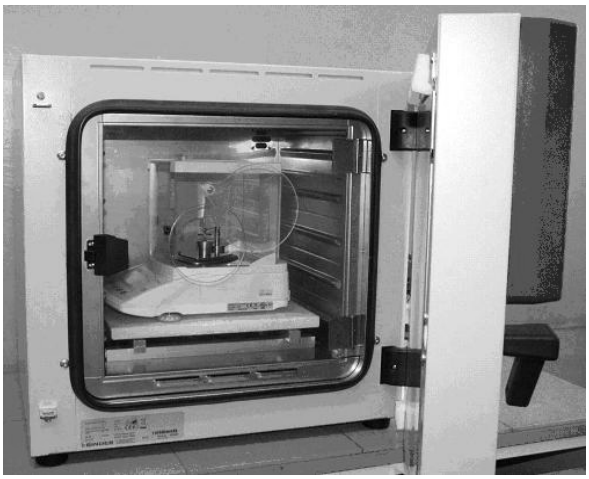


Рис. 6.2. *Порометрический прибор* [87].

давлении и температурах $25...30^{o}C$. Давление паров адсорбата не задаётся, а измерения проводятся с помощью аналитических весов.

Метод ***ДДП*** позволяет с достаточной степенью точности определять нанопоры с диаметром $1...200$ ***нм***.

Нанопористые материалы обладают очень развитой поверхностью (более $1000\ м^2/г$), которая значительно превышает по площади поверхность сплошных твёрдых тел, причём в большинстве случаев она доступна для взаимодействия с газами и жидкостями. Даже в случае несквозных полостей диффузия газов происходит в направлении к порам, где и наблюдается их скопление. Наличие пор улучшает условия для протекания химических и каталитических реакций, повышает сорбционные и изменяет другие характеристики пористых тел, способствует разделению компонентов и т.д. (рис. 6.3).

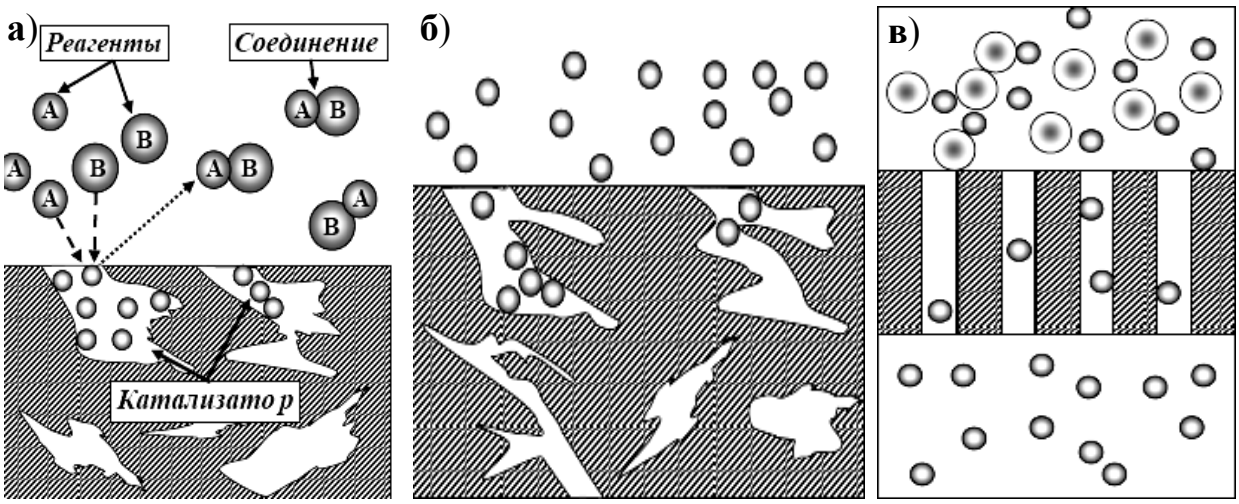


Рис. 6.3. *Взаимодействие пористого материала с внешней средой*: *катализ* (а); *адсорбция* (б); *фильтрация*, *разделение смеси* (в).

В случае нанопор изменяется проницаемость мембран и тонких плёнок для частиц различной формы и размеров. Нанопористые материа-

лы используются в селективных фильтрах или ситах для предотвращения попадания в выделенный объём (например, противогаз) нежелательных химических элементов, а также для очистки воды и воздуха.

Движение вещества в порах осуществляется по одному из трёх типов переноса [11]:

− *диффузия* (наличие градиентов химического потенциала и температуры в изобарных условиях);

− *эффузия* (кнудсеновское течение, когда частотой межмолекулярных соударений можно пренебречь по сравнению с частотой соударений молекул с поверхностью нанопоры);

− *транспирация по конвективному механизму* (вязкое ламинарное течение сплошной среды).

Для эффективной работы, например, селективных мембран необходимо, чтобы поры и каналы объединились в протекающий перколяционный кластер. Изделия из нанопористых материалов отличаются хорошей технологичностью, механической прочностью, термической и химической стабильностью, низкой себестоимостью.

Одним из интересных представителей рассматриваемого класса материа-лов является пористый кремний (Po **Si**), который может использоваться во мно-гих областях наноэлектроники, а также для создания источников видимого излучения (например, *лазеры на квантовых нитях*). Его получают методом анодного травления кремниевой пластины водным раствором плавиковой кислоты (**HF**) в электрохимической ячейке при пропускании постоянного тока через раствор. Контроль за процессом травления осуществляется путём изменения силы тока и концентрации ионов фтора. В результате травления получают квантовые нити диаметром ***1...5 нм*** и длиной ***1... 100 мкм*** на подложке из нанопористого кремния (рис. 6.4).

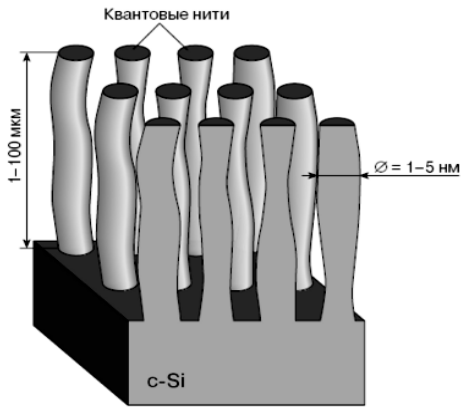


Рис. 6.4. *Квантовые нити* Po **Si** [86].

Другим, не менее популярным пористым материалом являются *цеолиты* (*алюмосиликаты*, получаемые из особой глины), которые широко используются в химической, биотехнологической и металлургической промышленности. После специальной термообработки в цеолитах образуется ***3D***-мерная сетка сквозных нанопор с размерами, лежащими в диапазоне $\boldsymbol{0{,}1...10}$ ***нм***. Размеры нанопор зависят от числа атомов кислорода в циклических структурах, образующих цеолиты. Это обстоятельство используется при разработке поглощающих и селективных мембранных фильтров. Фильтры изготавливают методом самосборки за счёт действия кулоновских сил (гетерокоагуляция керамики на полимерных ядрах [88]), спеканием нанодисперсных порошков, золь-гель конденсацией (осаждением из жидкой фазы), осаждением ультрадисперсных порошков на пористую подложку [89] и т.д.

Третьим представителем пористых материалов являются *аэрогели*. Аэрогели образуют пустотелые конструкции, в которых объём пор значительно превышает объём каркаса материала. Аэрогели наноскопических размеров обладают высокими эмиссионными характеристиками, а также хорошими звуко- и теплоизоляционными параметрами.

Основными физическими причинами образования пор являются:
а) формирование деформационных пор при интенсивной пластической деформации;
б) выпадение фазы “пустоты” из пересыщенного раствора “частицы+ вакансии” при энергетическом облучении (термообработка, облучение ионными потоками и т.д.);
в) образование пор в процессе формирования пористого тела (кристаллизация, микроусадка, осаждение из газовой и жидкой фаз, сорбция газов);
г) химическое травление или обработка химически активными газами.

Например, обработка хлором (**Cl**) углеродсодержащих соединений ($\mathbf{Mo_2C}$, **TiC**, **SiC**, $\mathbf{B_4C}$ и др.) приводит к образованию в карбидах пор с наноразмерами из интервала $\boldsymbol{0{,}8...2{,}0}$ ***нм***. Химическая реакция имеет вид: $\mathbf{MeC}_\nu + (\mu/2)\mathbf{Cl}_2 \rightarrow \mathbf{MeCl}_\mu + \nu\,\mathbf{C}$. Химическое взаимодействие

хлора с карбидами проявляется в перестройке углеродной подрешётки, в которой атомы углерода смещаются из узлов на расстояние в ***1...2 Å***. В материале самоорганизуется однородная по размерам пространственно-периодическая сетка углеродных кластеров и пор. Аналогичное травление антрацитов хлорной кислотой или перхлоратом магния формирует развитую нанопорис-тую структуру активированного антрацита. Изменяя условия синтеза, получают антрациты с низкой зольностью, контролируемым распределением пор по размерам и развитой поверхностью (до $1000\ м^2/г$).

Нанопористые материалы находят широкое применение в промышленности в виде селективных нанофильтров, позволяющих разделять химические смеси на молекулярном уровне, катализаторов химических реакций, самоочищающихся покрытий и аккумуляторов водорода. Поэтому основной задачей материаловедения пористых материалов является поиск способов эффективного управления количеством нанопор, их размерами, формой и равномерным распределением в веществе. Интерес исследователей к пористым материалам также связан с возможностью их комбинирования с другими *нанообъектами*.

6.1. Пористый кремний и оксид алюминия

Кремний. Уникальные свойства пористого кремния (Po **Si**) определяются плотной ***3D***-мерной сетью наноразмерных пор с развитой внутренней поверхностью. Нанопоры были созданы и в других полупроводниках (например, **SiC**, **GaAs**, **GaP**), однако в них не были обнаружены наноразмерные эффекты [90]. Поры в кремнии образуются при электрохимическом травлении кремниевой пластины (подключается к аноду) в водном растворе плавиковой кислоты (рис. 6.5) [91]. Размеры получаемых пор, толщина пористого слоя и воспроизводимость процесса регулируются изменением анодного тока и длительностью процесса. При погружении в раствор кремниевой пластины на токопроводящем зажиме происходит образование нанопор с обеих сторон пластины и на её кромке. Из-за резистивного падения потенциала процесс

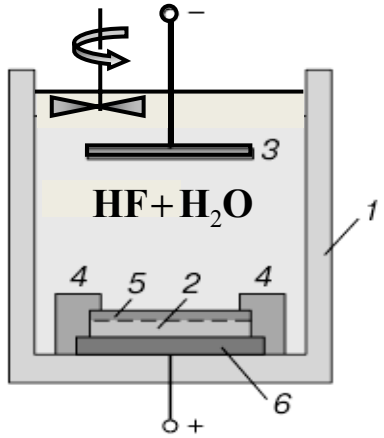


Рис. 6.5. *Электрохимическое травление кремния*: ***1*** *– корпус*; ***2*** *– пластина кремния*; ***3*** *– платиновый катод*; ***4*** *– изолятор*; ***5*** *– растущий пористый слой*; ***6*** *– анод*.

сопровождается неравномерным распределением плотности тока по поверхности пластины от её нижней части к верхней. Для достижения высокой однородности пористого слоя пластину прикрепляют к аноду так, как показано на рис. 6.5. Пластины из низкоомного (сопротивление ниже нескольких ***мОм·см***) кремния не требуют предварительной подготовки, а пластины из высокоомного кремния подвергаются поверхностной металлизации для равномерного протекания электрического тока. Перемешивание раствора способствует удалению газовых пузырьков, которые возникают в результате протекания электрохимических реакций, и улучшает условия формирования пористого слоя.

Химические превращения на поверхности кремниевой пластины протекают с участием дырочно(h^+)-электронного(e^-) обмена:

$$\mathbf{Si} + 2\,\mathbf{HF} + \nu\, h^+ \rightarrow \mathbf{SiF_2} + 2\,\mathbf{H^+} + (2-\nu)\,e^-;$$

$$\mathbf{SiF_2} + 2\,\mathbf{HF} \rightarrow \mathbf{SiF_4} + \mathbf{H_2}\uparrow;$$

$$\mathbf{SiF_4} + 2\,\mathbf{HF} \rightarrow \mathbf{SiH_2F_4},$$

где ν − количество элементарных зарядов, $\uparrow$ − переход вещества в газовую фазу. Протекание указанных реакций требует наличия электронов со стороны раствора плавиковой кислоты, а со стороны кремния – заряженных дырок. Для создания необходимого количества дырок в пластине кремния её поверхность в процессе травления облучается светом. Переход в раствор соединения $\mathbf{SiH_2F_4}$ приводит к образованию нанопор в пластине. Выделяющийся в процессе реакции газообразный водород образует пузырьки на поверхности пластины, удаляемые с поверхности путём введения в раствор *поверхностно-активных веществ* (***ПАВ***, например, абсолютного этанола или уксусной кислоты), которые понижают поверхностное натяжение и регулируют кислотность (***pH***)

раствора. Оптимальное управление процессом, обеспечивающее стабильность рабочего режима и свойств материала (пористость, толщина слоя, форма и размер нанопор), должно контролировать следующие факторы [91, 92]:

− концентрацию плавиковой кислоты в растворе и кислотность раствора;

− содержание в растворе поверхностно-активных веществ;

− тип проводимости, удельное сопротивление и кристаллографическую ориентацию кремниевой пластины;

− рабочие значения температуры, плотности анодного тока, освещённости пластины, скорости перемешивания и времени процесса.

Слой пористого кремния имеет структуру, которая определяется типом проводимости используемого материала для травления. В случае монокристаллического кремния с ***n***-типом проводимости (концентрация дырок мала и составляет $10^{2}...10^{6}\ см^{-3}$) формируется фрактальная, древообразная структура, растущая от поверхности пластины внутрь её объёма. Для кремния с ***p***-типом проводимости (концентрация дырок велика и находится в интервале $10^{14}...10^{18}\ см^{-3}$) характерно образование хаотической структуры пересекающихся пор. В сильнолегированном кремнии (удельное сопротивление материала не более $0{,}05\ Ом \cdot см$) при травлении возникают каналы с диаметром $10\ нм$, которые растут практически под прямым углом к поверхности пластины, при этом пористость (см. формулу (6.1)) может достигать 60%. Пористость слаболегированного кремния существенно зависит от освещённости пластины. При подсветке вне зависимости от типа проводимости в слаболегированном кремнии возникает сеть хаотически расположенных пор с диаметром $2...4\ нм$, а в темноте − в кремнии с ***n***-типом проводимости поры растут в виде цилиндров, почти параллельных друг другу, а пористость материала не достигает $10\ \%$ [90].

Кристаллографическая ориентация кремниевой пластины оказывает влияние на рост пор только в монокристаллическом кремнии с ***n***-типом проводимости, где полости растут вдоль главных кристаллогра-

фических направлений. Увеличение плотности анодного тока в интервале $10...200\ мА/см^2$ вызывает возрастание пористости материала, в то время как повышение концентрации плавиковой кислоты её снижает. Длительность анодной электрохимической обработки кремниевой пластины связана с толщиной пористого слоя линейным законом: чем продолжительнее проводится процесс, тем толще (от десятков нанометров до десятков микрометров) становится пористый слой. При литографическом травлении для получения областей пористости с заданной геометрической конфигурацией используют тонкоплёночные маски из нитрида кремния Si_3N_4 или других соединений, устойчивых к воздействию плавиковой кислоты.

Пористый кремний характеризуется открытой в 1990 году (*L. Canham*) способностью к *люминесценции*, т.е. к поглощению энергии с её последующим переизлучением в видимом (или почти видимом) диапазоне волн. Если процесс излучения поглощённой энергии происходит за время менее $10^{-8}\ с$, то он называется *флюоресценцией*, в противном случае – *фосфоресценцией*. При комнатной температуре кристаллический кремний флюоресцирует (электроны переходят через запрещённую зону) на энергии ***1,125 эВ***, величина которой близка к ширине запрещённой зоны. В указанных условиях пористый кремний демонстрирует сильную люминесценцию с энергиями заметно выше ***1,4 эВ***, стимулируемую фотонным облучением. Положение энергетического пика определяется продолжительностью процесса травления. Причиной люминесценции является преобразование ***3D***-мерной сети нанопор в систему квантовых проволок и точек. Оптические свойства фотоактивного пористого кремния позволяют использовать его при создании цветных дисплеев, интерференционных фильтров, световодов, датчиков влажности, биосенсоров, светоизлучающих устройств и других техничес--ких приборов (рис. 6.6).

Скелетная часть нанопористого кремния содержит кристаллы с размером от единиц до десятков нанометров, т.е. области монокристаллического кремния, не подвергнутые растворению и окружённые про-

Рис. 6.6. *Области применения пористого кремния* [94].

дуктами электрохимических реакций. Если размер кристаллов не превышает $15...20$ *нм*, то наблюдаются квантоворазмерные эффекты. Эти явления приводят к квантованию энергетического спектра носителей заряда, увеличению ширины запрещённой зоны до $1{,}7\ldots3{,}4$ *эВ* и к уменьшению диэлектрической проницаемости [92]. Размер нанокристаллов оказывает существенное влияние на электрофизические и фотоэлектрические характеристики гетеропереходов [93]. В диапазоне размеров $3\ldots45$ *нм* наблюдаются нелинейные вольтамперные характеристики гетеропереходов, которые обусловлены структурными изменениями в плёнке пористого кремния [91], что подтверждается зависимостью спектров люминесценции от толщины плёнки (рис. 6.7). Максимальная фоточувствительность наблюдается при облучении светом плёнок с толщиной $15...18$ *нм*, что согласуется с экспериментами по фотолюминесценции (рис. 6.8). Максимальная чувствительность к ультрафиолетовому облучению зафиксирована для плёнок с толщиной $20\ldots25$ *нм*. Плёнки нанопористого кремния сохраняют способность к фотолюминесценции на протяжении длительного времени, поэтому они могут использоваться при создании сенсоров различного назначения и преобразователей солнечной энергии.

Биосовместимость плёнок пористого кремния открывает возможность их применения для создания биохимических и биологических дат-

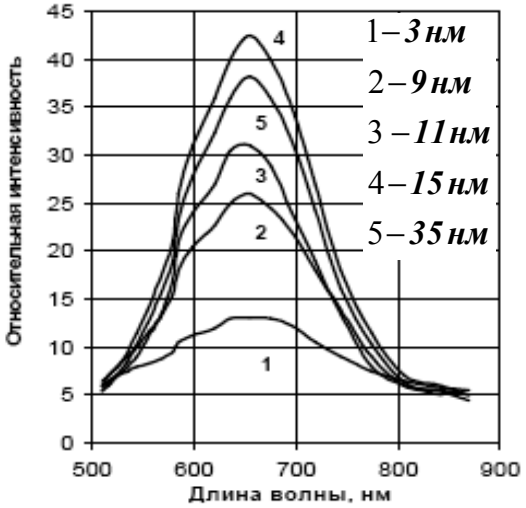


Рис. 6.7. *Изменение спектров люминесценции нанопористого кремния в зависимости от толщины плёнки* [92].

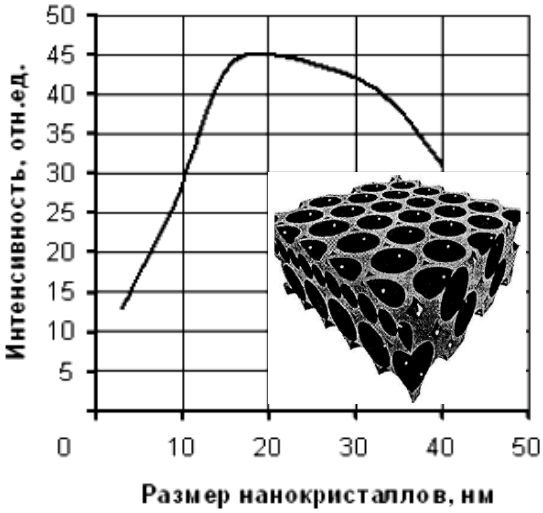


Рис. 6.8. *Интенсивность фотолюминесценции нанопористого кремния* (*вставка*) *в зависимости от размеров нанокристаллов на длине световой волны* $\lambda = 650$ ***нм*** [92].

чиков, например, для детектирования концентрации токсичных веществ.

Оксид алюминия. Уникальность структуры пористого анодного оксида алюминия состоит в том, что она позволяет изготавливать наноразмерные элементы с различной геометрией (столбчатые, нитевидные, конусообразные, пирамидальные и др.) [91]. Такие элементы невозможно воспроизвести известными методами микрообработки, в частности, нанолитографией. Изменяя состав электролита и режимы электрохимического травления, можно получать поры с размером от нескольких нанометров до десятков микрометров (рис. 6.9), вертикально расположенные поры на одинаковом расстоянии друг от друга, добиться высокой воспроизводимости характеристик рабочего режима, геометрии пор и формы ячеек.

Процесс травления обладает масштабной (*скейлинговой*) инвариантностью, т.е. достаточно легко переносится на образцы с бóльшей площадью. Используемые в процессе травления электролиты химически неагрессивны, поэтому электрохимическая ячейка изготавливается из стекла или металла, а катод – из графита или химически индифферент-

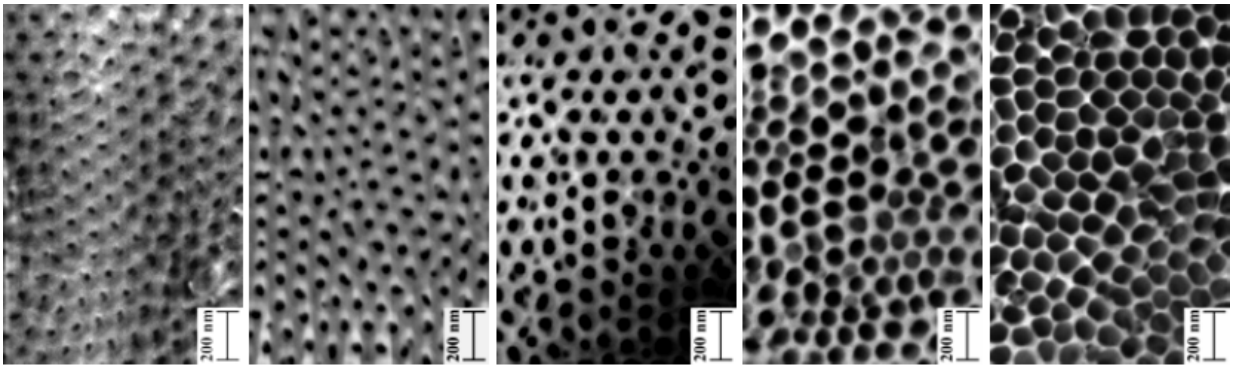


Рис. 6.9. *Пористый оксид алюминия с размером пор от нескольких нанометров до десятков микрометров.*

ного (безразличного) к электролиту металла (алюминий **Al**, титан **Ti**, ниобий **Nb**, тантал **Ta**, сталь).

Интерес к пористому оксиду алюминия связан с возможностью формирования наноструктур на его основе: наноточки, нанонити, столбики, рельефные поверхности, сетки и мембраны. Например, регулярная сеть гексагональных ячеек (рис. 6.9) может использоваться в качестве селективной маски для формирования серии мезоскопических структур из одного вещества на подложке из другого материала (рис. 6.10). Такие и аналогичные наноструктуры представляют значительный интерес при производстве фотографических и эмиссионных приборов, фильтров, мембран, устройств опто- и наноэлектроники, а также сенсоров.

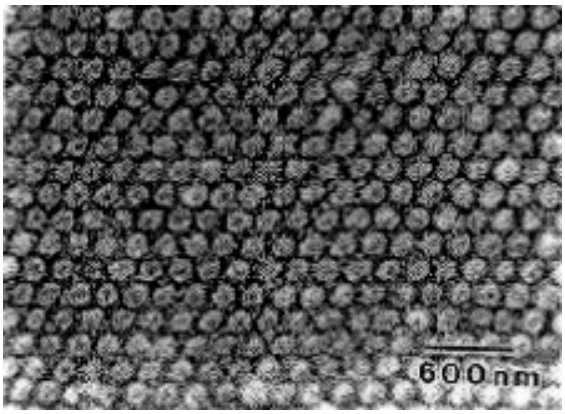


Рис. 6.10. *Мезоскопические структуры из серебряных точек на кремниевой подложке, которые получены осаждением через маску из пористого оксида алюминия* [90].

Анодное оксидирование (окисление) алюминия сопровождается встречной миграцией анионов алюминия $\mathbf{Al}^{+3}$ и катионов кислорода $\mathbf{O}^{-2}$ в электрическом поле большой напряжённости. Оксидирование можно разделить на три стадии:

1) подвод катионов кислорода $\mathbf{O}^{-2}$ из электролита к аноду и протекание

на нём химической реакции с образованием оксида алюминия $\mathbf{Al_2O_3}$;
2) возникновение сплошной наноплёнки барьерного типа на поверхности алюминиевой пластины;
3) рост плёнки с пористой структурой.

Основными донорами кислорода в электролите являются молекулы воды ($\mathbf{H_2O}$), которые вступают в реакцию окисления с алюминием:

$$2\,\mathbf{Al} + 3\,\mathbf{H_2O} \rightarrow \mathbf{Al_2O_3} + 6\,\mathbf{H}^+ + 6e^- .$$

Эта реакция базируется на протекании следующих электрохимических преобразований:
а) ионизация атомов алюминия $\mathbf{Al}$ на границе раздела металл-барьерная плёнка ($\mathbf{Al} \rightarrow \mathbf{Al}^{+3} + 3e^-$), миграция анионов алюминия $\mathbf{Al}^{+3}$ к внешней поверхности барьерного слоя в электрическом поле оксида и поступление электронов во внешнюю цепь для образования тока оксидирования;
б) образование на границе раздела барьерный слой-электролит катионов кислорода $\mathbf{O}^{-2}$ ($\mathbf{H_2O} \rightarrow 2\,\mathbf{H}^+ + \mathbf{O}^{-2}$) с последующей их миграцией в оксидном слое навстречу катионам алюминия $\mathbf{Al}^{+3}$.

В электролитах с кислотностью ***pH=5,5***, которые не растворяют оксид алюминия $\mathbf{Al_2O_3}$, толщина беспористого оксидного слоя на алюминиевой пластине зависит от напряжения между анодом и катодом, которая составляет $\boldsymbol{1{,}4\ нм/В}$. Критическая напряжённость электрического поля $E_c = \boldsymbol{7...8 \cdot 10^6\ В/см}$, ниже этого значения движение анионов алюминия $\mathbf{Al}^{+3}$ и катионов кислорода $\mathbf{O}^{-2}$ прекращается, при этом останавливается и рост оксидной плёнки. Если не достигнута предельная величина, то толщина пористой части плёнки растёт в соответствии с *законом Фарадея*. Толщина барьерного слоя в пористой плёнке во всех используемых электролитах постоянна и пропорциональна $\boldsymbol{1\ нм/В}$.

На поверхности алюминиевой пластины зародышами для образования пор являются места выхода дислокаций на поверхность, границы зёрен, структурные дефекты, линии скольжения и другие неоднородности. В силу случайного и хаотичного распределения неоднородностей на поверхности пластины места зарождения пор также случайны, хао-

тичны и не поддаются упорядочению.

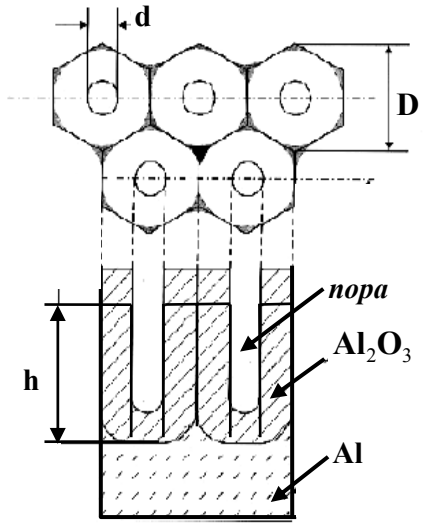


Рис. 6.11. *Ячеистая структура нанопористого оксида алюминия* [93].

Совместно с ростом нанопор начинает нарастать новый оксидный слой, который имеет ячеистую структуру (ячейка имеет вид полусферы). В начальный период времени ячейки будут иметь разные размеры, однако по мере достижения стационарного состояния градиенты анионов и катионов принимают критические значения, способствующие выравниванию радиусов полусфер и формированию гексагональных *ячеек Релея-Бенара* (рис. 6.11) [63, 95].

Оксид алюминия нарастает на стенках шестиугольной призмы с высотой h и диаметром D, а пора с диаметром d растёт вдоль её оси симметрии. Время возникновения и формирования ячеистой структуры зависит от типа используемого электролита и определяется временем достижения током минимального значения при постоянном напряжении. Оно изменяется от ***2 с*** в порообразующих электролитах до ***12 мин*** в ***3 %***-ном растворе тартрата аммония (***pH=5,5***), которое возрастает до ***90 мин*** при кислотности ***pH=7,0***. Поры преимущественно растут в оксидной плёнке, по мере роста более развитые поры поглощают менее развитые. После длительного промежутка времени в областях соприкосновения вершин гексагонов образуются треугольные столбики алюминия. На репликах с поверхности пористого оксида алюминия они выглядят темными участками так же, как и поры. Металл из треугольных столбиков расходуется на полное смыкание шестиугольников. В силу того, что в местах соприкосновения гексагонов плотность тока превышает её значение в других точках, то процесс оксидирования в них протекает быстрее. Это явление приводит к тому, что круговое сечение поры приобретает вид шестиконечной звезды (“*звезда Давида*”).

Диаметр поры определяется типом электролита и не зависит от формующего напряжения [90]. Толщина барьерного слоя в основании

шестигранной призмы не зависит от типа электролита и всегда имеет постоянное значение. С увеличением напряжения формовки уменьшаются количество пор на единице поверхности и объём ячейки, размер ячейки увеличивается, а её диаметр остаётся неизменным. Граница раздела металл-оксид всегда остаётся планарной с периодическим распределением ямок от каждой поры. Основания пор отделяются от металла барьерным слоем, толщина которого несколько меньше, чем у стенок ячейки.

Таким образом, технология получения пористого оксида алюминия состоит из следующих стадий:

− зарождение и рост ячеек беспористой плёнки оксида алюминия барьерного типа;

− зарождение пор на хаотически распределённых по поверхности алюминиевой пластины неоднородностях (места выхода дислокаций, полосы скольжения, структурные дефекты и т.п.);

− рост ячеек и пор в барьерном слое с выходом системы металл-оксидный слой на стационарное состояние;

− возникновение регулярной структуры ячеек почти шестигранноприз-матической формы с порами в виде цилиндров;

− самоорганизующийся режим перехода к плотной упаковке гексагональных ячеек и преобразованием круглого сечения поры в шестиконечную звезду.

6.2. Цеолиты и наноаэрогели

Цеолиты. Минералы, входящие в семейство гидратированных силикатов алюминия (стильбит, клиноптилонит, морденит, фожазит шабазит и гарронит), при нагревании увеличиваются в объёме и выделяют воду. Они были названы *Ф. Кронштедтом* (1756) *цеолитами*, что в переводе с греческого языка означает “кипящие камни” [90]. Способность выделять воду обладают также кристаллогидраты, в состав которых входят молекулы воды ($\mathbf{H_2O}$). Однако минералы типа стильбита могут вы-

делять не только воду, но и другие химические соединения, причём без изменения своей кристаллической структуры (рис. 6.12).

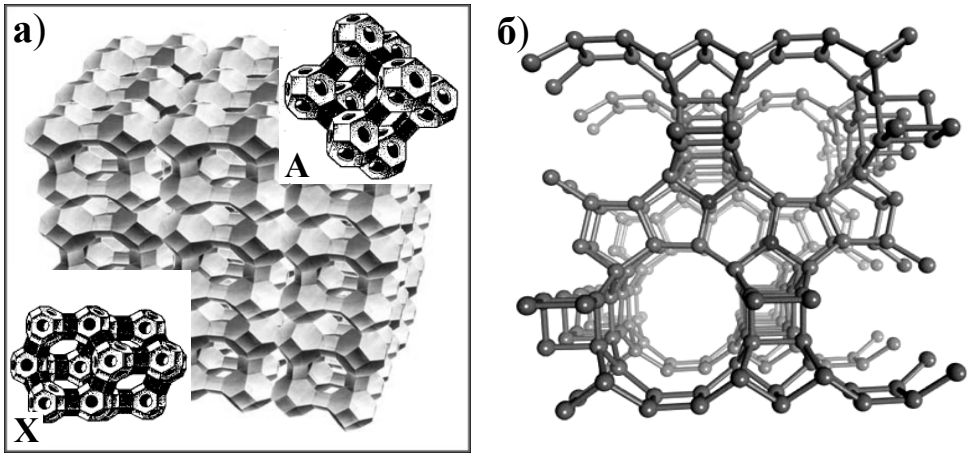


Рис. 6.12. *Схематичный вид цеолита* (а) *и его строение* (б).

Обладая пористым строением, цеолиты адсорбируют различные вещества из газовой фазы, накапливая их внутри пор (рис. 6.3б). Природные цеолиты обладают малой, а синтетические – большой поглощательной способностью. Поэтому цеолиты целесообразно использовать как адсорбенты или катализаторы в химических реакторах (рис. 6.3в). На рис. 6.13 показан вид каталитически активного нанокомпозита на основе алюмосиликата, который был легирован серебром ($\mathbf{Ag}$). Помимо алюмосиликатов в состав цеолитов могут входить щелочные ($\mathbf{Na}, \mathbf{K}, \ldots$) и щелочноземельные ($\mathbf{Ca}$, $\mathbf{Mg}$, $\mathbf{Sr}$, $\mathbf{Ba}, \ldots$) металлы [96-99].

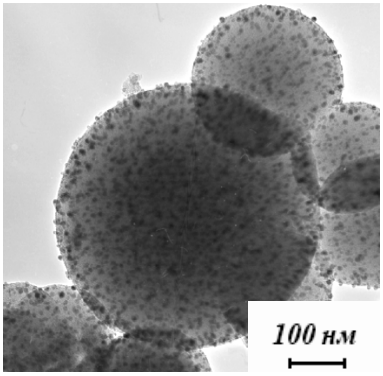


Рис. 6.13. *Алюмосиликатный нанокомпозит “морской ёж”.*

Для всех цеолитов характерно наличие хорошо развитой ***3D***-мерной сети нанопор с входными отверстиями диаметром $\boldsymbol{0{,}26...1}$ ***нм***, наименьший из которых соответствует размеру молекулы воды $\mathbf{H_2O}$ (молекулярные сита). Поверхность нанопор превышает внешнюю поверхность минерала в $\boldsymbol{10^4...10^5}$ раз. Нанокапиллярность строения цеолитов позволяет им адсорбировать вещества из газовой фазы даже при очень низких давлениях.

Среди синтетических цеолитов выделяют ***4*** группы: ***A***, ***X*** (рис. 6.12), ***Y*** (рис. 6.14) и *пентасила* [96-99]. Группа ***A*** (рис. 6.12) представляет собой алюмосиликат натрия, который описывается формулой

$$\mathbf{Na}_{12}[\mathbf{Al}_{12}\mathbf{Si}_{22}\mathbf{O}_{48}]\cdot 27\,\mathbf{H}_2\mathbf{O}$$

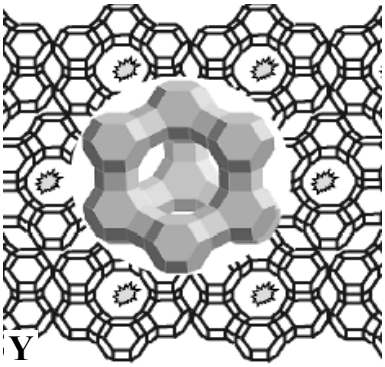


Рис. 6.14. *Схематичное отображение цеолита группы* ***Y***.

и содержит поры с диаметром ***0,4 нм***. Группа ***X*** (рис. 6.12, *фожазит*) характеризуется химической формулой

$$\mathbf{Na}_{86}[\mathbf{Al}_{86}\mathbf{Si}_{106}\mathbf{O}_{384}]\cdot 264\,\mathbf{H}_2\mathbf{O}$$

и наличием пор с диаметром ***1 нм***. Цеолиты группы ***Y*** (***FAU***-цеолиты, рис. 6.14) схожи по структуре с алюмосиликатами ***X***, но отличаются от них химическим составом.

Катионы всех цеолитов легко заменяются на катионы иных элементов, например, в цеолитах группы ***A*** катионы натрия $\mathbf{Na}$ могут замещаться катионами кальция $\mathbf{Ca}$ или калия $\mathbf{K}$. В первом случае диаметр пор возрастает до ***0,5 нм***, а во втором – уменьшается до ***0,3 нм***. Цеолитоподобные материалы возникают при замещении основных элементов алюминия $\mathbf{Al}$ и кремния $\mathbf{Si}$ на бор $\mathbf{B}$ и галлий $\mathbf{Ga}$ или на германий $\mathbf{Ge}$ и фосфор $\mathbf{P}$, соответственно. Цеолиты образованы почти правильными тетраэдрами соединений $\mathbf{AlO}_4$ и $\mathbf{SiO}_4$, вершины которых соединены атомами кислорода $\mathbf{O}$. Соединение вершин тетраэдров с помощью атома кислорода вызывает образование вторичных структур в виде призм (рис. 6.15), колец и сложных многогранников (рис. 6.12а). Сочетание пяти- и шестичленных колец в алюмосиликатах типа *пентасила* (***ZSM***-цеолиты) порождает цепочки (рис. 6.16), образующие слоистые структуры. Цеолиты группы *пентасила* пронизаны прямыми каналами круглого сечения с диаметром ***0,55 нм*** и зигзагообразными (синусоидальными) порами с эллиптическим сечением (см. *вставку* на рис. 6.16б). Недавно синтезированные цеолиты типа ***VPI-5*** и ***MCM -41*** характеризуются порами с диаметрами ***1,2 нм*** и ***1,2…1,5 нм***, соответственно.

Размеры пор внутри одной группы определяются отношением крем-

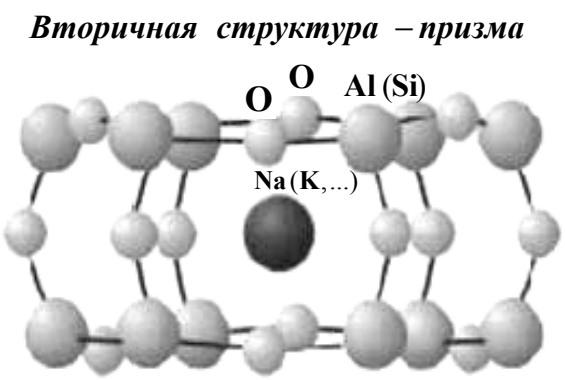


Рис. 6.15. *Структура призмы, образующейся в цеолите.*

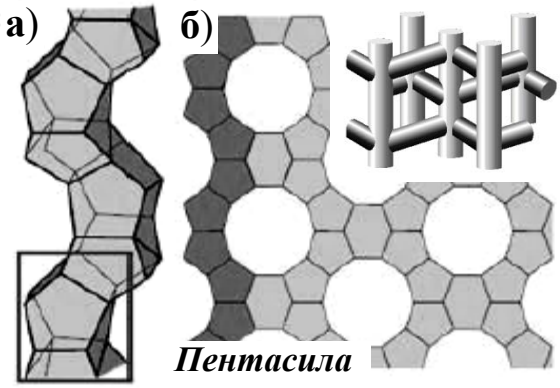


Рис. 6.16. *Цепочка* (а) *и слой* (б) *цеолита группы пентасила.*

ния к алюминию (SiO_2/Al_2O_3), типом катионов и адсорбцией различных молекул. Отношение SiO_2/Al_2O_3 определяется типом кристаллической решётки и условиями синтеза, оно изменяется в достаточно широком интервале. В частности, существенное снижение содержания алюминия в цеолите приводит к образованию почти чистого силиката группы пентасила. Для большинства цеолитов действует *правило Левенштейна*: невозможно образование фрагментов $Al-O-Al$. Именно поэтому в цеолитах группы ***A*** отношение $SiO_2/Al_2O_3 \geq 1$; в алюмосиликатах группы ***X*** оно лежит в диапазоне ***1,3…1,5***; в группе ***Y*** – ***1,5…2,5***. Отношение SiO_2/Al_2O_3 определяет также химическую формулу цеолита, например, при $SiO_2/Al_2O_3 = 2{,}25$ формула алюмосиликата группы ***Y*** имеет вид $Na_{59}(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}$. С ростом отношения SiO_2/Al_2O_3 повышается термическая стабильность цеолитов [93].

Особые свойства цеолитов (обратимость адсорбционного процесса, высокая селективность, наличие разветвлённой ***3D***-мерной сети пор) позволяют использовать их по следующим направлениям:

– разделение веществ по размерам и полярности молекул;

– отделение компонентов с использованием ионообменного механизма.

В этой связи промышленное применение цеолитов связано с:

- обезвоживанием газов и жидкостей;
- очисткой газов и жидкостей от нежелательных примесей;
- разделением углеводородов на фракции (рис. 6.17);

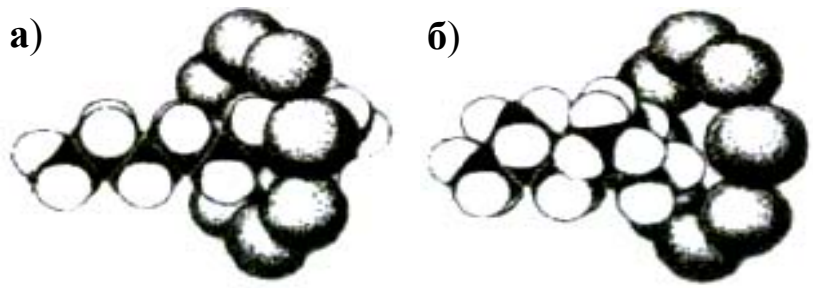


Рис. 6.17. *Вход в канал поры линейной молекулы* (а) *и стерическая блокада перемещения разветвлённой молекулы* (б).

- удалением из воды катионов тяжёлых металлов (фильтрование);
- поглощением радионуклидов в атомной энергетике.

В большинстве практических приложений цеолиты оказываются более эффективными адсорбентами, чем широко распространённые силикагель и активированный уголь.

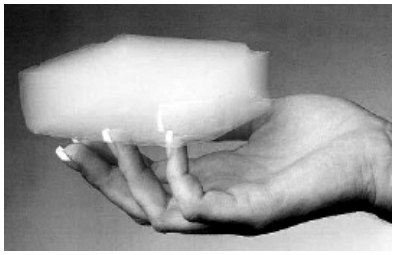


Рис. 6.18. *Внешний вид наноаэрогеля.*

Наноаэрогели. Аэрогели представляют собой пористые твердотельные материалы с жёстким каркасом и большим объёмом внутренних пор, который значительно превышает объём каркаса (рис. 6.18). Аэрогели созданы на основе оксидов $\mathbf{Li_2O}$, $\mathbf{Cu_2O}$, $\mathbf{MgO}$, $\mathbf{B_2O_3}$, $\mathbf{TiO_2}$, $\mathbf{Al_2O_3}$, $\mathbf{Fe_2O_3}$, $\mathbf{ZrO_2}$, $\mathbf{SiO_2}$ (рис. 6.19).

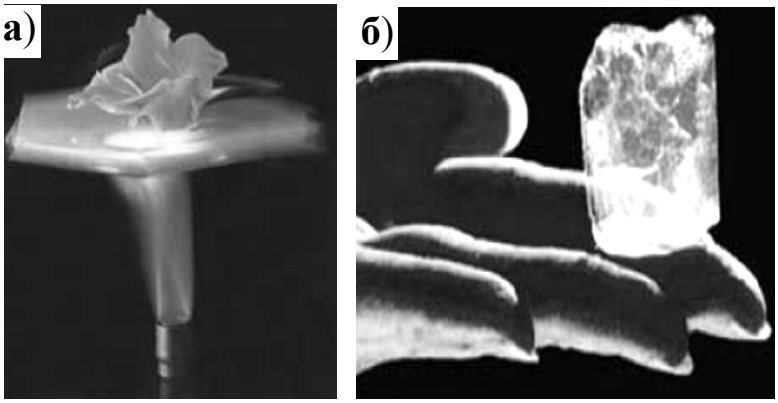


Рис. 6.19. *Аэрогели* $\mathbf{SiO_2}$ (а) *и* $\mathbf{TiO_2}$ (б) *с пористостью* ***95...98 %***.

Аэрогели состоят из фрактальных агрегатов, образующихся при росте отдельно взятых частиц. Они характеризуются разреженной, расползающейся структурой с одинаковыми геометрическими элементами различных масштабов [90]. Рост фрактальных агре-

гатов сопровождается возникновением новых пустот, которые отделены друг от друга каркасными прослойками нанометровой толщины, и уменьшением объёма каркаса вещества. Высокая внутренняя пористость аэрогелей позволяет использовать их в качестве ёмкостей для хранения различных веществ.

Удельная площадь внутренней поверхности пор S_p (*площадь поверхности пор* на ***1 грамм*** вещества) определяется средним радиусом пор r_p (его максимальное значение достигает значения из диапазона $\boldsymbol{35...120\ нм}$) и плотностью вещества ρ:

$$S_p = 3/(r_p \cdot \rho)\,. \qquad (6.2)$$

Например, для аэрогеля $\mathbf{SiO_2}$ с плотностью вещества $\rho = \boldsymbol{2{,}2\ г/см^3}$ при среднем радиусе пор $r_p = \boldsymbol{2\ нм}$ величина $S_p = \boldsymbol{700\ м^2/г}$ (для реальных аэрогелей $S_p = \boldsymbol{300...1000\ м^2/г}$ [100]). Отметим, что повышение температуры до $\boldsymbol{1073\ K\ (800\ ^oC)}$ практически не изменяет структуры аэрогеля $\mathbf{SiO_2}$. Однако повышение температуры до $\boldsymbol{1500\ K\ (\approx 1230\ ^oC)}$ приводит к укрупнению наночастиц от ***4 нм*** до ***20 нм***, увеличению плотности аэрогеля от ***0,14*** до $\boldsymbol{1{,}4\ г/см^3}$ и уменьшению удельной площади поверхности с ***740*** до $\boldsymbol{36\ м^2/г}$.

Аэрогели обладают целым рядом уникальных свойств, определяющих сферу их применения:

1. Скорость звука в аэрогелях значительно ниже, чем в других агрегатных состояниях вещества, поэтому их можно использовать в акустических линиях задержки.
2. Для аэрогелей характерна низкая теплопроводность, например, для аэрогеля $\mathbf{SiO_2}$ коэффициент теплопроводности лежит в диапазоне $\boldsymbol{10...20\ мВт/(м^2 \cdot K)}$ при изменении температуры от ***0*** до $\boldsymbol{100\ ^oC}$ (теплопроводность воздуха $\boldsymbol{26\ мВт/(м^2 \cdot K)}$ при температуре $\boldsymbol{300\ K}$), поэтому аэрогели используются в качестве теплоизоляционных материалов.
3. Наноаэрогели также характеризуются хорошими эмиссионными

свойствами: бомбардировка электронами с энергией несколько сот ***эВ*** пористых плёнок из оксида алюминия $\mathbf{Al_2O_3}$ вызывает вторичный эмиссионный ток, который по величине превосходит исходный ток в $\boldsymbol{10^3}$ раз. Вторичный эмиссионный ток вызывается лавинным размножением электронов в пористом диэлектрике под воздействием электрического поля положительных зарядов, накопленных в нанопорах [90]. Электроны, ускоряемые полем, каждый раз выбивают всё новые и новые заряженные частицы с поверхности пор, поэтому число электронов нарастает лавинообразно. Этот эффект позволяет применить аэрогели для создания *черенковских детекторов* ядерного и электронного излучений, а также многозарядных ионов.

4. Развитая нанопористость (наличие перколяционных путей) аэрогелей позволяет использовать их в качестве нанофильтров.
5. Способность аэрогелей накапливать различные вещества открывает перспективу их использования в качестве катализаторов и адсорбентов в химических реакторах.

6.3. Нанопористые материалы и их свойства

Эффективное использование энергетических ресурсов и развитие энергосберегающих технологий определяют современный статус высокоразвитых стран, ход научно-технического прогресса и успешность инновационной политики. Среди всех видов энергии (механическая, тепловая, химическая и т.д.) самой организованной и удобной для потребителей является электрическая энергия. Однако в отличие от других видов электрическая энергия слабо поддаётся длительному хранению. Поэтому для развития мобильных электронных устройств необходимо создание накопителей электрической энергии, которые способны длительное время работать в автономном режиме и в широком диапазоне значений внешних параметров. В качестве многократно перезаряжаемых источников тока исследуют электрохимические конденсаторы (*суперконденсаторы* или *ионисторы*) с двойным электрическим слоем. Эти устройства представляют собой промежуточное звено

(гибрид) между электрической батарейкой и аккумулятором. Накопление заряда и энергии происходит на границе раздела материалов с электронной и ионной проводимостью. Полная энергия, накопленная в ионисторе, зависит от площади поверхности раздела материалов, поэтому наиболее перспективными для разработки суперконденсаторов являются нанопористые материалы с развитой ***3D***-мерной сетью пор.

Одним из перспективных материалов в нанопористом состоянии является *углерод* [101, 102] и его *наноформы* (например, углеродные нанотрубки), интерес к которым связан с их стойкостью по отношению к различным электролитам, относительно простой технологией получения, распространённостью в природных условиях и дешевизной. Для получения дешёвого нанопористого углерода пригоден практически любой органический объект (например, фруктовые косточки [102]). Поры в углероде образуются за счёт его взаимодействия с парами воды, выделения связанной воды или угара. Другой способ получения нанопористого углерода состоит во взаимодействии карбидов металлов с хлором **Cl**, который образует с металлами летучие соединения [103], или термолиз ископаемых углей в присутствии щелочей [104]. Характеристики нанопористого углерода, полученные для различных карбидов, приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2.

Характеристики нанопористого углерода [103].

Исходный карбид	Средняя плотность, г/см^3	Удельный объем пор, см^3/см^3	Удельная поверхность, м^2/г	Диаметр пор (в максимуме кривой распределения, нм)
SiC	0,91	0,67	879	0,6
TiC	0,99	0,72	663	0,6
B_4C	0,55	1,08	2200	2,0
Mo_2C	0,52	1,31	2110	2,0

Накопление электрического заряда на обычном, электрохимическом и электрохимическом с нанопористым углеродным электродом схематично показано на рис.6.20. Из рис.6.20 в видно, что двойной электрический слой в случае ионистора имеет фрактальное строение, соответствующее структуре ***3D***-мерной сети пор.

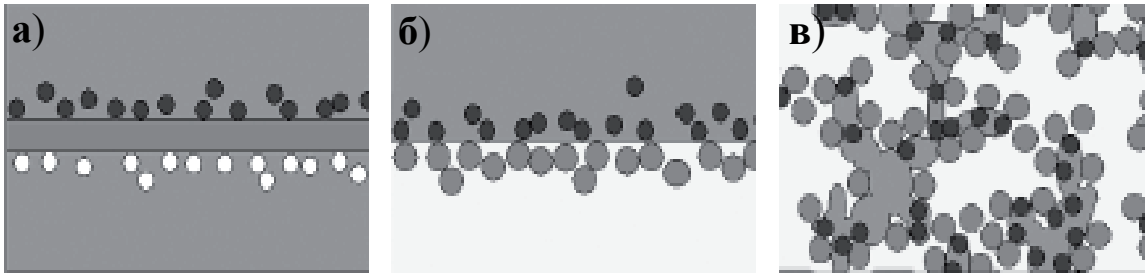


Рис. 6.20. *Накопление электрического заряда на обычном* (а), *электрохимическом* (б) *и суперконденсаторе* (в) [103].

По сравнению с традиционными конденсаторами ионисторы имеют меньшие размеры (в ***5…10*** раз), герметичны, не требуют обслуживания в течение всего срока службы, характеризуются длительным интервалом работы (более ***500 000*** циклов в режиме “зарядка/разрядка” в течение ***100 000*** часов) в достаточно широком диапазоне температур (от $-60\,^{o}C$ до $+120\,^{o}C$), сочетанием высокой удельной энергии (***5 Вт-ч/кг***) и мощности (***5 кВт-ч /кг***) [103].

При создании электрохимических конденсаторов с высокой ёмкостью было предложено использование связок *углеродных нанотрубок* длиной ***20 мкм*** в виде пучка с диаметром ***2 мкм***, в которые способен проникать электролит [105, 106]. Готовые электроды имели следующие характеристики:

− плотность материала $0{,}8\ г/см^3$;

− высокая пористость электрода с удельной поверхностью $450\ м^2/г$;

− удельное сопротивление $160\ Ом/см$;

− удельная ёмкость электрохимического конденсатора $104\ Ф/г$;

− удельная мощность ионистора более $8\ кВт\text{-}ч/кг$;

− удельное энергосодержание $1{,}5\ кДж/кг$.

Ещё одним перспективным направлением использования связок ***УНТ*** является их применение в химической технологии, так как наряду с химической стабильностью и развитой удельной поверхностью, они способны присоединять к себе разнообразные радикалы. Эти радикалы могут служить каталитическими центрами или зародышами для химических превращений [106]. Высокая удельная поверхность нанопористого

углерода в виде многократно и хаотически скрученных между собой ***УНТ*** открывает возможность его использования в качестве фильтров и селективных мембран. Кроме того, нанопористый углерод используется в датчиках, основанных на изменении термо-***ЭДС*** или сопротивления при адсорбции молекул различных газов [107].

При создании мембран используют упорядоченные слои волокнистого наноуглерода с переменной пористостью (*градиентно-пористый материал*), выращенные на кремниевой подложке [108]. Слой состоит из нановолокон и нанотрубок с диаметрами $30...150$ ***нм*** и $20...50$ ***нм***, соответственно, его толщина достигает значений из интервала $0{,}1...0{,}4$ ***мкм***, а удельная поверхность − $100\ м^2/г$. Сочетание полимерных мембран с углеродным нановолокном (до 10%) способствует увеличению газопроницаемости для углеводородов в $2...3$ раза, а также в 3 раза повышению селективности мембраны [106, 109]. Отметим, что порошки из нанопористого углерода обладают хорошими эмиссионными свойствами [110].

Введение в нанопоры углерода или другого нанопористого материала различных химических элементов в виде *нанообъектов* приводит к возникновению новых физических свойств. Характеристики таких нанокомпозитов определяются размерными конфайментами (ограничениями) в пределах нанообъекта и коллективным взаимодействием элементов, внедрённых в матрицу [111].

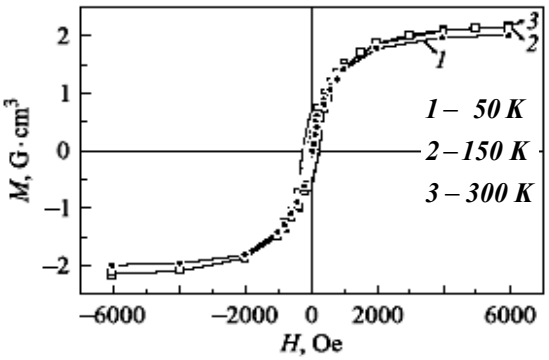


Рис. 6.21. *Кривые перемагничивания для нанопористого углерода с введённым никелем* [111].

Особенно ярко эти эффекты проявляются при введении в поры ***d***-металлов (**V**, **Cr**, **Mn**, **Fe**, **Co** и **Ni**) из-за изменения магнитных свойств нанопористого материала. На рис. 6.21 продемонстрированы кривые перемагничивания при разных температурах для нанопористого углерода **C** после введения нанокластеров никеля [111].

При пропитке нанопористого материала магнитной жидкостью (например, пористого оксида кремния карбонилом железа) возникают волокнистые нанокомпозиты или ферромагнитные проволоки (рис. 6.22). Полученные ферромагнитные проволоки обладают рекордными значениями коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, что делает их перспективными материалами для носителей информации со сверхплотной записью.

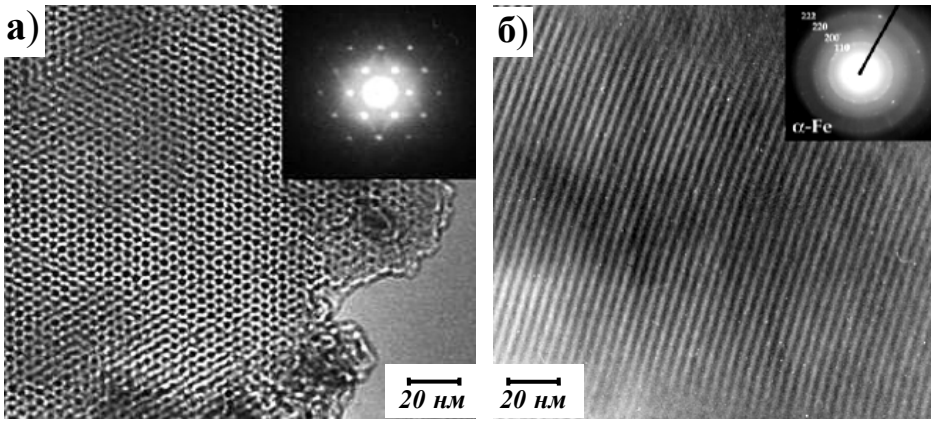


Рис. 6.22. *Вид с торца пор мезопористой матрицы на базе оксида кремния* (а) *и нанопроволоки железа в ней* (б) (на вставках приведены ***ПЭМ***-снимки материалов).

Разработка и создание оптических покрытий опираются на использование пористых полупроводников с низкими значениями диэлектрической проницаемости (*low-**k** dielectrics*) [112, 113]. Адсорбирование пористыми полупроводниками *наночастиц*, особенно при упорядоченном расположении пор, порождает оптическую анизотропию (двулучепреломление формы [112]). Если характерные размеры нанопор и наноструктур значительно меньше длины волны излучения, то пористый полупроводник можно рассматривать как однородную оптическую среду с управляемым значением диэлектрической проницаемости (модель эффективной среды). Возможность управления диэлектрической проницаемостью среды позволяет создавать фотонные кристаллы, оптические среды и устройства с заранее заданными параметрами (величинами двулучепреломления и дихроизма, показателем преломления). Для разработки на основе неоднородных пористых нанокомпозитов оптических *лазеров* (*random lasers*) и увеличения эффективности нелинейно-оптиче-

ских явлений очень важными представляются исследования о распространении света в таких средах.

В частности, исследования анизотропии показателя преломления плёнок окисленного пористого кремния показали, что с увеличением анизотропии оптические спектры демонстрируют сдвиг интерференционных максимумов и минимумов в инфракрасную область. Анализ полученных спектров показал, что двулучепреломление сохраняется, зависит от плотности тока по нелинейному закону (рис. 6.23) и его величина уменьшается на порядок. Величина двулучепреломления зависит от пористости исследуемого образца и достигает максимального значения ($\Delta n = 0{,}025$, что в 2 раза превышает анизотропию кристаллического кремния) при наибольшей пористости плёнки окисленного пористого кремния. В неупорядоченных, неоднородных, оптических средах на базе нанопористых полупроводников длина свободного пробега фотонов уменьшается с увеличением пористости, что может проявляться как слабая *андерсоновская локализация* [113].

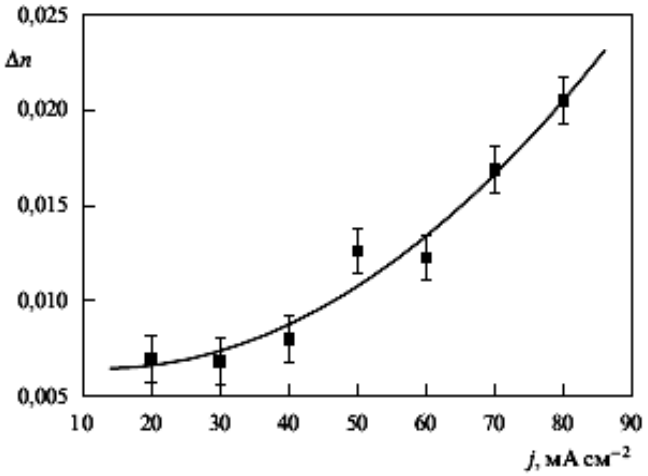


Рис. 6.23. *Зависимость величины двулучепреломления окисленного пористого кремния от плотности тока* [112].

6.4. Фильтры и мембраны

Процессы разделения компонентов в гомо- или гетерофазных системах при помощи пористых перегородок, которые задерживают одни элементы этих систем и пропускают другие, называют *фильтрованием* [114, 115]. Эти процессы позволяют разделить систему на две составляющие, например: а) аэрозоли − на чистый газ и сухой осадок или на чистый газ и жидкость; б) суспензию − на чистую жидкость и влажный осадок. Процессы движения жидкостей и газов через пористую среду

называется *фильтрацией*. Фильтрация зачастую сопровождается выпадением и накоплением осадков на поверхности фильтра, требующего регулярной очистки от них. В промышленных и коммунальных установках применяют различные режимы фильтрования в зависимости от разности давлений ΔP по обе стороны фильтра и скорости фильтрования $v_ф$:

1) ΔP − неизменна; $v_ф$ − уменьшается с течением времени;
2) ΔP − увеличивается с течением времени; $v_ф$ − постоянна;
3) ΔP − увеличивается с течением времени; $v_ф$ − переменная.

Фильтровальная перегородка имеет форму плоскости или цилиндра. Скорость потока жидкости или газа в порах перегородки прямо пропорциональна ΔP и обратно пропорциональна сопротивлению, возникающему при движении через поры и слой выпадающего осадка. Разность давлений ΔP создаётся при помощи компрессоров, жидкостных поршневых или центробежных насосов, а также гидростатическим давлением самой разделяемой суспензии. Интенсификация фильтрационного процесса осуществляется внешними воздействиями, например, виброакустическим или электромагнитным.

Устройство, предназначенное для фильтрования газов и жидкостей, называется *фильтром*. В зависимости от вида фильтровальной перегородки фильтры разделяются на:

− фильтры *с зернистой загрузкой* (порошки природного и искусственного происхождения: кварцевый песок, угольная и керамзитовая пыль и др.), размер зерна лежит в диапазоне $\boldsymbol{0{,}3...2}$ ***мм***, а толщина слоя − $\boldsymbol{0{,}5...4}$ ***мм***;

− *сетчатые* фильтры (фильтрующий слой: мелкие металлические сетки, стеклоткань, текстильная ткань и др.);

− *намывные* фильтры (в качестве фильтрующих порошков, которые накапливаются на каркасе фильтра, применяют диатомит, перлит, древесную муку и др.);

− фильтры с перегородкой из *эластичного* или *жёсткого объёмного пористого материала* (*мембраны*, от лат. membrana − *кожица*, *пере-*

понка).

Для предварительной очистки больших объёмов жидкости или газа от посторонних примесей используют сетчатые фильтры, а для достижения необходимой степени очистки − фильтры с зернистой загрузкой. Селективная и высокая степень очистки достигается только с помощью мембранных фильтров.

По конструктивному исполнению фильтры разделяют на *открытые* и *напорные*. В открытых фильтрах давление в надзагрузочном пространстве определяется высотой жидкости над фильтрующим слоем, а в напорных – задаётся используемым насосом. По временному фактору работы выделяют периодически и непрерывно действующие фильтры. В первом случае фильтровальная перегородка неподвижна (на всех элементах перегородки протекают одни и те же процессы), а во втором – непрерывно перемещается по замкнутому пути (на разных частях перегородки могут осуществляться разные процессы). В зависимости от направлений потока фильтрата и силы тяжести, способствующей выпадению осадка, выделяют фильтры с вертикальным и горизонтальным расположением перегородки. Наибольший интерес представляют фильтры-мембраны как естественного, так и искусственного происхождения.

Нанопористая плёнка, пронизанная сквозными каналами с диаметрами не более $\boldsymbol{10\,нм}$, называется *мембраной*. Мембраны характеризуются различной проницаемостью для разных атомов и молекул, поэтому они используются для разделения компонентов газовых смесей и жидких растворов. Мембранная технология была позаимствована у живых клеток биологических организмов. Толщина мембраны в тысячи раз меньше размера самой клетки. Она регулирует потоки вещества, поступающие и исходящие из клетки. Избирательная проницаемость мембранного фильтра (рис. 6.3 в) обеспечивает жизнедеятельность клетки. Помимо этого, создание полезных биологических наноматериалов на основе самосборки мембран и биополимеров (например, вирусов) приводит к появлению биологических сенсоров высокой точности и средств доставки лекарства в точно определённое место организма.

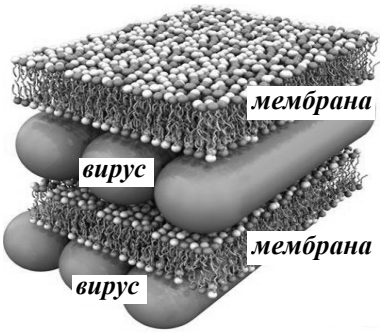


Рис. 6.24. *Биокомпозит типа* "*слоёный пирог*".

Образование биокомпозитного наноматериала происходит за счёт электростатического взаимодействия положительно заряженных клеточных мембран и отрицательно заряженных биополимеров (рис. 6.24). Клеточные мембраны и вирусы собираются в структуру типа "*слоёный пирог*", в которой они располагаются послойно. Поры в "*слоёном пироге*" достигают размера порядка ***10 нм***, что позволяет использовать наноматериал в виде высокоточного фильтра. "Захват" молекул определённого размера является одним из важных моментов сборки наноприборов и наномашин.

Сортировка частиц по размерам с помощью полупроницаемых мембран осуществляется с помощью *осмоса*, *обратного осмоса*, *диализа* и *ультрафильтрации* [90, 116]. В случае *осмоса* возникает поток растворителя из области с меньшей концентрацией в область с бóльшим содержанием (рис.6.25 а).

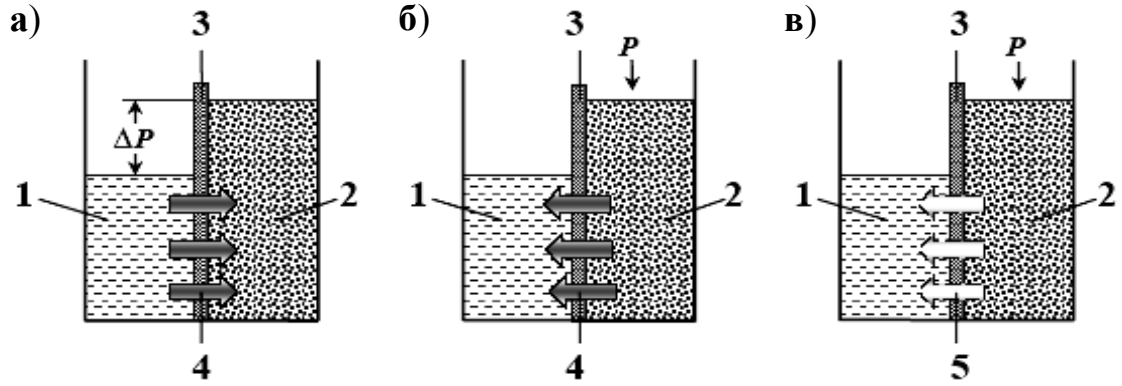


Рис. 6.25. *Процессы осмоса* (а), *обратного осмоса* (б), *диализа и ультрафильтрации* (в): ***1*** *– чистая жидкость*; ***2*** *– коллоидный раствор*; ***3*** *– мембрана*; ***4*** *– поток растворителя*; ***5*** *– поток примесей.*

В результате перемещения растворителя возникает осмотическое давление, которое препятствует дальнейшему переносу жидкости. Разделительная очистка жидкости производится с использованием *обратного осмоса* (рис. 6.25б) под действием давления, превышающим осмоти-

ческое давление. Для реализации способа обратного осмоса применяют мембраны (например, из ацетата целлюлозы) с размером пор менее ***1 нм***, способные задерживать растворённые молекулы и ионы. При обратном осмосе растворитель перемещается в направлении, противоположном движению жидкости при осмосе. Проведение *диализа* (от греч. "*diálysis*" – отделение, разложение) сопровождается очисткой коллоидного или другого раствора от примесных молекул и ионов (рис. 6.25в).

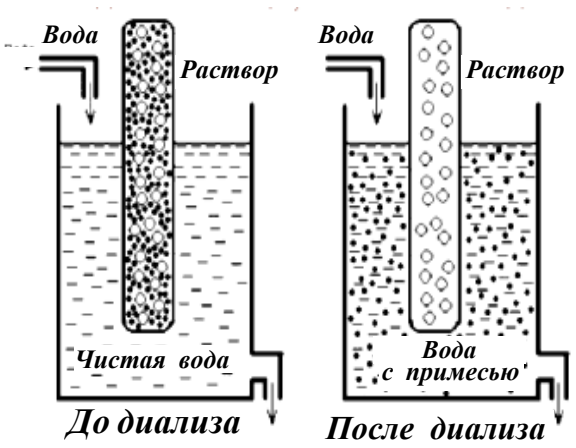


Рис. 6.26. *Процесс диализа раствора* (*примесь выделена чёрными точками*).

В изотермических условиях примесные частицы диффундируют через мембрану в чистый растворитель под действием градиента своего химического потенциала. Приложение к раствору внешнего давления интенсифицирует диализ (рис. 6.26), поэтому такой процесс называют *ультрафильтрацией* [93]. Диализ и ультрафильтрация, например, используются в искусственной почке, которая выполняет основные функции почки человека. Она выделяет отработанные продукты из крови (мочевину, токсины и др.), а также регулирует кровяное давление, электролитный и водный баланс.

При обычной фильтрации газовых смесей и жидких растворов используют давление до ***2 атм*** (около ***200 000 Па***) и фильтры, которые позволяют отделить от газа или жидкости частицы с размером более ***10 мкм***: цветочную пыльцу, водные грибы, простейшие организмы, эритроциты, пепел, угольную пыль и т.п. Для отделения частиц с размером ***0,1… 10 мкм*** применяют метод микрофильтрации *Зигмонди* (1922), который осуществляется при избыточном давлении до ***5 атм***. Функциональная связь между диаметром пор и необходимым давлением определяется по капиллярной модели *Хагена-Пуазейля* (сквозные поры представлены в виде цилиндров, проходящих через мембрану перпендику-

лярно её поверхностям). Методом микрофильтрации получают чистую, стерильную воду, проводят осветление и стабилизацию вин, сохраняют первоначальный аромат продуктов питания, например, вкус и аромат свежего пива. Для разделения молекул или ионов был предложен метод обратного осмоса, который в настоящее время является самым рентабельным методом опреснения морской, океанской и подземной солоноватой воды (*Манегольд* (1929)). Метод *ультрафильтрации Бехгольда* (1907) реализуют с применением избыточного давления от ***2*** до ***10 атм***. Ультрафильтрация позволяет отделять коллоидные растворы, растворы высокомолекулярных соединений и электролиты. С её помощью концентрируют различные растворы (фруктовые соки, кофе, молоко до сливок, белки из молочной сыворотки, яичный белок и т.п.), выделяют альбумин и другие белки из крови, стерилизуют воду от бактерий и вирусов. Промежуточным между ультрафильтрацией и обратным осмосом является метод нанофильтрации, проводимый под давлением ***8***…***13 атм***.

При обычной фильтрации на поверхности фильтра происходит выпадение осадка, а на мембранах это явление практически отсутствует, особенно при использовании избыточного давления. Помимо давления к раствору можно прикладывать электрическое поле (электродиализ), которое обеспечивает более полную очистку раствора от ионов и молекул примеси. Поэтому мембранные технологии более эффективны по сравнению с теми, которые используют испарение, осаждение, замораживание или дистилляцию. С помощью мембран можно извлечь из раствора элементы, трудно отделяемые от компонентов системы другими методами (например, редкоземельные металлы) или необходимые для дальнейшего использования (например, бор из сточных вод).

Для изготовления мембран зачастую применяют полимерные материалы [90]: поливинилкарбонат, полиуретан, полиамид, полиэтилен и другие. При этом мембраны должны удовлетворять следующим требованиям:

1) технологичность изготовления;

2) высокие значения удельной производительности (проницаемости) и разделяющей способности (селективности);

3) устойчивость рабочего режима и постоянство характеристик по отношению к действию компонентов разделяемой среды;
4) достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа, транспортирования и хранения мембран;
5) низкая стоимость.

Мембраны разделяют на *диффузионные* (*непористые*) и *пористые*. Мембраны первого типа являются гелями, через которые диффундируют частицы очищаемого раствора. Их используют для разделения элементов с близкими свойствами, но с различными размерами частиц. Проницаемость диффузионных мембран не изменяется с течением времени, так как в них практически отсутствуют поры, в которых могут осаждаться компоненты смесей и растворов. Пористые полимерные мембраны получают путём введения в полимер добавок, которые затем удаляются тем или иным способом. Способами изготовления пористых мембран являются:
а) ***сухой*** (*спонтанный*). Полимер (например, эфиры) добавляют в растворитель (например, ацетон) совместно с порообразующими добавками (бутанол, этанол, вода и др.), получают плёнку и высушивают;
б) ***коагуляционный***. В летучий растворитель вводят ацетату целюлозы с порообразователем, наливают раствор тонким слоем на стеклянную пластину, подсушивают в течение нескольких минут, а затем погружают в холодную воду, где выдерживают подложку до отделения плёнки от подложки. Плёнку обрабатывают водой, температура которой незначительно отличается от температуры стеклования полимера. В результате такой термообработки происходит усадка пористой структуры, что приводит к повышению селективности готовой мембраны;
в) ***термальный***. Мембраны получают термической желатинизацией смеси полимера с соответствующими пластификаторами, т.е. получают термический гель, из которого прессуют плёнку при температуре $200\,^{o}C$, промывают водой для удаления добавок. Полученные таким образом мембраны имеют улучшенные механические свойства и повышенную водопроницаемость.

Помимо полимерных мембран применяют мембраны с *жёсткой структурой* (металлические или из пористого стекла) и эластичные (например, из прорезиненной ткани). Металлические мембраны изготавливают:

− выщелачиванием или возгонкой одного из компонентов сплава (получают высокопористые мембраны с очень узким распределением по размеру пор);

− спеканием металлических порошков при высокой температуре.

Металлические мембраны отличаются однородностью структуры и достаточно узким распределением по размерам пор. Они не разрушаются бактериями, химически стойки в различных средах, могут подвергаться термической обработке, легко очищаются обратным током жидкости или прокаливанием. Мембраны из *микропористого стекла* характеризуются очень высокой устойчивостью рабочих параметров, термической, химической и биологической стойкостью, жёсткостью структуры. Эти свойства позволяют использовать их при разделении растворов в широком интервале кислотности и осуществлять стерилизацию. Мембраны из микропористого стекла с размером нанопор от ***2 нм*** до ***100 нм*** изготавливают в виде пластин, плёнок, трубок или капилляров. Эластичные мембраны изготавливают из прорезиненной ткани или резины, их применяют в пневматических приборах с высоким классом точности измерений. Использование эластичных мембран позволяет упростить конструкцию и уменьшить габаритные размеры пневматических приборов.

Диапазон применения мембран довольно широк:

− *селективные* мембраны, задерживающие одни компоненты и пропускающие другие элементы, используют в упаковках продуктов питания, в системах кровообращения, в искусственной почке;

− *диализные* (*электродиализные*) мембраны применяют при производстве искусственных волокон, для очистки желатина и при изготовлении лекарств;

− *ядерные* (*нуклеопорные*) мембраны получают путём облучения высо-

коэнергетическими ионами стеклянных или других плёнок; размер образуемых каналов лежит в интервале $0{,}1...5$ ***нм***; мембраны используются в методах получения сверхчистых веществ;

− *асимметричные* или *анизотропные* мембраны (например, из полисульфона) применяют в биологии и медицине для отделения частиц субмикронных размеров;

− *биологические* мембраны с белково-липидной структурой используют для избирательного пропускания в одном направлении ионов определённого вида (биодиод), при исследовании и лечении сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний, при создании биоэнергетических установок и солнечных батарей;

− *керамические* мембраны (например, из пористого оксида алюминия $\mathbf{Al_2O_3}$) для разделения жидкостей.

В заключение отметим, что мембранная технология является экологически чистым и экономически выгодным методом по сравнению с конкурирующими методами разделения веществ. Кроме того, нанопористые мембраны могут оказаться очень эффективными в качестве трансплантантов для биологической защиты человеческого организма в случае повреждения клеточных мембран.

6.5. Клеточная "кожа"

Клеточные мембраны – это сложные, высокоорганизованные, надмолекулярные структуры, ограничивающие клетки и их содержимое (органоиды: цитоплазма, митохондрии, хлоропласты, лизосомы и т.п.) от внешнего окружения. Основным и универсальным покровом всех клеток является *плазматическая мембрана* или *плазмалемма* (рис. 6.27). Она представляет собой тончайшую плёнку (толщина ~ ***10 нм***), которая покрывает всю клетку. Плазмалемма состоит из молекул белков и двойного слоя (бислоя) фосфолипидов, которые расположены *гидрофильными* головками к внутренней и внешней водной среде, а *гидрофобными* хвостами – друг к другу. К бислою могут примыкать, быть в

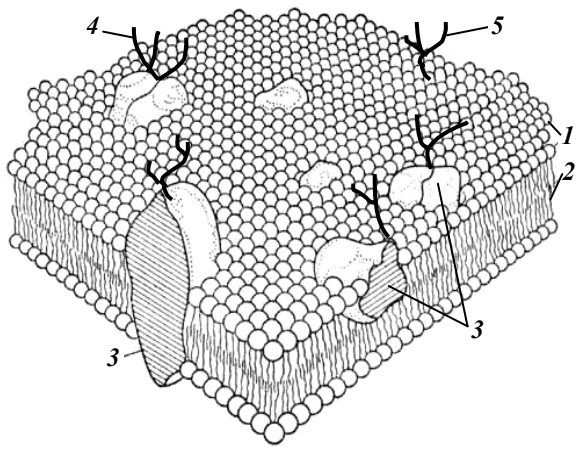


Рис. 6.27. *Строение биологической мембраны*: ***1*** *– полярная головка молекулы липида*; ***2*** *– углеводородная цепь липида* (*хвост*); ***3*** *– белки*; ***4*** *– гликопротеины*; ***5*** *– гликолипиды.*

него погружёнными или пронизывать его насквозь (*пора*) белковые молекулы. Посредством белковых пор клетка может обмениваться с внешней средой водорастворимыми веществами. В зависимости от типа мембраны в весовом отношении на долю липидов приходится ***25...60*** %, на белки − ***40...75*** %, содержание углеводов в составе мембраны может достигать ***2...10*** % [117-119], а связанной воды – около ***20*** %. В состав плазмалеммы могут входить полисахариды в виде коротких и сильно разветвлённых молекул, прикрепляющихся к белкам (*гликопротеины*) или к липидам (*гликолипиды*). Гликолипидные “усы” служат для распознавания факторов внешней среды и взаимного узнавания родственных клеток, что используется при дифференциации клеток в процессе образования тканей и при оплодотворении. Полисахаридный слой (или *гликокаликс*) толщиной около ***10...20 нм*** покрывает сверху плазмалеммы животных клеток.

Молекулы липидов и белков не связаны между собой ковалентными связями, поэтому могут свободно перемещаться относительно друг друга (*текучесть*). Текучесть мембран позволяет им быстро изменять форму, восстанавливаться после повреждения, растягиваться и сжиматься при клеточных движениях. Помимо распознавания мембрана обеспечивает регуляцию перемещения молекул и ионов через мембрану, а также иммунологический ответ гликопротеинов на действия враждебных биомолекул. Отличительной особенностью биологических мембран является их избирательная проницаемость: молекулы и ионы проходят через неё с разной скоростью, определяемой их размерами. Белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, липопротеидные комплексы и

другие макромолекулы не могут пройти сквозь клеточные мембраны в отличие от ионов и мономеров. Их транспорт внутрь клетки происходит посредством *эндоцитоза* (*эндо-* − внутрь): определённый участок плазматической мембраны захватывает и обволакивает внеклеточный объект, заключая его в мембранную *вакуоль* (полость). Вакуоль возникает вследствие прогиба мембраны, захватив макромолекулу она соединяется с лизосомой, ферменты которой расщепляют молекулу до мономеров. В результате *экзоцитоза* (*экзо-* − наружу) клетка выводит внутриклеточные продукты и неиспользованные остатки, заключённые в вакуоли. Таким образом, клеточный покров является не просто физической границей, а представляет собой динамичную функциональную поверхность, которая успешно решает сложные биохимические задачи.

Липидные молекулы мембраны состоят из электрически заряженной полярной головки и нейтрального хвоста, состоящего из жирных кислот (рис. 6.28а). Полярная головка может нести отрицательный заряд

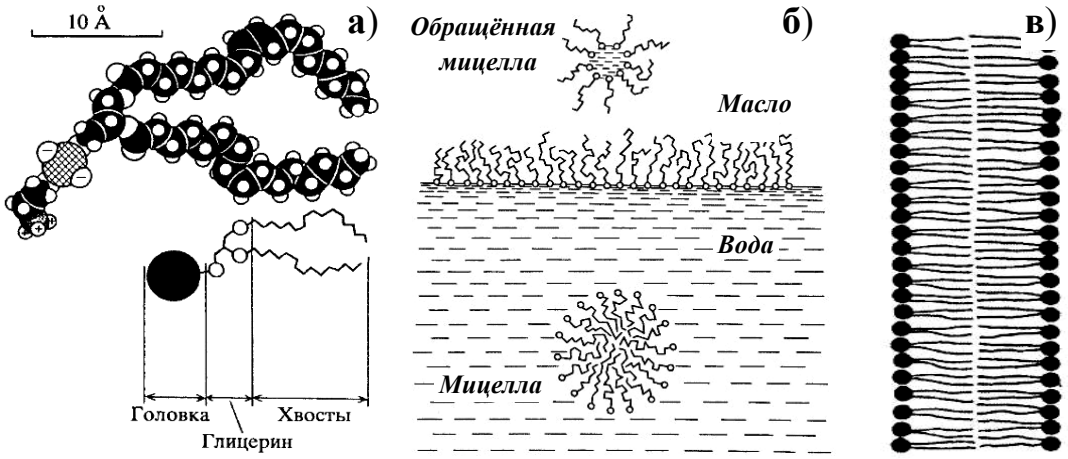


Рис. 6.28. *Строение молекул фосфолипида* (а), *их реакция на воду и масло* (б), *образование бислоя липидов в воде* (в) [119].

или быть нейтральной, если несёт сразу оба электрических заряда. Неполярные хвосты липидов обуславливают их хорошую растворимость в жирных средах и органических растворителях. В водной среде липиды образуют мицеллы, при этом гидрофобные хвосты липидов располагаются в центре мицеллы, а полярные головки располагаются снаружи для соприкосновения с водой (рис. 6.28 б). В масле липиды образуют зер-

кальную структуру: гидрофильные головки липидов располагаются во внутренней части обращённой мицеллы, а *липофильные* (притягивающиеся к жирам) хвостики торчат наружу. При смешивании разных липидов с водой получают мембраны или бимолекулярные слои толщиной ***5…10 нм*** (рис. 6.28в). Мембраны не являются плоскими слоями липидов, они всегда замкнуты сами на себя, образуя замкнутые полости, которые содержат различные жидкости. Например, полые мембранные пузырьки (*липосомы*) можно использовать для доставки лекарственных средств в необходимой дозе для лечения клетки. Липиды относятся к *поверхностно-активным веществам* (***ПАВ***).

Молекулы ***ПАВ*** адсорбируются на границе раздела двух несмешиваемых сред, уменьшают поверхностное натяжение и способствуют повышению растворимости одних веществ в других. Они характеризуются безразмерным параметром упаковки [120]

$$p = \frac{V_T}{L_T \cdot A_H}, \qquad (6.2)$$

где V_T и L_T − объём и длина углеводородного хвоста, A_H − площадь полярной головки. При $p<1/3$ мицелла принимает сферическую форму, $1/3<p<1/2$ − цилиндрическую, а при $1/2<p<1$ − преобразуется в *везикулу*, в структуре которой присутствует бислой, формирующийся на границе раздела несмешивающихся сред при $p=1$ (рис. 6.29). Липидный бислой состоит из доменов в том случае, когда он образован несмешиваемыми фазами, например, гелевой и жидкокристаллической. Если параметр p превышает единицу, то формируется *обращённая мицелла*. Повыше-

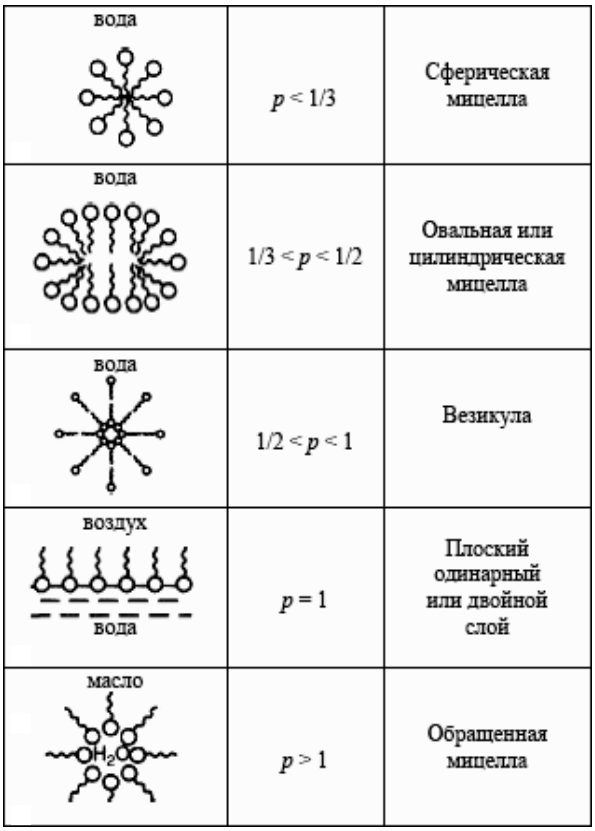


Рис. 6.29. *Зависимость формы мицеллы от параметра упаковки* p [90].

ние концентрации мицелл до некоторой пороговой величины вызывает преобразование истинного раствора в *коллоидный* (*мицеллярный*) раствор. Мицеллярные растворы используют в качестве эффективных моющих средств.

Неотъемлемой частью мембраны являются белки, которые располагаются вблизи клеточного покрова, вкраплены в него или “прошивают” липидный бислой насквозь. Они состоят из двух частей: заряженных (полярные аминокислоты, несущие электрический заряд) и нейтральных (неполярные аминокислоты такие, как лейцин, аланин, глицин, валин) участков, поэтому белки соединяются с липидами гидрофобными связями. Неполярные участки погружаются в “жирную” область мембраны, которая образуется липофильными хвостами липидов. Гидрофильная область белка взаимодействует с головками липидов и обращена в сторону водной среды. Именно поэтому *интегральные* (погружённые или прошивающие) белки можно выделить из состава мембраны только разрушив её, например, органическим растворителем. Размер интегральных белков лежит в интервале $8...35$ *нм* . Если молекулы липидов (коэффициент диффузии равен 10^{-8} $см^2/с$) движутся в мембране со скоростью 2 *мкм/с*, то скорость латерального (бокового, продольного) перемещения интегральных белков в плоскости мембраны в *десятки* и *сотни* раз ниже (коэффициент диффузии равен $7 \cdot 10^{-9}$... 10^{-12} $см^2/с$). Мембранные белки условно разделяют на 3 группы:

1) *ферменты* (например, в плазмелле печени их обнаружено не менее 24) – для каждого типа мембран набор ферментов специфичен;

2) *рецепторные белки* входят в состав любых биологических мембран и обеспечивают обмен информацией между клеткой и внешней средой;

3) *структурные белки* участвуют в реализации биохимических реакций в процессе жизнедеятельности клетки.

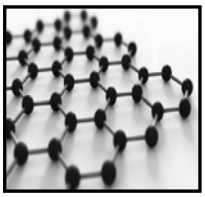
Углеводный компонент (в основном, гликопротеины) присутствует практически во всех клеточных мембранах (особенно в плазмеллах). В отличие от нуклеопротеидов гликопротеины соединяются с интегральными белками и липидами ковалентной связью. В состав угле-

водов мембран входят биополимерные цепочки, содержащие сахарозу, фруктозу, галактозу и другие соединения. Функционирование мембраны клетки существенно зависит от количества и химического состава гликопротеинов, так как они обеспечивают контакт и сбор информации о состоянии окружающей среды.

Исследования строения и рабочего режима биологических мембран позволило установить механизмы возникновения ряда сердечно-сосудистых заболеваний и разработать эффективные методы их лечения. Мембранные технологии широко применяют в трансплантационной иммунологии, онкологии, эмбриологии, при создании искусственных органов, а также биосенсорных устройств для утилизации солнечной энергии.

Контрольные вопросы

1. Как *классифицируют пористые материалы*?
2. Какие применяют способы получения *пористого кремния* и какими *свойствами* он обладает?
3. Какие используют приёмы формирования *пористого оксида алюминия* и какими *свойствами* он обладает?
4. Из каких стадий состоит *технология получения пористого оксида алюминия*?
5. Какие существуют виды *цеолитов*?
6. Какие алюмосиликаты называют *пентасила* или ***ZSM****-цеолитами*?
7. В каких *производствах* используют *цеолиты*?
8. Какие пористые твердотельные материалы относят к *аэрогелям*?
9. Какими свойствами обладают *аэрогели*?
10. Какие материалы называют *нанопористыми*?
11. Какие *характеристики* у электрохимических конденсаторов, изготовляемых с использованием связок *углеродных нанотрубок*?
12. Чем отличаются *фильтры* от *мембран*?
13. Какими способами изготавливают *пористые полимерные и металлические мембраны*?
14. Что такое «*клеточная кожа*»?



Глава 7.
Плёнки: подложка, осаждение, испарение, распыление, покрытие, защита

Рабочие характеристики материалов различного назначения существенно зависят от физико-химических параметров их поверхностей. Изменение свойств границ осуществляется путём нанесения тонких и толстых плёнок других веществ. Толстая плёнка (рис. 7.1), наносимая на поверхность изделия с целью декорирования, защиты от коррозии, или для изменения её функциональных параметров, называется *покрытием*.

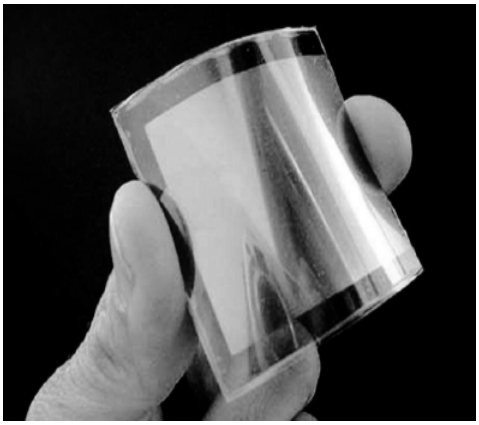


Рис. 7.1. *Защитная плёнка.*

Различают ***3*** вида покрытий [121]:

– *защитные* плёнки предназначены для защиты деталей от коррозии в различных средах (водно-воздушных, агрессивных и т.п.);

– *защитно-декоративные* покрытия используют как для защиты от воздействий внешней среды, так и для художественной отделки изделий;

– *функциональные* (*специальные*) слои наносят на поверхность детали для придания её поверхности новых специальных свойств (паяемости, износостойкости, антифрикционности и т.д.). К этому виду покрытий относятся также плёнки, наносимые на поверхность деталей при термообработке (локальная защита от цементации, азотирования и других процессов обработки внешних границ изделий).

Неоднородности поверхности возникают, например, из-за ненасыщенности связей поверхностных атомов, что вызывает понижение координационного числа (рис. 7.2) и энергии связи. На грани (100) кубического кристалла катион окружён ***5*** анионами, поэтому он втягивается вглубь кристалла. Размещение катиона на гранях (110) и (111) приводит к понижению координации центрального атома до ***4*** и ***3***, соот-

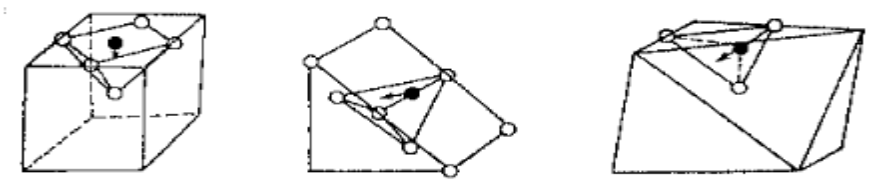


Рис. 7.2. *Схема расположения атомов на разных гранях кубической решётки* (● – *катион*, ○ – *анионы*) [13].

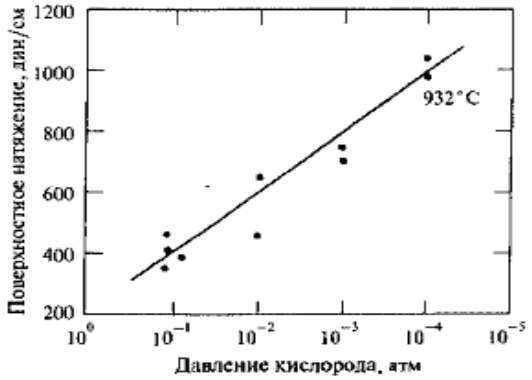


Рис. 7.3. *Изменение поверхностного натяжения серебра* **Ag** *в результате адсорбции атомов кислорода* [13].

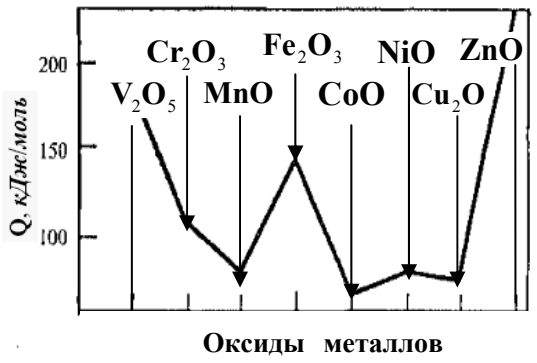


Рис. 7.4. *Энергия связи кислорода на поверхности оксида металла.*

ветственно. Повышение координации поверхностных атомов за счёт, например, адсорбции и химического взаимодействия с элементами, насыщающими связи, будет способствовать изменению характеристик поверхности и всего материала. Понижение поверхностной энергии за счёт адсорбции кислорода из воздуха приводит к окислению даже благородных металлов (например, серебра **Ag**, рис. 7.3) и изменению их поверхностного натяжения. Нарастание оксидной плёнки приводит к торможению процесса дальнейшего окисления металла, т.е. оксидная плёнка выступает в роли защитного покрытия.

Окисление других металлов вызывает образование фрактальных объектов, которые зачастую являются центрами зарождения микро- и макротрещин. Оксидные плёнки на поверхности ряда металлов характеризуются высокой пористостью, поэтому их подвергают дополнительному уплотнению, например, окрашиванием изделия [121]. Образование оксидов вызывает изменения

энергии связи (рис. 7.4) и конфигураций электронов. Большинство оксидов (и сульфидов) металлов относятся к полупроводниковым материалам, электронная проводимость которых возникает в результате её активации и описывается формулой [13]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / \theta), \qquad (7.1)$$

где E_σ − энергия активации электропроводности, $\theta = k_Б T$, $k_Б$ − *постоянная Больцмана*, T − температура по *шкале Кельвина*. Величина запрещённой зоны оксидных полупроводников лежит в интервале E_g =***2…10 эВ***. Оптические исследования показали, что изменения ширины запрещённой зоны такие, как показаны на рис. 7.5. Подобие рисунков 7.4 и 7.5 указывает на *синергетическую* возможность переноса закономерностей построения молекулярных орбиталей для отдельно взятого иона на организацию энергетических зон в поверхностных слоях оксидов металлов [13]. Тонкие слои γ-оксида железа толщиной ***1 ... 2 нм*** обладают магнитным упорядочением, которое зависит от числа слоёв в плёнке (рис. 7.6). Сплошными линиями на рис. 7.6 покаказаны теоретические кривые, которые были рассчитаны по методу спиновых волн, согласно формуле [13]:

$$M = N\mu \left\{ 1 - (2/N) \sum \left[\exp((E(\mathbf{q}) + 2\mu H)/\theta) - 1 \right]^{-1} \right\}, \qquad (7.2)$$

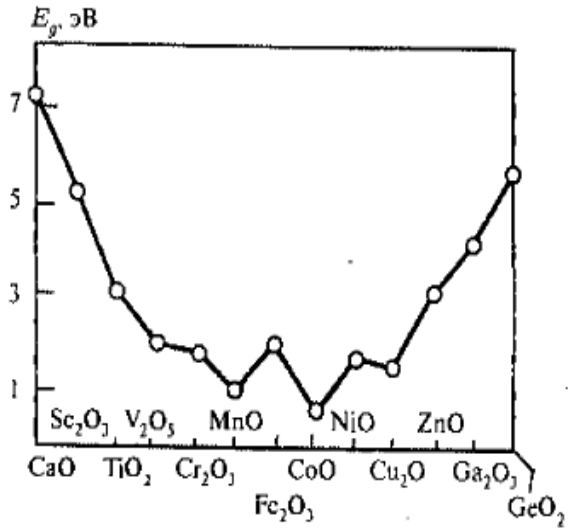


Рис. 7.5. *Изменение энергии запрещённой зоны оксидов металлов.*

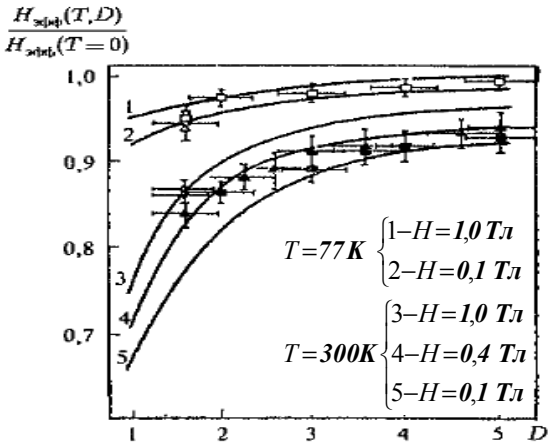


Рис. 7.6. *Относительные значения эффективного магнитного поля в зависимости от числа слоёв D в оксиде* [13].

где N − число электронов с моментом μ, $E(\boldsymbol{q})$ − энергия спиновой волны с волновым вектором $\boldsymbol{q}$ в магнитном поле с напряжённостью H. Приведенные свойства защитной оксидной плёнки демонстрируют её отличие от объёмного материала, т.е. покрытия являются особым состоянием вещества.

Покрытия и тонкие плёнки различают по следующим параметрам:
− способ получения (химическое, электрохимическое или физическое осаждение, ионное напыление и т.д.);
− толщина (например, плёнки с толщиной менее ***100 нм*** называют *наноплёнками*);
− количество слоёв (однослойные и многослойные);
− однородность (наличие или отсутствие в плёнке островковых структур).
Получение однородных и неоднородных тонких плёнок осуществляется по разным технологическим схемам, которые перечислены ниже.

7.1. Формирование наносимого слоя

Тонкие плёнки получают путём химического (метод ***CVD***) или физического (метод ***PVD***) парофазного осаждения, при этом осаждение вещества на охлаждаемую подложку происходит после термического или ионного испарения. Толщина плёнки и размеры кристаллитов регулируются параметрами распыления и давлением в газовой фазе [13].
При химическом способе формирования плёнок используют:
− разные технологические схемы подачи осаждаемого вещества (один или много источников, подача микропорциями, аэрозольное распыление и т.д.);
− разные вещества, подвергаемые химическому разложению (β-дикетонаты, металлорганические соединения, алкоксиды, карбоксилаты и галогениды);
− разные приёмы получения жёстких и гибких плёнок (жидкофазная эпитаксия, электролиз, золь-гель метод и др.).
К физическим методам получения плёнок относятся:

− термическое испарение;
− молекулярно-лучевая эпитаксия;
− электронно-лучевое испарение;
− распыление (ионное, лазерное, катодное, магнетронное).

Весьма привлекательным методом для промышленного внедрения является способ осаждения на монокристаллические подложки продуктов термического разложения высоколетучих металлорганических прекурсоров (***MOCVD*** – ***M****etal-****O****rganic* ***C****hemical* ***V****apour* ***D****eposition*). Суть метода состоит в подаче паров высоколетучих металлорганических соединений (например, β-дикетонатов металлов) в реактор с горячими стенками (на нагретую подложку) для смешивания с газообразным окислителем, после чего происходит разложение паров и образование тонкой плёнки на подложке. Преимуществами метода ***MOCVD*** являются:
− плавное управление изменением состава паровой фазы;
− получение различных составов плёнок;
− возможность нанесения одно- и двухсторонних плёнок, однородных по составу и толщине, на изделия произвольной конфигурации, в том числе, и на длинные металлические ленты;
− достижение высоких скоростей охлаждения при сохранении качества получаемой плёнки;
− отказ от высоковакуумных установок ***PVD***-методов и использование простого в применении, дешёвого проточного оборудования, работающего при давлении $10^{-3}...1$ ***атм*** .

К недостаткам данного метода следует отнести высокие требования, предъявляемые к подложке:
а) химическая индифферентность материала подложки, которая позволяет не загрязнять плёнки посторонними компонентами;
б) близкие значения коэффициентов термического расширения подложки и материала плёнки;
в) малое рассогласование постоянной решётки подложки с решёткой осаждаемого материала;
г) отсутствие фазовых переходов типа *двойникования*;

д) подложка должна иметь достаточно низкие значения диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь;

е) дешевизна и коммерческая доступность.

Всем перечисленным условиям не удовлетворяет практически ни одна из применяемых подложек. В настоящее время для получения оксидных плёнок с высокой проводимостью используют:

− несверхпроводящие тетрагональные твёрдые растворы состава, в которых не происходит двойникования (например, $\mathbf{Pr}_{1+x}\mathbf{Ba}_{2-x}\mathbf{Cu}_3\mathbf{O}_z$);

− диэлектрические монокристаллы с ромбической структурой, в которых отсутствует тетра-орто переход, а степень кислородной нестехиометричности очень низка (например, $\mathbf{Nd}_{1,85}\mathbf{Ba}_{1,15}\mathbf{Cu}_3\mathbf{O}_z$).

Широко применяемые на практике плёнки из нитрида и карбида титана получают методом ионноплазменного осаждения. Снижения температуры подложки на несколько сотен градусов удаётся достичь при использовании магнетронного распыления осаждаемого вещества. Осаждение тонких плёнок с помощью ионных пучков может сопровождаться активацией поверхности высокоэнергетичными пучками или лазерным лучом (дополнительные способы вариации толщины наноплёнки и размерами *нанообъектов*). Активирование поверхности материала осуществляется также нанесением плёнок электрохимическим (цинкование, кадьмирование, меднение, азотирование, никелирование, гидрирование и т.п.), адсорбционным или другим способом.

Наноструктурированные плёнки получают осаждением *наночастиц* из мицеллярных (коллоидных) растворов. При однослойном покрытии формируется решётчатая плёнка с *гексагональной* структурой из коллоидных кластеров с размерами ***3…5 нм*** [13]. Гексагональная структура возникает при самоорганизации вещества в условиях пороговых значений тех или иных потоков. Условиями формирования упорядоченных наноструктурированных плёнок является слабое *ван-дер-ваальсовское взаимодействие* нанокластеров между собой и с материалом подложки. Указанное взаимодействие ответственно также за хемосорбцию фуллерена $\mathbf{C}_{60}$ на подложке и образование дезорганизованной

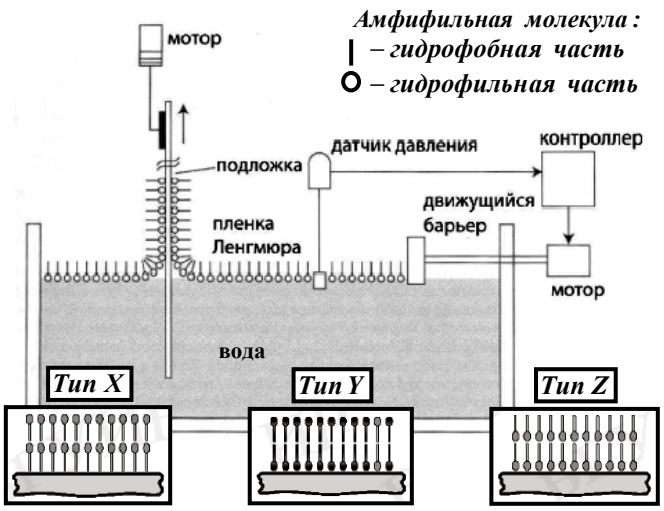


Рис. 7.7. *Метод Ленгмюра-Блоджетт.*

фуллереновой плёнки.

Плёнки Ленгмюра-Блоджетт (рис. 7.7) получают с использованием поверхностно-активных веществ, которые состоят из амфифильных молекул, на поверхности жидкости (в основном, воды). Зачастую в *плёнку Ленгмюра-Блоджетт* вводят нанокластеры, молекулы и металлические комплексы [13]. Этот метод позволяет изготавливать полупроводниковые сверхрешётки, а также нанослои молекул и *наночастиц* с заранее заданным порядком чередования слоёв. При использовании метода молекулярного наслаивания происходит чередование слоёв за счёт пространственного и временного разделения актов хемосорбции молекул различных веществ.

После осаждения на подложку частицы вещества стремятся занять равновесные положения, включаясь в диффузионный процесс на поверхности подложки. При низкой температуре подложки скорость диффузии невелика, что способствует образованию большого числа малых по размеру кластеров с большой плотностью их размещения на подложке. Слияние кластеров порождает островковую структуру плёнки с перераспределением вещества внутри островков, приводящим к понижению плотности их размещения. Форма, количество и плотность размещения островков определяются временем, скоростью осаждения и температурой подложки. Рост вторичных островков за счёт слияния кластеров понижает скорость диффузии и вероятность дальнейшего слияния островков. Окончательное строение плёнки определяется средним размером островков и плотностью их размещения на поверхности подложки. Кластерный механизм формирования плёнки наблюдается и при её ионно-стимулированном осаждении. Нанокластерное строение плёнок зависит от энергии ионов и толщины плёнки (рис. 7.8). Повы-

шение энергии активирующих ионов вызывает рост кластеров в диапазоне от ***5*** до ***20 нм***. Исключение составляют плёнки нитрида циркония **ZrN**, для которых рост кластеров наблюдается в окрестности ***10 нм*** [13]. Изменение размеров кластеров оказывает влияние на механические характеристики плёнки, в частности, микротвёрдости (рис. 7.9).

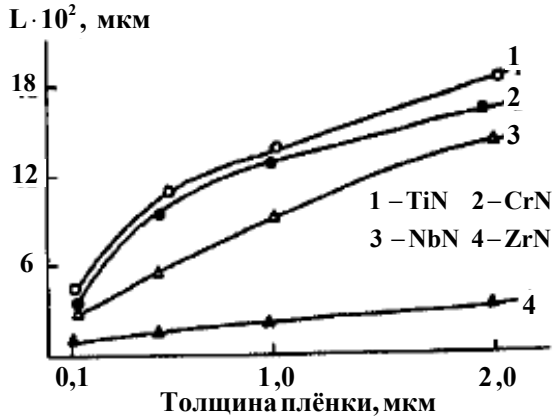


Рис. 7.8. *Размер гномонов в зависимости от толщины плёнки* [13].

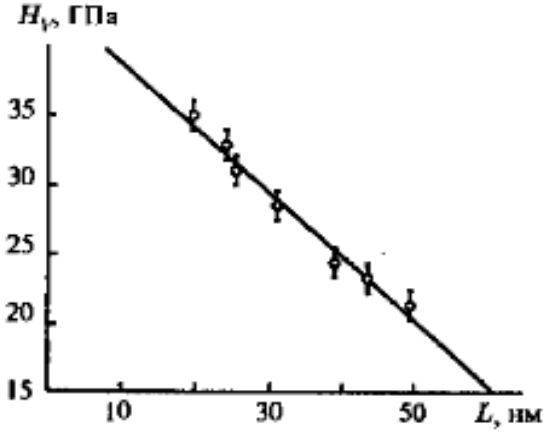


Рис. 7.9. *Изменение микротвёрдости плёнки* **TiN** *в зависимости от размера нанокластеров* [13].

Несмотря на указанную зависимость, с увеличением размеров кластеров твёрдость плёнки падает также, как и в объёмных наноматериалах. Термический отжиг способствует росту размеров нанокристаллов, а, следовательно, падению твёрдости [13]. Однако не все плёнки подчиняются этой закономерности, например, легированные плёнки бинарного твёрдого раствора нитридов циркония и титана демонстрируют возрастание твёрдости при температурах выше ***1000 °C*** . Это явление, по-видимому, связано со спинодальным распадом нанокристаллической фазы.

Рис. 7.10. *Плёнка на подложке.*

7.2. Морфология и свойства плёнок

Физико-механические параметры плёнок в значительной мере определяются подбором материала подложки (рис. 7.10) и качеством её подготовки. Для достижения состояния идеальной подложки её ма-

териал должен удовлетворять требованиям, отображённым в табл. 7.1.

Таблица 7.1.

Требования к подложкам для достижения поставленных целей [122].

Требования	***Цели***
Дешевизна материала подложки	*Низкая цена готовой продукции*
Теплостойкость	*Обеспечение нагрева подложки и исключение её разрушения при обработке*
Высокие значения электросопротивления и теплопроводности	*Изолирование компонентов схемы и исключение их разогрева*
Химическая стойкость	*Свободный выбор реагентов для обработки подложки*
Высокая планарность поверхности подложки	*Обеспечение равных условий зарождения и роста выращиваемых плёнок*
Практическое отсутствие пористости	*Подавление газовыделения из пор материала при разогреве подложки*
Механическая прочность	*Исключение образования и развития трещин*
Совпадение значений коэффициентов теплового расширения подложки и плёнки	*Сведение до минимума возникновения напряжений в плёнке*

Чем идеальнее подложка, тем более уникальными свойствами обладают выращиваемые слои. Плёнки и покрытия, получаемые с использованием высоких технологий поверхностной инженерии, существенно отличаются от своих аналогов, изготовленных традиционными методами [123]. Контроль и аттестация поверхностных слоёв с помощью современных комплексов измерительного оборудования (рис. 7.11 и 7.12 [124-126]) имеют важное значение при разработке новых материалов и их практического использования. В табл. 7.2 продемонстрирован ряд современных приборов и их возможности [126].

В частности, метод наноиндентирования позволяет измерять твёр-

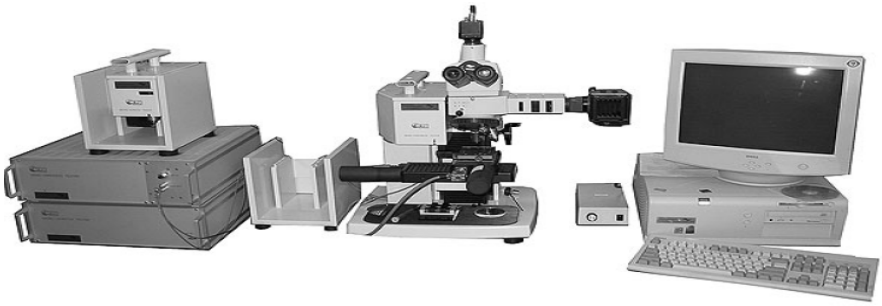


Рис. 7.11. *Комплекс оборудования для контроля различных характеристик выращиваемых плёнок.*

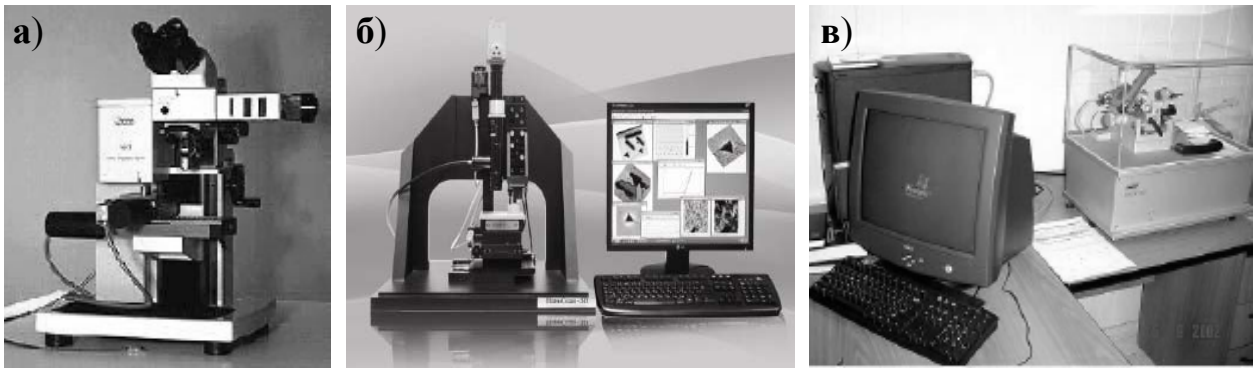


Рис. 7.12. *Нанотвердомеры* ***Nano-Hardness Tester*** (а), ***НаноСкан-3Д*** (б) *и автоматизированная машина трения* ***Tribometer*** (в).

Таблица 7.2.

Приборы и их возможности по измерению свойств наноматериалов.

Прибор / назначение	***Цель измерения***	***Результаты теста***
Nano-Hardness Tester (*прецизионный твердомер*): нагрузка – ***0,1…300 мН***; погружение – ***30…3000 нм***.	Определение физико-механических свойств покрытий и микрообразцов при непрерывном наноиндентировании.	Значения твёрдости и модуля Юнга (по ISO 14577), измерение упругого восстановления
НаноСкан (*сканирующий силовой микроскоп*): нагрузка – ***0,1…10 мН***; погружение – ***5…30 нм***.	Наблюдение топографии поверхности. Определение твёрдости методом склерометрии. Определение *модуля Юнга* методом анализа кривых подвода.	Трёхмерное изображение рельефа поверхности с возможностью измерения твёрдости и *модуля Юнга*.
Revetest (*склерометр*): нагрузка – ***1…200 Н***; глубина царапины – до ***1 мм***.	Царапанье алмазным наноиндентором покрытий при нарастающей нагрузке до разрушения. Определение адгезионной прочности и стойкости к царапанью. Определение механизма разрушения покрытий.	Значение пороговой нагрузки. Зависимость от нагрузки: внешнего вида царапины; акустической эмиссии; коэффициента трения; глубины царапины.
Tribometer (*машина трения*): нагрузка – ***1…10 Н***.	Оценка износостойкости покрытий и материалов по методу “стержень–диск”. Исследование механизма износа. Подбор пар трения.	Для выбранной пары трения: – коэффициент трения; – скорость износа образца; – скорость износа контртела (ASTM G99-959 и DIN50324).

дость, *модуль Юнга* и упругое восстановление как для мягких, так и для сверхтвёрдых материалов. В силу того, что алмазный наноиндентор может погружаться в материал всего на несколько десятков нанометров, то этот метод также пригоден для исследования механических характеристик тонких одно- и многослойных плёнок (покрытий). В табл. 7.3 приведены значения твёрдости (H), *модуля Юнга* (E) и упругого восстановления (W) для различных материалов [126].

Таблица 7.3.

Механические свойства объёмных материалов и плёнок [126].

Материал	H, ГПа	E, ГПа	**W**,%
Медь	2.1	121	14
Титан (ОТ4-1)	4,1	130	19
Многослойная пленка Ti/α-C:H	8,0	128	34
Аморфная лента Zr-Cu-Ti-Ni	11,5	117	42
Кремний (100)	11,8	174	62
Тонкая пленка Ti-Si-N	28,4	295	62

Оценку износостойкости покрытий можно получить на автоматизированной машине трения (рис. 7.12в, *трибологические* испытания). При трибологических испытаниях шарик радиусом r вдавливается с силой F во вращающийся образец, в результате чего возникает бороздка глубиной h (рис. 7.13), а на шарике – пятно износа диаметром d. Износ шарика определяется формулой [126]:

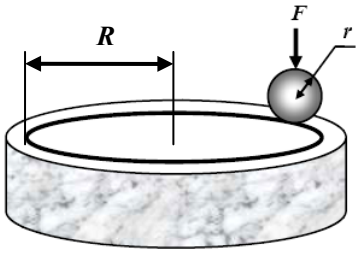


Рис. 7.13. *Схема эксперимента на истирание.*

$$v_{шар.} = \pi h^2 \left(r - \frac{h}{3} \right), \qquad (7.3)$$

где высота h сегмента истирания равна

$$h = r - \sqrt{r^2 - \frac{d^2}{4}}. \qquad (7.4)$$

Износ образца рассчитывают по равенству

$$v_{обр.} = S\, l, \qquad (7.5)$$

где S − площадь сечения бороздки, $l = 2\pi R$ − длина окружности истира-

ния радиуса R.

В зависимости от условий подвижности адсорбированных атомов (*адатомов*) различают *столбчатую* (или *колонную*, рис. 7.14) и *равноосную* структуры однофазных плёнок.

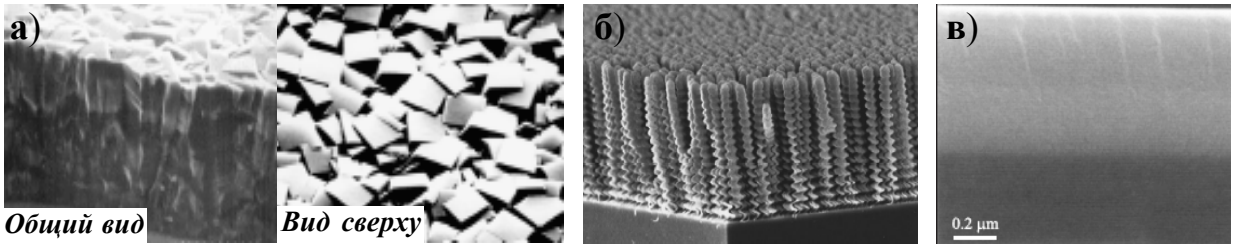


Рис. 7.14. *Столбчатые структуры алмазной* (а) *и* ***CVD****-плёнок* (б); *равноосная структура плёнки* **Ti-Cr-B-N** (в).

Колонное строение плёнки (размер колонн от ***10…30 нм*** до ***0,1 мкм***) возникает в случае сегрегации примесей по границам зёрен при низкой подвижности адатомов.Оно наблюдается во многих плёнках, полученных методами ***PV D*** и ***CVD*** [123]. Такие плёнки характеризуются наличием нежелательных напряжений в плоскости, параллельной поверхности плёнки. В плёнках со столбчатой структурой локальная деформация протекает гомогенно путём скольжения отдельных колонн относительно друг друга. В плёнках с *равноосной структурой*, образованных кристаллитами с кубической структурой (рис. 7.14в), возникают полосы сдвига.

Интересной особенностью твёрдых, сверхтвёрдых ($H \geq 40$ ***ГПа***) и ультратвёрдых ($H \geq 70$ ***ГПа***) наноструктурных плёнок является довольно высокое упругое восстановление, достигающее значения ***90*** % [123]. При размере кристаллитов ниже некоторой пороговой величины это явление связано с отсутствием в наноструктурных плёнках источников и стоков дислокаций. В этом случае упругая деформация ограничивается диффузионным массопереносом и/или зернограничным проскальзыванием. Однако механизм быстрого восстановления поверхности наноструктурных плёнок после снятия нагрузки остаётся невыясненным. Важно отметить, что исследования показали существование различных по химическому составу материалов, но обладающих сходными меха-

ническими свойствами. Это позволяет создавать сверхтвёрдые покрытия с наперёд заданным сочетанием упругих и пластических характеристик для решения тех или иных практических задач.

Тонкие ***PVD***- и ***CVD***-слои полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена, циклических полидиенов и их композитов с политетрафторэтиленом) используют при производстве защитных, триботехнических, диэлектрических и электропроводящих плёнок [127]. Тонкоплёночные покрытия, в частности, могут формироваться из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием порошка или механической смеси порошков полимеров в вакууме ($P \approx 5 \cdot 10^{-3}$ ***Па***). В качестве подложек используют металлизированный лавсан, кварцевые пластины, монокристаллы кремния **Si** и поваренной соли **NaCl**. Для создания потока электронов применяют электронно-лучевой прожектор с катодом прямого накала. Он позволяет создавать электронные пучки с плотностью тока $I = 50...500\ A/м^2$, энергией частиц $E = 0{,}1...2{,}5$ ***кэВ*** и площадью пятна $S = (1...5) \cdot 10^{-4}\ м^2$.

По своей структуре получаемые плёнки не отличаются от тех, которые получают методом вакуумного напыления. Поверхность плёнок покрыта редкой капельной фазой (три или четыре капли размером ***0,5 …3 мкм*** на $1\ см^2$). Её присутствие указывает либо на формирование плёнки в условиях установления равновесия между жидкостью и паром (в случае вакуумного напыления), либо на затвердевание капель расплава исходного порошка олигомера при электронно-лучевом диспергировании (рис. 7.15) [130]. Применением электронографии и просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что полимерные плёнки имеют аморфно-кристаллическое строение. При температуре подложки $0\ ^oC$ сформированная плёнка имеет мелкоглобулярную (***100...200 нм***) структуру с включениями в виде продолговатых (*фибриллярных*) кристаллов с

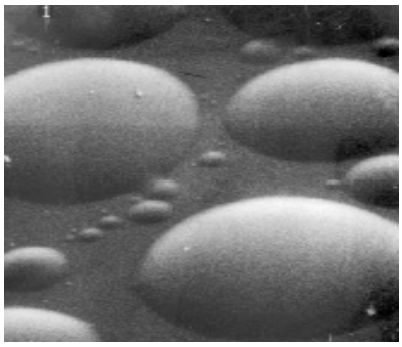


Рис. 7.15. *Капельная фаза на поверхности полимерной плёнки* [127].

длиной ***1,5…2 мкм***, расположенных на поверхности глобул. Исследования показали отсутствие принципиальных отличий в структуре и свойствах плёнок полимеров, полученных разными способами.

При высокоскоростном ($\boldsymbol{10\ нм/с}$) термическом вакуумном осаждении паров металлов на диэлектрическую полимерную подложку получают практически чистые металлические плёнки толщиной ***6...350 нм*** с аморфной структурой [128]. Исследования поверхности плёнок с помощью атомно-силового микроскопа показали, что морфология рельефа соответствует кластерной структуре. Кластеры достаточно хорошо визуализируются, их размеры коррелируют с толщиной плёнки, они имеют неизометрическую округлую форму, поверхностная огранка не наблюдается, но в дальнейшем кластерные образования могут принимать форму полиэдров, спорадически размещённых на поверхности плёнки. Хорошая разрешимость отдельных кластеров ряда металлических плёнок (например, железа **Fe** и серебра **Ag**) проявляется в виде трещиноватости поверхности, при этом статистический разброс кластеров по размерам невелик. Размер кластеров Φ существенно зависит от толщины d плёнки (рис. 7.16).

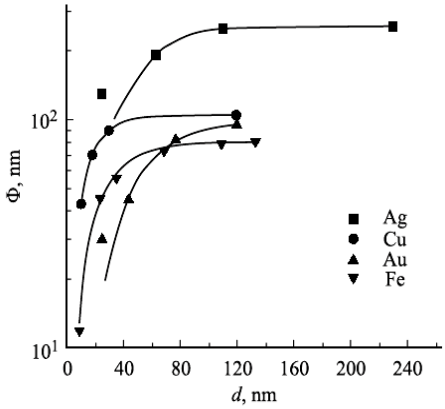


Рис. 7.16. *Зависимость размера кластера от толщины плёнки* [128].

Рис. 7.17. "*Тканевая*" *структура оксидной плёнки* $\mathbf{Y_2O_3}$.

В других плёнках возникают фибриллярные цепочки кластеров с длиной до нескольких сотен нанометров, при этом фиксируется их ло-

кальное ориентационное упорядочение. Для оксидов металлов характерна “тканевая” структура плёнок (рис. 7.17).

Рис. 7.8 и 7.16 отображают общую закономерность роста размера кластера при увеличении толщины плёнки. Для плёнок железа **Fe** и меди **Cu** (рис. 7.16) при толщинах менее ***40 нм*** рост кластеров происходит почти по линейному закону, при этом их размер превышает толщину плёнки в ***1,5…2*** раза. Рост кластеров серебра **Ag** прекращается при толщине плёнки ***100…120 нм***. Для более толстых плёнок размер кластеров серебра **Ag** достигает значения ***250 нм*** и не зависит от толщины плёнки.

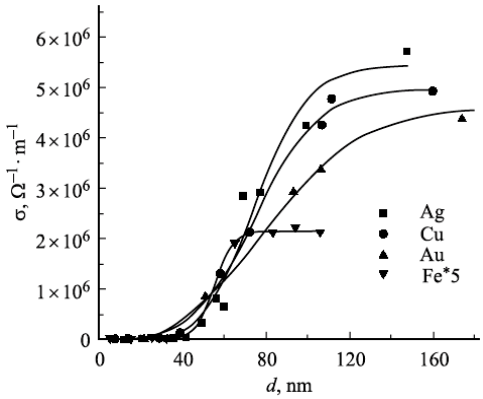


Рис. 7.18. *Зависимость удельной проводимости от толщины плёнки* [128].

Металлические тонкие плёнки (толщина менее ***40 нм***) обладают островковой структурой, вследствие этого их проводимость незначительна (рис. 7.18, удельная проводимость плёнок железа **Fe** увеличена в ***5*** раз). Увеличение толщины плёнки приводит к слиянию кластерных островков и резкому возрастанию проводимости. Отметим, что максимальная проводимость металлических плёнок практически на порядок меньше проводимости объёмных кристаллов. Это отличие связано с аморфностью плёнок, которая способствует закреплению свободных электронов на границах кластеров и рассеянию электронов на дефектах. Удельная проводимость *аморфных металлических сплавов* близка к значению $10^6\ Ом^{-1}\cdot м^{-1}$, для плёнок железа **Fe** она равна $5\cdot 10^5\ Ом^{-1}\cdot м^{-1}$, а для плёнок золота **Au**, меди **Cu** и серебра **Ag** − принимает значение из диапазона $(4...6)\cdot 10^6\ Ом^{-1}\cdot м^{-1}$ [128]. Данные механизмы изменения удельной проводимости тонких металлических плёнок требуют дальнейшего уточнения.

В настоящее время плёнки используют в качестве просветляющих покрытий, буферных слоёв, многослойных интерференционных

систем, диэлектрических и оптических покрытий, поверхностной защиты для управления температурой космических аппаратов, активных и пассивных плёночных элементов (рис. 7.19).

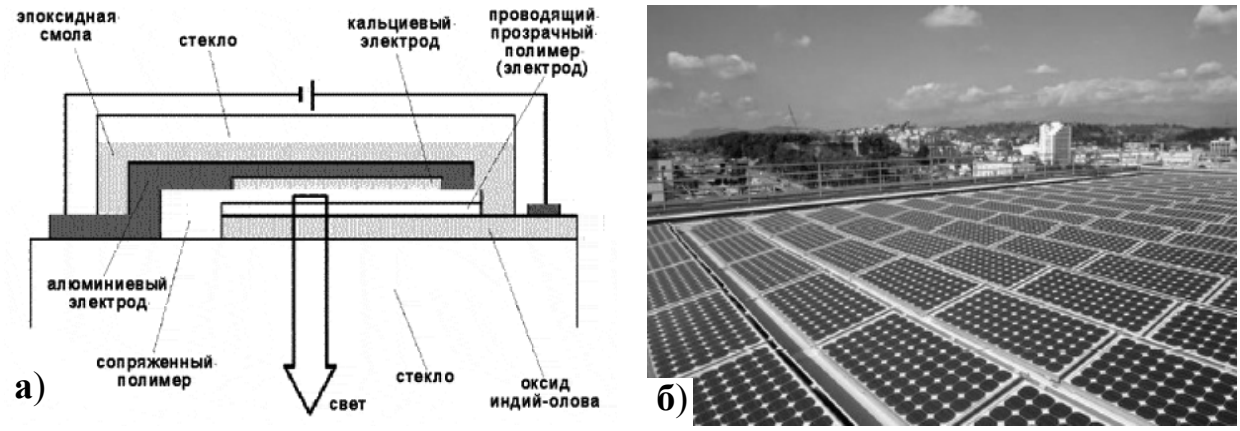


Рис. 7.19. *Применение плёнок в светоизлучающем диоде* (а) *и солнечных батареях* (б).

7.3. Адаптирующиеся покрытия

Исследования наноструктурных материалов и плёнок являются основой современного материаловедения, так как на наноуровне размерные эффекты существенно изменяют свойства вещества [7-9, 19, 51, 115, 129-132]. Компактирование наночастиц в объёмный материал изменяет не только размер кристаллитов, но и структурное состояние их границ, на которых расположено ***30…50 %*** атомов зерна. Архитектура границ кристаллитов определяет ширину приграничной зоны, разориентацию зёрен и границ, дефектность поверхности раздела и наличие свободного объёма [132] (рис. 7.20). Строение и структура границ раздела определяется, в первую очередь, способом их получения. Например, в материалах после ***ИПД*** (интенсивная пластическая деформация) границы зёрен отличаются высокой плотностью дислокаций. Материалы, полученные кристаллизацией, характеризуются искажёнными кристаллическими или квазиаморфными границами. Компактирование нанопорошков приводит к насыщению границ вакансиями. Кроме того, продукция порошковой металлургии и полученная методами ***CVD*** (или ***MOCVD***) отличается высокой чувствительностью параметров межкрис-

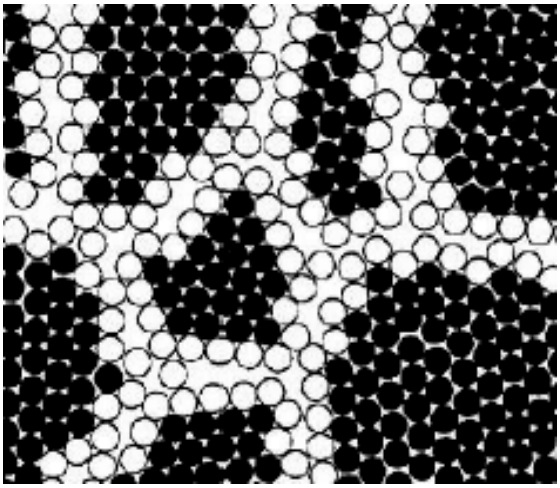


Рис. 7.20. *Схема межкристаллитных зон* (светлые кружки) [132].

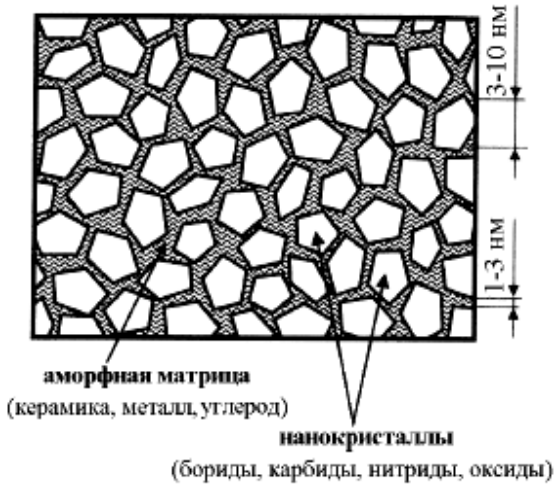


Рис. 7.21. *Схематичное строение нанокомпозита* [132].

таллитных границ к примесям, особенно, к кислороду. Перечисленные недостатки приводят к неравновесному напряжённому состоянию границ раздела, вызывают их релаксацию даже при комнатной температуре, а, следовательно, пограничная зона требует стабилизации для предотвращения протекания нежелательных явлений и процессов.

Стабилизированные наноматериалы и плёнки разрабатывают на основе многокомпонентных систем с применением соединений металлов с кислородом, азотом, углеродом, бором и кремнием. Среди этих материалов особое место занимают нанокомпозиты, обладающие гетерогенной структурой (рис. 7.21). В сочетании высокой совместимости аморфной матрицы с нанокристаллами малых размеров открывается перспективная возможность получения новых материалов с уникальными характеристиками.

Нанесение покрытий ***CVD***-методом на большинство конструкционных материалов сдерживается высокой температурой процессов химического осаждения, которая препятствует регулированию размеров зёрен. В термических и ионно-плазменных ***PVD***-методах управление размерами кристаллитов осуществляется изменением скорости конденсации и температуры подложки. Плёнки, полученные термическими методами при температурах ***0,3***…***0,5*** от температуры плавления материала подложки, имеют плохое сцепление с подложкой и характеризуют-

ся нестабильными свойствами и структурой. Термические методы практически непригодны при изготовлении коррозионно- и теплостойких покрытий из карбидов, нитридов и других соединений [132]. Для нанесения таких покрытий применяют магнетронное распыление, ионно-плазменное и вакуумно-дуговое осаждение.

Плёнки, полученные ионно-плазменным методом, имеют гладкую поверхность, мелкодисперсную структуру (размер кристаллитов составляет ***10…20 нм***), столбчатую морфологию и размытую границу с подложкой. Существенным недостатком плазменных методов является наличие в энергетическом потоке капельной составляющей, которая осаждается на поверхности плёнки и снижает качество формируемого покрытия. Кроме того, ионно-плазменные конденсаты отличаются преимущественной ориентацией кристаллитов (текстуры аксиального типа), а также наличием сжимающих остаточных напряжений, которые возрастают с ростом толщины плёнки [132].

Основной идеей, лежащей в основе современного формирования покрытий, является использование *самоадаптационных* возможностей материала покрытия. Адаптационный процесс сопровождается изменениями структуры и свойств материала, которые способствуют приспособлению покрытия к внешним условиям. Например, композиционные покрытия в контактных нагрузках ниже предела упругости являются жёсткими и неупругими, а выше предела упругости – становятся пластичными (эффект “*хамелеона*” [133, 134]). Такое поведение материала приводит к его самосохранению, исключению роста трещин и развития хрупкого излома при высоких уровнях нагрузки, а также к перераспределению контактной нагрузки на области с бóльшим размером.

В частности, нанокомпозитное покрытие nc-**WC**/**DLC**/nc-**WC**$_2$, которое применяется в аэрокосмической промышленности, обладает низким износом в парах трения как в сухой, так и влажной атмосферах. Нанокомпозит состоит из аморфной матрицы **DLC**, упрочнённой наночастицами карбида nc-**WC**, он имеет высокую прочность (~***30 ГПа***), а за счёт образования графитовой смазки − низкий коэффициент трения (~***0,1***) во влажном воздухе. Графитовая смазка возникает из-за фазового

перехода алмазоподобной матрицы в графит, возникающего вследствие трансформации электронных связей в месте контакта под влиянием высокой температуры процесса трения. Низкие значения коэффициента трения в сухом воздухе или вакууме обеспечивают нанокристаллические включения nc-$\mathbf{WC_2}$. Под действием внешней нагрузки происходит *самоадаптация* поверхности трения: отработавшие частицы графита удаляются из области контакта, а частицы рекристаллизованного гексагонального nc-$\mathbf{WC_2}$ поступают в контакт для снижения трения (коэффициент трения в вакууме равен ***0,03***, а в сухом азоте – ***0,007*** [132]). Системы с эффектом "*хамелеона*" могут выдерживать $\boldsymbol{10^6}$ циклов скольжения в вакууме и воздухе при нагрузке ***500…1000 МПа***. Аналогичными свойствами обладают покрытия вида **YSZ/ Au /$\mathbf{MoS_2$/DLC**, состоящие из аморфной смеси золота **Au** и стабилизированного иттрием **Y** циркония **YSZ**. Следовательно, *самоадаптация* механических и других характеристик поверхностного слоя к изменяющимся внешним условиям является *универсальным* свойством *адаптирующихся* покрытий.

7.4. Конденсаты с повышенной твёрдостью

Существенными факторами, которые определяют повышенную твёрдость сверхтвёрдых ($H \geq$ ***40 ГПа***) и ультратвёрдых ($H \geq$ ***70 ГПа***) наноструктурных плёнок являются [135]: силы сцепления между атомами; сжимающие макронапряжения; пластическая деформация с главенствующей ролью дислокаций. Величина твёрдости зависит от доминирующего процесса в выбранном интервале размеров кристаллитов (рис. 7.22). В окрестности максимальной твёрдости (критический размер зёрен $d_c \cong$ ***10 нм***, пороговый размер кристаллитов d_c в металлических плёнках лежит в интервале ***2...34 нм***) при уменьшении размеров зёрен происходит непрерывный переход от микроскопических процессов зарождения и движения дислокаций, согласно *соотношению Холла-Петча* (при $d > d_c$), к межкристаллитным процессам локального проскальзывания по границам зёрен и фаз (при $d < d_c$).

Рис. 7.22. *Зависимость твёрдости нанокомпозита от размера кристаллитов* (а) *и область перехода между двумя кристаллическими фазами* (*основными кристаллографическими ориентациями зёрен*) (б) [135].

Нанокомпозитные плёнки формируются в переходной области между кристаллическим и аморфным состояниями. Рентгенографические исследования наноструктурных композитных покрытий показали присутствие переходных областей с сильно изменённой структурой плёнки. В таких плёнках выделяют ***3*** группы переходных областей: 1) переход из кристаллической фазы в аморфную фазу; 2) переход между ***2*** кристаллическими фазами различных материалов; 3) переход между ***2*** основными кристаллографическими ориентациями зёрен одного и того же материала (рис. 7.22б). Нанокомпозитная плёнка может иметь *колумнарную* (столбчатую или колонную, см. рис. 7.14 а,б) структуру (рис. 7.23 а), состоять из нанокристаллических (nc-) зёрен (рис. 7.23 б) или демонстрировать глобулярную наноструктуру (рис. 7.23 в) из зёрен разных материалов. Повышенная твёрдость композитных плёнок определяется размерами и формой кристаллитов.

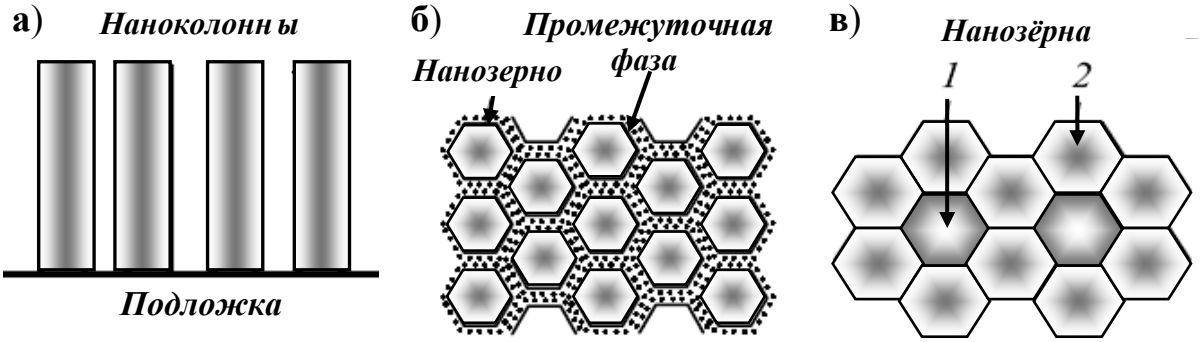


Рис. 7.23. *Структурные типы нанокомпозитного покрытия*: *колумнарная* (а), nc-*кристаллитная* (б) *и глобулярная* (*смесь зёрен вида* 1 *и* 2) (в) [135].

Одним из важных параметров нанокомпозитных твёрдых плёнок является их термическая стабильность в некотором температурном диапазоне. Однако в силу метастабильности наноструктуры композитных плёнок в них наблюдается образование новых кристаллических фаз при превышении критической температуры T_c. Для решения ряда практических задач необходимо получать плёнки, способные устойчиво работать при температурах свыше $\boldsymbol{1000\ ^oC}$. Другой важной характеристикой нанокомпозитов является их устойчивость по отношению к образованию оксидов на своей поверхности. Стойкость покрытий из нанокомпозитов к оксидированию сильно зависит от элементного состава плёнок. Менее других подвержены оксидирования нитридные покрытия систем **Ta-Si-N**, **Zr-Si-N** и **Mo-Si-N** [135]. На рис. 7.24 показано поперечное сечение твёрдого нанокомпозитного покрытия системы **Ta-Si-N** после высокотемпературного отжига на воздухе. Наличие аморфной фазы препятствует проникновению кислорода вглубь плёнки вплоть до подложки (нет перколяционного кластера). Оксидная плёнка тантала ($\mathbf{Ta_2O_5}$) толщиной ***400 нм*** отличается самой высокой стойкостью к дальнейшему оксидированию. Некоторые тугоплавкие металлы (молибден **Mo**, вольфрам **W** и другие) образуют с кислородом летучие соединения, поэтому на поверхности нанокомпозитного твёрдого покрытия формируется рыхлая, пористая плёнка. Пористость оксидной плёнки снижает стойкость нанокомпозитного покрытия к оксидированию.

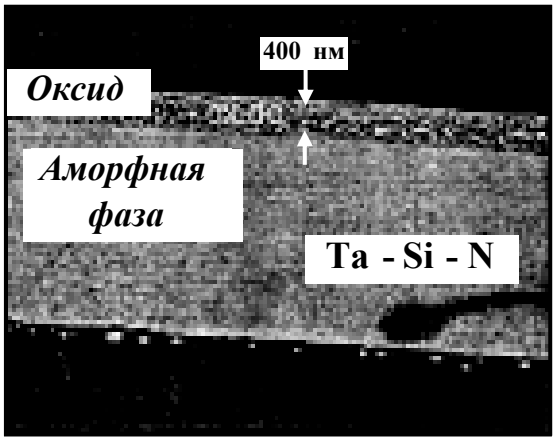


Рис. 7.24. *Шлиф нанокомпозитной плёнки после отжига на воздухе при температуре* $\boldsymbol{1300\ ^oC}$.

Сочетание вязкости материала с его твёрдостью представляет особый интерес при решении конкретных задач. Способность материала поглощать энергию в процессе деформации до полного разрушения называется *вязкостью*. Повышение вязкости препятствует зарождению и

развитию сетки трещин. Оно осуществляется следующими способами [135]:

− добавлением металлов в керамические матрицы;

− использованием пластичности нанофаз, которые преломляют и разветвляют трещины или вызывают скольжение вдоль границ кристаллитов;

− формированием многослойных покрытий с чередованием хрупких и вязких нанослоёв;

− созданием условий для развития волокнистой или нанотрубчатой ударной вязкости, которая базируется на мостиковой связи или расфокусировке трещин;

− затратой части поглощённой энергии на фазовые превращения;

− реализацией сжимающих напряжений, которые препятствуют зарождению, росту, перемещению трещин и вызывают их схлопывание.

На рис. 7.25 представлена классификация материалов в координатах "*твёрдость-ударная вязкость*".

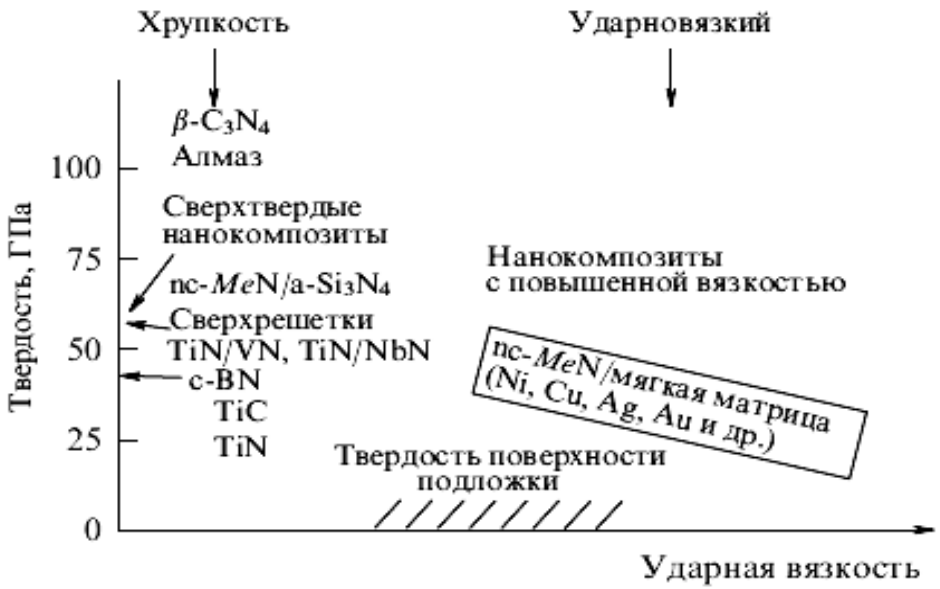


Рис. 7.25. *Классификация нанокомпозитов по твёрдости и ударной вязкости* [135].

Легирование твёрдых нанокомпозитных плёнок (например, нитрида титана **TiN**) кремнием **Si**, бором **B**, алюминием **Al** или хромом **Cr** приводит к снижению коэффициента трения до низких значений. В

сочетании с высокой твёрдостью и износостойкостью эти материалы представляют значительный интерес для решения различных трибологических задач. Многокомпонентные нанокомпозитные плёнки и покрытия с повышенной твёрдостью, высокими значениями ударной вязкости, износо- и теплостойкости могут использоваться для защиты деталей или изделий, которые одновременно подвергаются воздействию агрессивной среды, износа и высокой температуры. Химическая и биологическая инертность ряда нанокомпозитных конденсатов позволяет использовать их при создании новых биосовместимых материалов: ортопедических и дентальных имплантатов, имплантов для черепно- и челюстно-лицевой хирургии, фиксаторов позвоночников и т.д.

Перспективными исследованиями в области наноструктурированных покрытий с повышенной твёрдостью являются [138]:

1) получение плёнок с контролируемым размером зёрен из диапазона ***1…10 нм*** с целью выявления и изучения размерных эффектов, а также получения улучшенных покрытий с новыми физико-химическими и функциональными характеристиками;

2) изучение процесса нанокристаллизации из аморфной фазы;

3) выяснение механизмов переноса электронов между кристаллитами при различных химических составах и *энергии Ферми*;

4) разработка новых защитных покрытий со стойкостью к оксидированию вплоть до температур, превышающих $\boldsymbol{2000\ ^{o}C}$;

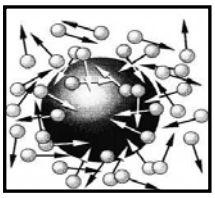
5) конструирование нового оборудования и развитие новых методов для формирования наноструктурированных конденсатных слоёв.

Исследования физико-химических свойств и служебных характеристик конструкционных, функциональных, композиционных, полимерных, аморфных и пористых материалов, а также некоторых вопросов плёночных технологий показали, что введение наноструктурированных добавок в эти материалы приводит к существенному изменению их свойств. Однако основной задачей физического материаловедения является разработка методов управляемого получения материалов с заранее заданными характеристиками. Решение этой задачи невозможно

без теоретического моделирования явлений и процессов, протекающих на нано- и мезоуровнях организации материи, без учёта фрактальной природы мезомира и самоорганизации *нанообъектов*.

Контрольные вопросы

1. Какие различают виды *покрытий*?
2. Каковы *физические особенности поверхностного слоя*?
3. Какие *способы* используют *для формирования плёнок*?
4. В чем заключена *суть метода* ***MOCVD***?
5. Как *получают наноструктурированные плёнки*?
6. Каким *требованиям* должен удовлетворять *материал подложки*?
7. Какие *приборы* применяют для измерения *механических характеристик плёнки*?
8. Какие *структуры* наблюдают в *однофазных плёнках*?
9. Как выращивают *полимерные плёнки*?
10. Чем *металлические плёнки отличаются* от других покрытий?
11. Какой материал называют *адаптирующимся покрытием*?
12. Что называют эффектом “*хамелеона*”?
13. Какие *покрытия* обладают *повышенной твёрдостью*?
14. Как *формируются нанокомпозитные плёнки*?
15. Какие *исследования* являются наиболее *перспективными* в области наноструктурированных покрытий с повышенной твёрдостью?



Глава 8.
Стохастика: блуждание, пробег, вероятность, распределение, функционал

Стремлению любой системы занять *глобальный* (термодинамическое равновесие) или *локальный* (стационарное состояние) энергетический минимум препятствует хаотизация движения частиц (возрастание энтропии. Возрастание энтропии при необратимых процессах отображает тот факт, что устойчивым состоянием для *подвижных* частиц является *динамическое* равновесие, которому отвечает *максимум энергии*. Например, для *динамической системы Ланжевена* в поле гравитации ($g = \boldsymbol{9{,}81\ м/с^2}$ – ускорение свободного падения)

$$m\,\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -m\,\eta\ \mathbf{v} + \mathbf{F}(t) + m\,\mathbf{g} \tag{8.1}$$

стационарному состоянию ($d\boldsymbol{v}/dt = 0$) после усреднения по времени ($\langle \mathbf{F}(t) \rangle = 0$) отвечает движение частиц с дрейфовой скоростью

$$\mathbf{v}_{\text{дрейф.}} = \mathbf{g}\,\tau\,, \tag{8.2}$$

где $\tau = 1/\eta$ – корреляционное время. Из равенства (8.2) следует, что среднее смещение частиц, участвующих в процессе случайного блуждания, равно

$$\langle \Delta x \rangle \propto\ g\tau\Delta t\,. \tag{8.3}$$

Отметим, что промежутки времени Δt существенно малы по сравнению со временем наблюдения, но значительно превышают корреляционное время τ ($\Delta t >> \tau$).

Хаотические блуждания частицы можно описывать не только на базе уравнений движения типичной частицы (8.1), но и с помощью уравнения, которое отображает изменение функции распределения $f(t, x(t))$ (кинетическая эволюция). В отличие от динамических уравнений, которые являются *обратимыми* во времени, уравнения кинетической эволюции для функции распределения описывает *необратимые* во времени процессы. Рассмотрим ряд моделей, описывающих случай-

ные блуждания частицы [71]:

– *модель Смолуховского*. Исследуем поведение системы, состояние которой в момент времени t определяется набором характеристик χ [136]. Пусть в начальный момент времени t_0 система находится в состоянии, которое задаётся параметрами от χ_0 до $\chi_0 + d\chi_0$. Плотность вероятности обнаружения системы в данном состоянии обозначим через $f(\chi_0, t_0)$. В момент времени $t = t_0 + \Delta t$ система находится в состоянии, которому отвечают параметры от χ до $\chi + d\chi$. Плотность вероятности её обнаружения в этом состоянии равна $f(\chi, t)$. Предположим, что вероятность перехода системы из состояния χ_0 в состояние χ не зависит от всех предыдущих состояний системы (отсутствие корреляции между состояниями) и траектории перехода. Следовательно, плотность вероятности перехода $g(\chi_0, \chi, \Delta t)$ зависит только от начального и конечного состояний, но не зависит от того, каким образом система за интервал времени Δt перешла из начального состояния в конечное. В математике такой переход называется *марковским процессом*, а совокупность процессов – *цепью Маркова*. Плотность вероятности для данного сложного события определим по теоремам умножения и сложения вероятностей:

$$f(\chi, t) = \int\limits_{(\chi_0)} f(\chi_0, t_0)\, g(\chi_0, \chi, \Delta t)\, d\chi_0 . \qquad (8.4)$$

Уравнение (8.4) называется *интегральным уравнением Смолуховского*. Это уравнение достаточно хорошо описывает кинетические процессы в плотных газах и жидкостях.

– *модель Фокера-Планка*. Для описания медленных процессов в плотных газах *уравнение Смолуховского* преобразовывается в *уравнение Фокера-Планка*. *Медленными процессами* называются такие переходы системы из одного состояния в другое, при которых вероятность *марковского процесса* резко убывает с увеличением различия между начальным и конечным состояниями ($|\chi - \chi_0|$) системы. Для промежутков времени Δt, которые значительно превышают корреляционное время τ ($\Delta t >> \tau$), скорость движения принимает постоянное значение, а сред-

нее $\langle \Delta x \rangle$ и средне-квадратичное $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ смещения частицы пропорциональны промежутку времени Δt. Обозначим вероятность смещения частицы из точки x в точку $x + \Delta x$ через $p(x, \Delta x)$. Функция распределения по координатам в момент времени $t + \Delta t$ определим равенством

$$f(t + \Delta t, x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t, x - \Delta x)\, p(x - \Delta x, \Delta x)\, d(\Delta x). \qquad (8.5)$$

Раскладывая функции в ряды Маклорена по малым параметрам Δt и Δx, получим:

$$f(t + \Delta t, x) = f(t, x) + \frac{\partial f(t, x)}{\partial t} \Delta t,$$

$$\begin{aligned} f(t, x - \Delta x)\, p(x - \Delta x, \Delta x) = {} & f(t, x)\, p(x, \Delta x) - \\ & - \Delta x \frac{\partial}{\partial x}[f(t, x)\, p(x, \Delta x)] + \\ & + \frac{1}{2}(\Delta x)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}[f(t, x)\, p(x, \Delta x)] \end{aligned} . \qquad (8.6)$$

С учётом равенств (8.6) интегрирование уравнения (8.5) приводит к соотношению

$$\frac{\partial f(t, x)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}[A f(t, x)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2}[\mathcal{D} f(t, x)], \qquad (8.7)$$

где коэффициенты $A = \dfrac{\langle \Delta x \rangle}{\Delta t}$, $\mathcal{D} = \dfrac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{2\Delta t}$ – коэффициент диффузии, $\langle \Delta x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta x\, p(x, \Delta x)\, d(\Delta x)$ и $\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x)^2\, p(x, \Delta x)\, d(\Delta x)$ – среднее и среднеквадратичное смещения. Путём несложных преобразований уравнение (8.7) можно переписать в виде

$$\frac{\partial f(t, x)}{\partial t} + \frac{\partial j(t, x)}{\partial x} = 0, \qquad (8.8)$$

где плотность потока частиц задаётся формулой

$$j(t, x) = A\, f(t, x) - \frac{\partial [\mathcal{D} f(t, x)]}{\partial x}. \qquad (8.9)$$

Уравнение (8.8) определяет локальный закон сохранения функции распределения частиц. Аналогичное уравнение, которое выводится в импульсном пространстве, называется *уравнением Фоккера-Планка*. Если

коэффициенты A и $\mathcal{D}$ не зависят от параметров конечного состояния системы, то поток (8.9) равен

$$j = -\mathcal{D}\frac{\partial f}{\partial x} + Af \ . \qquad (8.10)$$

Формула (8.10) обобщает *первый эмпирический закон Фика* ($A = 0$), а уравнение (8.8) – *второй эмпирический закон Фика*. Если коэффициент диффузии $\mathcal{D}$ зависит от параметров состояния системы опосредованно через функцию f, то поток всё равно можно записать в виде (8.10), но с коэффициентом диффузии $\tilde{\mathcal{D}} = \mathcal{D} + f\left(\partial\mathcal{D}/\partial f\right)$.

– *модель Больцмана*. Рассмотрим другой предельный случай – разреженный газ. Для описания случайного переноса частиц используют *кинетическое уравнение Больцмана* [137] для функции распределения $f(t, \mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t) = m\mathbf{v}(t))$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)f + \mathbf{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I \ , \qquad (8.11)$$

здесь I – интеграл столкновений, определяемый парными соударениями частиц. Вывод *кинетического уравнения Больцмана* базируется на следующих допущениях:

– рассеяние носителей зарядов происходит в локальных точках системы;

– во времени процесс рассеяния происходит непрерывно;

– система зарядов находится в равновесии, т.е. рассеяние и поля, вызывающие перемещение зарядов, очень слабы для смещения системы зарядов из положения равновесия;

– время наблюдения существенно превышает время между двумя последовательными актами рассеяния.

Конкретизация вида интеграла столкновений I связана с детализацией процесса рассеяния одной частицы на другой частице. Интеграл столкновений I определяется потенциалом взаимодействия частиц, который определяет вид (упругое или неупругое) и сечение рассеяния.

Противоборство между минимизацией энергии и максимизацией энтропии порождает кинетические процессы, протекающие в прост-

ранственных областях с характерными размерами и в течение характерных времён. В частности, для транспорта зарядов из одной области в другую характерными длинами и временами являются:

1) *средняя длина свободного пробега* (*mean free path*) – среднее расстояние, которое проходит носитель заряда (например, электрон) между последовательными актами рассеяния на других частицах системы (электронах, фононах, дефектах, примесях и т.п.). Для систем с макроскопическими размерами длина свободного пробега электрона существенно меньше размера системы. В наноструктурах, размер которых меньше длины свободного пробега, рассеяние зарядов отсутствует ($I=0$) и функция распределения не изменяется с течением времени ($\frac{df}{dt}=\frac{\partial f}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)f+\mathbf{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}=0$ – *уравнение Лиувилля*). Это приводит к тому, что вышеприведенные предпосылки для вывода *уравнения Больцмана* не выполняются, а перенос зарядов осуществляется по механизму *баллистического транспорта* или одноволнового приближения, описывающего плоскую бегущую волну (см., например, § 5 работы [63]):

$$\frac{\partial f}{\partial t}+(\mathbf{v}(f)\cdot\nabla)f=0. \qquad (8.12)$$

При низких температурах электронный газ характеризуется *энергией Ферми* ε_{F}, поэтому при *упругом рассеянии* электрон имеет скорость $\mathrm{v}_{\mathrm{F}}=\sqrt{2\varepsilon_{\mathrm{F}}/m^*}$ (m^* – эффективная масса носителя заряда), испытывает рассеяние в течение времени $\tau_{\mathrm{el.}}=\mathcal{D}D/\mathrm{v}_{\mathrm{F}}^2$ ($\mathcal{D}$ – коэффициент диффузии, D – мерность системы) и пробегает расстояние $l_{\mathrm{el.}}=\mathrm{v}_{\mathrm{F}}\tau_{\mathrm{el.}}$. При *неупругом рассеянии* электронная волна изменяет свою фазу на расстоянии $l_{inel.}=$ $=\boldsymbol{v}_F\tau_\phi$ (τ_ϕ – время релаксации фазы (энергии)). В наноструктурах, размер которых удовлетворяет неравенству $l_{\mathrm{el.}}<l<l_{\mathrm{inel.}}$, транспорт зарядов осуществляется со слабым рассеянием, т.е. “квазибаллистически”;

2) *длина фазовой когерентности* (*phase coherence length*) – расстояние, на котором электронная волна сохраняет свою фазу (энергию) определяется по формуле $l_\phi=\sqrt{\mathcal{D}\tau_\phi}<l_{\mathrm{inel.}}$;

3) *длина волны Ферми* (*Fermi wave length*) – нижняя граница длин электронных волн, которая вычисляется по формуле $\lambda_F = 2\pi / k_F$.

При абсолютном температурном нуле по *шкале Кельвина* ($T = 0$) электроны находятся в состояниях с волновыми векторами $|\mathbf{k}| \le k_F$, поэтому электронные волны имеют длину $\lambda \ge \lambda_F$.

Особенности транспорта зарядов в том или ином материале можно выяснить из сравнения размеров структуры с длиной свободного пробега и длиной *волны Ферми* [137]. Так в металлах длина свободного пробега электронов составляет ***10 нм***, что сопоставимо с размерами *наночастицы*, поэтому в металлах баллистический механизм проводимости реализуется с большим трудом. Длина *волны Ферми* в металлах лежит в пределах ***0,1…0,2 нм***, поэтому квантование энергетических уровней в металлах не является существенным фактором (за исключением низких температур, когда расстояние между соседними уровнями становится сопоставимым с тепловым квантом $k_B T$). Поэтому энергетический спектр *металлических* квантовых точек определяется преимущественно кулоновским взаимодействием [137].

В полупроводниковых структурах длина свободного пробега электрона достигает нескольких микрометров. В табл. 8.1 приведены основные характеристики при низких температурах для носителей заряда вблизи *поверхности Ферми* (для более “горячих” носителей заряда характеристики существенно изменяются) для полупроводников **Si** и **GaAs**. В этих системах баллистический перенос носителей заряда легко реализуется, так как при комнатной температуре длина свободного пробега для **Si** лежит в интервале ***50…100 нм***, а в **GaAs** – около ***120 нм*** [137]. Длина *волны Ферми* достигает значений ***30…50 нм***, поэтому квантование энергетических уровней (вследствие квантового ограничения) оказывает существенное влияние на электронные свойства материала и транспорт носителей заряда.

Идеальный баллистический механизм переноса заряда характеризуется *универсальной баллистической проводимостью* (*universal ballistic conductance*), которая не зависит от типа материала и определяется фун-

Таблица 8.1.

Транспортные характеристики носителей заряда в полупроводниковых системах **Si** *и* **GaAs** (по [137]).

Характеристика	**Si**	**GaAs**
Эффективная масса, m^*	***0,19***	***0,067***
Скорость Ферми, 10^7 *см/с*	***0,97***	***2,76***
Длина волны Ферми, *нм*	***39***	***39***
Время рассеяния, 10^{-12} *с*	***1,1***	***3,8***
Время релаксации фазы, 10^{-12} *с*	***5,7***	***18***
Коэффициент диффузии, 10^3 *см*^{2} / *с*	***0,52***	***1,45***
Средняя длина свободного пробега при упругом рассеянии, *нм*	***107***	***1050***
Средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии, *нм*	***500***	***5000***
Длина фазовой когерентности, *нм*	***540***	***1620***

даментальными постоянными (зарядом электрона *e* и *постоянной Планка h*):

$$G = 2\frac{e^2}{h}. \qquad (8.13)$$

Квант проводимости равен $\frac{e^2}{h} = 38{,}74\,\boldsymbol{мкСм}$, а квант сопротивления – $\frac{h}{e^2} = 25{,}81\,\boldsymbol{кОм}$.

Помимо процессов переноса в материале могут протекать химические превращения, изменяющие состав, а, следовательно, и концентрационно-зависимые свойства образца. В случае протекания стехиометрической реакции в закрытой системе из *r* реагентов A_i образуется *p* продуктов реакции B_j. Реакция описывается соотношением:

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_i A_i \rightarrow \sum_{j=1}^{p} \eta_j B_j\,, \qquad (8.14)$$

где ν_i, η_j – стехиометрические коэффициенты. Например, для образования молекулы воды химическая реакция имеет вид

$$2\mathbf{H} + \mathbf{O} \rightarrow \mathbf{H}_2\mathbf{O}\,, \tag{8.15}$$

здесь $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$, $\eta_1 = 1$. Изменения числа молей веществ dn_i, участвующих в реакции, связаны между собой равенствами [138, 139]:

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \ldots = -\frac{dn_r}{\nu_r} = \frac{dn_{(1)}}{\eta_1} = \frac{dn_{(2)}}{\eta_2} = \ldots = \frac{dn_{(p)}}{\eta_p}\,. \tag{8.16}$$

В силу (8.16) скорость расходования (накопления) любого вещества определяется разностью скоростей прямой (образование продуктов) и обратной (распад продуктов) реакций. Скорость образования молекул воды определяется уравнением

$$\frac{dn_{(1)}}{dt} = \kappa_1(P,\,T)a_{(1)}^{\eta_1} - \kappa_2(P,\,T)a_1^{\nu_1}a_2^{\nu_2}\,, \tag{8.17}$$

здесь $\kappa_i(P, T)$ – кинетические коэффициенты (зависят от давления P и температуры T) прямой (1) и обратной (2) реакций, a_i – активность компонента i. При достижении стационарного состояния ($\frac{dn_{(1)}}{dt} = 0$) химическая система подчиняется *закону действующих масс Гульдберга-Ваа-ге* (см., напр., [140]), который отображает обращение в нуль химического сродства по *де Донде* ($-\sum_{i=1}^{r}\nu_i\mu_i + \sum_{j=1}^{p}\eta_j\mu_j = 0$, $\mu_i = \mu_{i0}(P,\,T) + \theta\ln a_i$ – химический потенциал компонента i):

$$\frac{a_1^{\nu_1}a_2^{\nu_2}}{a_{(1)}^{\eta_1}} = K(P,\,T)\,, \tag{8.18}$$

где $K(P,\,T) = \kappa_1(P,\,T)/\kappa_2(P,\,T)$ – константа реакции. Протекание химических реакций в системе приводит к замене уравнения (8.8) на уравнение с производством (или уничтожением) того или иного компонента системы:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + div\,\mathbf{j}_i = \sum_{\kappa=1}^{\rho}\nu_{i\kappa}w_\kappa\,, \tag{8.19}$$

где $\nu_{i\kappa}$ – стехиометрический коэффициент компонента i в реакции κ, w_κ – скорость протекания реакции κ [141].

Протекание необратимых процессов, согласно *модели Онзагера* [142, 143], сопровождается перекрёстными эффектами (напр., *термоэлектрические эффекты Томсона*, *Пельтье* и *Зеебека* [144]): поток одной физической величины вызывает потоки других характеристик. При малом отклонении от стационарного состояния *Онзагер* [142] предположил линейную связь между потоками физических величин q_i и градиентами термодинамических сил f_k:

$$J_i = \sum_{k=1}^{K} L_{ik} X_k, \tag{8.20}$$

где поток $J_i = q_i \vec{v}_i$ ($\vec{v}_i$ – скорость), $X_k = -\nabla f_k$, феноменологические коэффициенты L_{ik} не зависят ни от потоков, ни от градиентов термодинамических сил.

Микроскопическое рассмотрение необратимых процессов позволило установить, что

$$L_{ik} \sim \int_0^\infty \left\langle \bar{u}_i(t) \bar{u}_k(t-\tau) \right\rangle d\tau, \tag{8.21}$$

здесь угловые скобки означают усреднение произведения скоростей частиц различных типов по локально равновесному ансамблю. Следовательно, *кинетические коэффициенты Онзагера* учитывают корреляцию в состояниях движения частиц различных сортов. *Онзагер* показал, что для скалярных неравновесных процессов в адиабатически изолированных системах выполняются соотношения взаимности

$$L_{ik} = L_{ki}$$

(*Казимир* установил, что при наличии *вихрей* или *магнитных полей* соотношение взаимности принимает вид $L_{ik} = -L_{ki}$). Учёт пространственной симметрии приводит к тому, что термодинамические силы вызывают потоки только своей природы, т.е. *коэффициенты Онзагера*

$$L_{ik} = L_i \delta_{ik} \text{ (принцип Кюри)}, \tag{8.22}$$

где $\delta_{ik} = \begin{cases} 1, & i = k \\ 0, & i \neq k \end{cases}$ – *символ Кронекера* (в *системах Кюри* отсутствуют перекрёстные эффекты). Предложенная *Онзагером* связь между потока-

ми и градиентами термодинамических сил встречается достаточно часто при исследовании теплопроводности, диффузии, перекрёстных эффектов (например, *термодиффузионные эффекты Соре* и *Дюфура*, термоэлектрические процессы и т.п.) и других необратимых процессов. Экспериментально установлено, что границы применимости *линейной теории Онзагера* для большинства исследованных необратимых процессов довольно широки. Исключением является химическая кинетика, для которой *модель Онзагера* справедлива только при очень малых отклонениях от равновесного состояния.

В качестве примера рассмотрим применение *модели Онзагера* к диффузии, *движущая сила* которой равна $\mathbf{X} = -\nabla(\mu/\theta)$ (∇ – оператор градиента или *оператор Гамильтона*). Область пространства, в которой протекает диффузионная эволюция системы, называют *диффузионной зоной*. Например, для идеального газа химический потенциал частиц $\mu = \mu_{st}(P,T) + \theta \ln(n/n_{st})$, здесь $\mu_{st}(P,T)$ – стандартное значение газа при внешнем давлении P, температуре T и плотности n газа при заданных условиях (n_{st} – плотность газа при стандартных условиях). Тогда диффузионный поток по *теории Онзагера* определяется равенством $\mathbf{J} = -L\nabla(\mu/\theta) = -L(\nabla n/n)$. Сравнивая полученное соотношение с *первым законом Фика* $\mathbf{J} = -\mathcal{D}\nabla n$ ($\mathcal{D}$ – коэффициент диффузии), установим связь *кинетического коэффициента Онзагера* L с коэффициентом самодиффузии $\mathcal{D}$: $L = \mathcal{D}n$.

Достижение потоком физической величины некоторого порогового значения приводит к структурной или фазовой перестройке системы (*кинетические переходы*). Кинетические переходы происходят как за счёт изменения микроскопических состояний системы (определяют кинетические коэффициенты), так и изменений градиентов коллективных характеристик исследуемой системы (определяют распределение физической величины в системе). Изменение управляющих параметров (кинетических коэффициентов) до критических значений приводит к бистабильности и бифуркациям (возникают достаточно сложные автоколебания между двумя стационарными состояниями, например, перио-

дические *реакции Жаботинского-Белоусова* (рис. 8.1а)) [145, 146]) с образованием *спиральных* структур. *Лабиринтные* построения возникают в магнитных ***ЦМД***-плёнках (***ЦМД*** – цилиндрические магнитные домены (рис. 8.1б)), при спинодальном распаде фазы (рис. 8.1 в, [147]), нуклеации частиц (рис. 8.1г, [147]) и т.д.

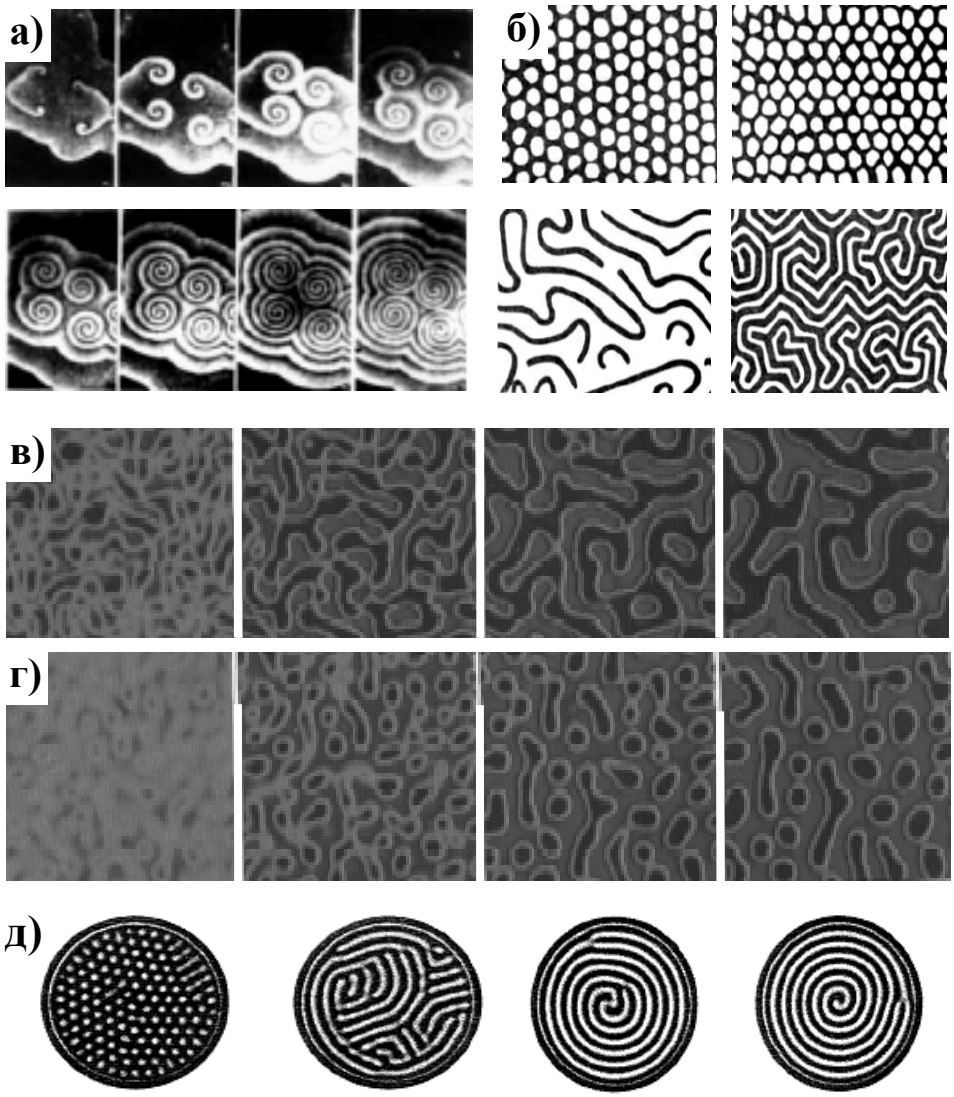


Рис. 8.1. *Образование структур при необратимых процессах*: *реакция Белоусова-Жаботинского* (а); *намагничивание ЦМД-плёнок* (б); *спинодальный распад фазы* (в); *нуклеация* (г); *ячейки Релея-Бенара* (д).

Переход от решёточной структуры одиночных доменов через лабиринтную структуру к спиральным образованиям наблюдается при исследовании *ячеек Релея-Бенара* в случае их дополнительного боково-

го нагрева (рис. 8.1д) [63]. Преобразование структуры системы или переход в новое агрегатное состояние отображает реакцию системы на внешнее воздействие.

Для изучения особенностей кинетического процесса применяют также универсальный математический аппарат – функциональный метод, позволяющий эффективно исследовать явления и процессы в самых разнообразных системах.

8.1. Функционалы и случайные блуждания

Тепловой и квантовый шумы, флуктуации физических величин и случайные блуждания частиц порождают стохастическое перераспределение компонентов и способность многочастичной системы к *самоорганизации*. Для описания состояния сколь угодно сложной динамической системы, поведение компонент которой описывается стохастическими уравнениями движения, применяют *функциональный* подход [148-151]. *Функционалом* называется закон, по которому каждой функции из определённого множества ***M***, ставится в соответствие число (вещественное, комплексное или гиперкомплексное). Функции, принадлежащие множеству ***M***, называются *функциями* (или *линиями*) *сравнения*. Определение свойств функционала и условий, при которых он достигает экстремума, составляют предмет *вариационного исчисления*. Решение задач вариационного исчисления осуществляется по схеме:

– устанавливается зависимость некоторого скалярного параметра $I(y)$ от неизвестной функции $y(x)$, которая может удовлетворять тем или иным условиям;

– отыскивается экстремум функционала на множестве функций $y(x)$.

Одной из простейших задач вариационного исчисления является задача об отыскании минимума функционала

$$I(y) = \int_{x_1}^{x_2} F\left(x;\ y;\ y' = \frac{dy}{dx} \right) d\,x \qquad (8.23)$$

на множестве кусочно-гладких функций $y(x)$, описывающих линии с

концевыми точками $A(x_1;\ y_1)$ и $B(x_2;\ y_2)$. Условия существования экс--тремума определяются уравнениями:

$$\begin{cases} \delta I = 0 \\ \delta^2 I > 0 \end{cases} - \textit{минимум}; \quad \begin{cases} \delta I = 0 \\ \delta^2 I < 0 \end{cases} - \textit{максимум}. \tag{8.24}$$

Для функционала (8.24) первая и вторая вариации равны:

$$\delta I = \int_{x_1}^{x_2} \left[F'_y(x;\ y;\ y')\,\delta y + F'_{y'}(x;\ y;\ y')\,\delta y' \right] d x\,, \tag{8.25}$$

$$\delta^2 I = \int_{x_1}^{x_2} \left[F''_{yy}(\delta y)^2 + 2 F''_{yy'} \delta y\, \delta y' + F''_{y'y'}(\delta y')^2 \right] d x\,. \tag{8.26}$$

При жёсткой фиксации точек, определяющих пределы интегрирования, вариация искомой функции равна нулю, т.е.

$$\delta y(x_1) = \delta y(x_2) = 0. \tag{8.27}$$

Применив ко второму слагаемому в формуле (8.25) метод интегрирования по частям

$$\int_{x_1}^{x_2} F' \delta y' d x = \left| \begin{matrix} U = \dfrac{\partial F}{\partial y'} & d V = \delta y' d x \\ d U = \dfrac{d}{d x}\left(\dfrac{\partial F}{\partial y'}\right) d x & V = \delta y \end{matrix} \right| = \tag{8.28}$$

$$= \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y \Bigg|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} \frac{d}{d x}\left(\frac{\partial F}{\partial y'}\right) \delta y\, d x = -\int_{x_1}^{x_2} \frac{d}{d x}\left(\frac{\partial F}{\partial y'}\right) \delta y\, d x\,,$$

перепишем (8.25) в виде (выражение $\dfrac{\partial F}{\partial y'} \delta y \Bigg|_{x_1}^{x_2}$ равно нулю из-за равенств (8.27)):

$$\delta I = \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{d x}\left(\frac{\partial F}{\partial y'}\right) \right] \delta y\, d x\,. \tag{8.29}$$

Обращение первой вариации функционала $I(y)$ в нуль происходит при выполнении равенства

$$\frac{d}{d x}\left(\frac{\partial F}{\partial y'}\right) - \frac{\partial F}{\partial y} = 0\,. \tag{8.30}$$

Уравнение (8.30) было получено *Эйлером* (1744) и независимо от него *Лагранжем* (1759), оно определяет необходимое условие существова-

ния экстремума функционала $I(y)$ и называется *уравнением Эйлера-Лагранжа*. Например, для получения уравнения движения материальной точки с массой m, *функция Лагранжа* которой определяется формулой ($U(x)$ – внешний потенциал)

$$L\left(t;\, x;\, \dot{x}=v=\frac{dx}{dt}\right)=\frac{mv^2}{2}-U(x), \tag{8.31}$$

применяют *принципом наименьшего действия Гамильтона* по поиску экстремума функционала

$$S=\int_{t_1}^{t_2} L(t;\, x;\, \dot{x})\,dt=\int_{t_1}^{t_2}\left[\frac{m\dot{x}^2}{2}-U(x)\right]dt, \tag{8.32}$$

называемого *действием*. Согласно *уравнению Эйлера-Лагранжа*, вычислим первые частные производные от *лагранжиана*. Произведение массы тела на его скорость движения

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}=m\dot{x}=p \tag{8.33}$$

определяет его *импульс*, а частная производная от потенциала по пространственной переменной, взятая со знаком “–”

$$\frac{\partial L}{\partial x}=-\frac{\partial U}{\partial x}=F, \tag{8.34}$$

внешнюю *силу*, действующую на тело. Тогда для случая постоянной массы по *уравнению Эйлера-Лагранжа* (8.30) получаем *второе уравнение Ньютона*

$$\frac{dp}{dt}=m\ddot{x}=F. \tag{8.35}$$

Линия, на которой функционал $S(t)$ достигает экстремума, называется *экстремалью*.

В случае функции двух переменных $z=f(x;y)$ вариационная задача ставится об отыскании экстремального значения у функционала

$$I=\iint_D F\,(x;\, y;\, z;\, z'_x;\, z'_y)\,dx\,dy, \tag{8.36}$$

где D – область интегрирования с границей Γ_D, при условии на границе Γ_D: $z\big|_{\Gamma_D}=\varphi(x;y)$. В данном случае *уравнение Эйлера-Лагранжа* прини-

мает вид дифференциального уравнения с частными производными:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial F}{\partial z'_x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial F}{\partial z'_y}\right)-\frac{\partial F}{\partial z}=0\,. \qquad (8.37)$$

Состояние неравновесной, диссипативной системы описывается бесконечным числом параметров, одни из которых меняются быстрее других [63]. *Медленные* управляющие параметры называют *параметрами порядка*. *Быстрые* переменные состояния системы выражаются через параметры порядка, в результате чего число независимых переменных, необходимых для описания неравновесного состояния системы, значительно снижается. Поэтому исходная система может быть сведена к эквивалентной подсистеме, которая характеризуется ограниченным числом степеней свободы, за счёт отбрасывания динамически несущественных *быстрых* переменных [151]. В эксперименте проводится измерение *медленных* параметров эквивалентной подсистемы, а отброшенные степени свободы считают термостатом, который оказывает случайные воздействия на эквивалентную подсистему. Это приводит к необходимости введения случайных сил $\xi(t)$ в *уравнение Ньютона* (8.35), которое преобразуется в стохастическое *уравнение Ланжевена*. Для того чтобы это уравнение было термодинамически корректным, необходимо ввести в *уравнение Ланжевена* диссипативную силу $f(\mathrm{v})$:

$$m\frac{d\mathrm{v}}{dt}=-\frac{\partial U}{\partial x}+\xi(t)+f(\mathrm{v})\,. \qquad (8.38)$$

Используя *уравнение Ланжевена* (8.38), переписав его в виде системы уравнений:

$$\begin{cases}\dot{x}=\mathrm{v}\\ \dot{\mathrm{v}}=-\dfrac{1}{m}\dfrac{\partial U}{\partial x}+\dfrac{\xi(t)}{m}+\dfrac{f(\mathrm{v})}{m}\end{cases}, \qquad (8.39)$$

получим уравнение для совместной вероятности $W(x,\dot{x},t)$, которую запишем в форме среднего

$$W(x,\dot{x},t)=\left\langle\delta(x-x(t))\,\delta(\mathrm{v}-\mathrm{v}(t))\right\rangle. \qquad (8.40)$$

Дифференцируя (8.40) по времени и учитывая уравнения (8.39), получим

$$\frac{\partial W}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\left\langle\delta(x-x(t))\delta(\mathrm{v}-\mathrm{v}(t))\dot{x}(t)\right\rangle-\frac{\partial}{\partial \mathrm{v}}\left\langle\delta(x-x(t))\delta(\mathrm{v}-\mathrm{v}(t))\dot{\mathrm{v}}\right\rangle=$$
$$=-\mathrm{v}\frac{\partial W}{\partial x}+\frac{1}{m}U'(x)\frac{\partial W}{\partial \mathrm{v}}-\frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial \mathrm{v}}\left\langle\xi(t)\delta(x-x(t))\delta(\mathrm{v}-\mathrm{v}(t))\right\rangle-\frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial \mathrm{v}}[f(\mathrm{v})W]. \quad (8.41)$$

Для расцепления среднего в (8.41) применяют *формулу Фуруцу-Новикова* [151] для белого (*гауссова*) шума, полагая смещение $x(t)$ и скорость блуждания $\mathrm{v}(t)$ функционалами случайной силы $\xi(t)$. Вариационные производные $x(t)$ и $\mathrm{v}(t)$ по переменной $\xi(t)$ вычисляют из интегральных представлений уравнений (8.39):

$$\frac{\delta x(t)}{\delta\xi(t)}=0\,,\ \frac{\delta \mathrm{v}(t)}{\delta\xi(t)}=\frac{1}{m}. \quad (8.42)$$

С учётом *соотношения Фуруцу-Новикова* и (8.42) выражение для среднего принимает вид

$$\left\langle\xi(t)\delta(x-x(t))\delta(\mathrm{v}-\mathrm{v}(t))\right\rangle=-\frac{\mathcal{D}}{m}\frac{\partial W}{\partial \mathrm{v}}. \quad (8.43)$$

Тогда *уравнение Фокера-Планка* для двумерной плотности вероятности (8.41) приобретает вид

$$\frac{\partial W}{\partial t}=-\mathrm{v}\frac{\partial W}{\partial x}+\frac{1}{m}U'(x)\frac{\partial W}{\partial \mathrm{v}}+\frac{\mathcal{D}}{m^2}\frac{\partial^2 W}{\partial \mathrm{v}^2}-\frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial \mathrm{v}}[f(\mathrm{v})W]. \quad (8.44)$$

Если внешний потенциал компенсирует диффузию в фазовом пространстве и диссипацию энергии, то три последних слагаемых в уравнении (8.44) обращаются в нуль, а плотность вероятности $W(x,\dot{x},t)$ распространяется по баллистическому механизму. В рассматриваемом случае установившееся ($W(x,\dot{x},t\to\infty)$) распределение вероятностей описывается *формулой Максвелла-Больцмана* [151]

$$W(x,\dot{x},t\to\infty)\sim\exp\left\{-\frac{H}{k_B T}\right\}, \quad (8.45)$$

где полная механическая энергия (*гамильтониан*) системы определяется по формуле

$$H=\frac{m\mathrm{v}^2}{2}+U(x), \quad (8.46)$$

Подстановка (8.45) в уравнение (8.44) приводит к равенству

$$\frac{d}{d\mathrm{v}}\left[\left(\frac{\mathcal{D}\mathrm{v}}{k_B T}+f(\mathrm{v})\right)\exp\left\{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2k_B T}\right\}\right]=0\,. \qquad (8.47)$$

Из равенства (8.47) следует, что для термодинамически корректного *уравнения Ланжевена* диссипативная функция $f(\mathrm{v})$ должна определяться равенством

$$f(\mathrm{v})=-\gamma\mathrm{v}\,, \qquad (8.48)$$

где подвижность частиц γ вычисляется из *соотношения Эйнштейна*:

$$\gamma=\frac{\mathcal{D}}{k_B T}\,. \qquad (8.49)$$

Таким образом, *уравнение Ланжевена* без учёта диссипативной силы (8.48) описывает случайные блуждания частицы в очень вязкой среде, когда силами трения можно пренебречь. Равенство (8.49) отображает неразрывную связь флуктуационных и диссипативных процессов, которые протекают в эквивалентной подсистеме. Оно является простейшим примером *линейной флуктуационно-диссипационной теоремы*, которая в общем случае устанавливает связь мнимой части линейной восприимчивости подсистемы со спектральной плотностью мощности равновесных тепловых флуктуаций (см., напр., § 124 работы [152]).

Если термостат моделируется *гауссовым* шумом $\xi(t)$ с конечным временем корреляции (наличие “*памяти*” или *эредитарная* система по [153]), то броуновское движение частицы описывается *обобщённым уравнением Ланжевена* или *уравнением Кубо-Мори* [151]:

$$m\frac{d\mathrm{v}}{dt}=-\frac{\partial U}{\partial x}+\xi(t)-\int_0^t\gamma(t-\tau)\mathrm{v}(\tau)d\tau\,, \qquad (8.50)$$

где корреляционная функция шума $\xi(t)$ связана с нелокальной диссипацией $\gamma(t-\tau)$ *обобщённым соотношением Эйнштейна*

$$\langle\xi(t)\xi(\tau)\rangle=k_B T\gamma(t-\tau)\,. \qquad (8.51)$$

Следовательно, случайные блуждания частиц в эредитарной системе описываются интегро-дифференциальными уравнениями и определяют *немарковскую совокупность пар* $\{x,\mathrm{v}\}$ [151].

8.2. Механизмы зарождения и роста фазы

Процессы зарождения и последующего роста новой фазы являются следствием самоорганизации частиц, которая возникает в результате противоборства положительной обратной связи параметра порядка с управляющим параметром и его отрицательной обратной связи с сопряжённым полем [154]. Первая связь определяет движущую силу фазового превращения, а вторая – отображает противодействие системы возникающим изменениям (реализация *принципа Ле Шателье-Брауна* (см., например, § 9, *Глава 3*, [155])). Протекание необратимых процессов могут вызывать релаксацию сильно неравновесной системы к равновесному состоянию или переводить систему в автоколебательный (*реактивный*) режим существования (например, периодические *реакции Белоусова-Жаботинского* [145, 146]). С феноменологической точки зрения режим релаксации реализуется, если время релаксации параметра порядка значительно превосходит времена релаксации других степеней свободы [154]. Реактивный режим возникает при соизмеримости характерных времён изменения параметра порядка и управляющего параметра. При соизмеримости времён релаксации параметра порядка, управляющего параметра и сопряжённого поля система переходит в стохастический режим, характеризующийся фазовым портретом типа *странный аттрактор*. Если время релаксации параметра порядка существенно меньше двух других времён, то при закалке из неупорядоченного состояния система приобретает замороженный беспорядок (*аморфное состояние*), который вызывает появление “памяти” (*гистерезисные явления*) и потерю эргодичности [154].

Пусть фазовое превращение описывается с помощью комплексного параметра порядка $\Psi(t, \mathbf{r})$ с модулем η и фазой φ [154]:

$$\Psi = \eta \exp(i\varphi). \tag{8.52}$$

Рассмотрим простейший сценарий фазового превращения, когда система из неупорядоченного состояния ($\eta = 0$) скачком переходит в сос-

тояние с ненулевым равновесным параметром порядка $\Psi_0 = \eta_0 \exp(i\varphi_0)$.

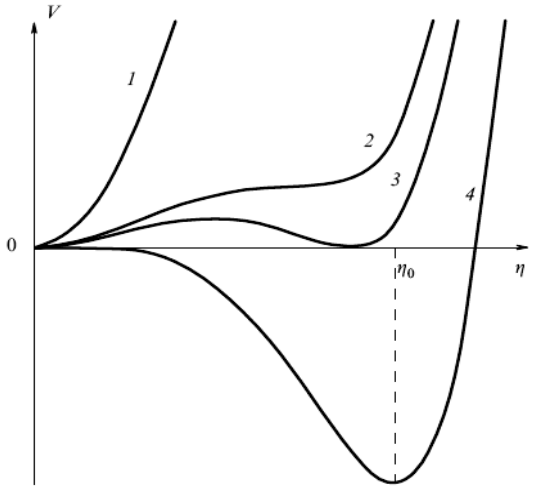


Рис. 8.2. *Зависимость синергетического потенциала от параметра порядка и степени возбуждения системы* (кривые 1-4) [154].

Эволюция параметра порядка $\Psi(t, \mathbf{r})$ зависит от синергетического потенциала (рис. 8.2), вид которого определяется степенью возбуждения системы (*кривые 1-4*). Если синергетический потенциал имеет вид кривой *4*, то состояние системы характеризуется отсутствием энергетического барьера между упорядоченной и неупорядоченной фазами. В этом случае возникновение порядка происходит путём усиления динамических (гомогенных) флуктуаций параметра порядка Ψ, т.е. по *спинодальному механизму*. Флуктуации проявляются в виде суперпозиции пространственных волн $\psi_{\mathbf{k}}(t)$ с медленно нарастающей во времени амплитудой (рис. 8.3а). При наличии потенциального барьера между упорядоченным

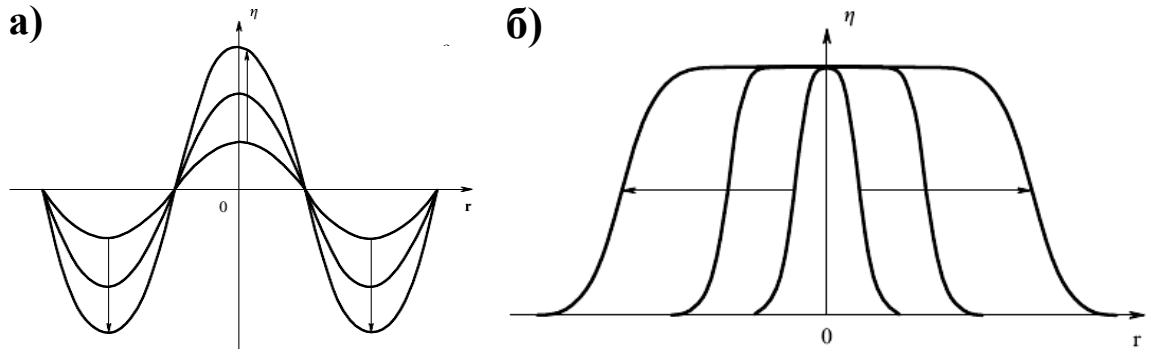


Рис. 8.3. *Динамические* (а) *и квазистатические* (б) *флуктуации* (*стрелки указывают направление изменения формы флуктуаций при их росте*) [154].

и неупорядоченным состояниями (кривая *3*) амплитуда квазистатических (гетерофазных) флуктуаций (рис. 8.3 б) остаётся практически неизменной, а развитие флуктуации происходит за счёт изменения фазы $\varphi(t, \mathbf{r})$ при росте характерного размера $R(t)$ зародыша нового агрегатно-

го состояния, т.е. по *бинодальному сценарию* расслоения фаз.

8.2.1. Спинодальный распад

Диссипативный процесс релаксации неравновесной системы к равновесию описывается *уравнением Ланжевена* вида [156]:

$$\dot{\Psi}(t,\ \mathbf{r}) = -\gamma \frac{\delta\Phi}{\delta\Psi} + \varsigma(t,\ \mathbf{r}), \tag{8.53}$$

где γ – кинетический коэффициент, $\frac{\delta\Phi}{\delta\Psi}$ – вариационная производная *термодинамического потенциала Ландау* Φ по параметру порядка $\Psi(t, \mathbf{r})$, $\varsigma(t,\ \mathbf{r})$ – стохастическое (флуктуационное) поле с нулевым *математическим ожиданием* (средним значением, первым начальным моментом) $\langle\varsigma(t, \mathbf{r})\rangle = 0$ и возможно отличной от нуля дисперсией (второй центральный момент). Если случайное поле $\varsigma(t,\ \mathbf{r})$ является белым шумом, то пространственно-временной *Фурье-образ* $\left\langle\left|\varsigma_{\mathbf{k}}(\omega)\right|^2\right\rangle$ второго центрального момента не зависит от волнового вектора $\mathbf{k}$ и частоты ω флуктуационных волн. Коррелятор флуктуаций равен

$$\left\langle\varsigma(t,\ \mathbf{r})\,\varsigma(0,\ \mathbf{0})\right\rangle = 2\,\gamma\,\theta\,\delta(t)\,\delta(\mathbf{r}) \tag{8.54}$$

и определяет интенсивность белого шума [154]. Равенство (8.54) отображает тот факт, что белый шум имеет нулевой пространственный и временной масштабы корреляции. В эредитарных средах возникают цветные шумы, поэтому δ*-функции Дирака* в правой части равенства (8.54) “размываются” и их ширина определяет соответствующий масштаб корреляции.

Детерминированная сила $-\gamma\frac{\delta\Phi}{\delta\Psi}$ определяется зависимостью *термодинамического потенциала Ландау* Φ от параметра $\Psi(t, \mathbf{r})$, которую представляют в виде *разложения Гинзбурга-Ландау*:

$$\Phi[\Psi(t,\ \mathbf{r})] = \int\left[\frac{A}{2}\left|\Psi\right|^2 + \frac{B}{4}\left|\Psi\right|^4 + \frac{\alpha}{2}\left|\nabla\Psi\right|^2\right]d\mathbf{r}\,. \tag{8.55}$$

В качестве начала отсчёта значений потенциала (8.55) выбирают неупо-

рядоченную фазу, а параметры разложения A, B и α определяются положением системы на фазовой диаграмме. Подстановка (8.55) в (8.53) и переход к безразмерным величинам приводят к *кинетическому уравнению Гинзбурга-Ландау*

$$\dot{\psi} = \psi(1 - |\psi|^2) + \nabla^2\psi + \tilde{\varsigma}(t, \mathbf{r}), \qquad (8.56)$$

где величины $\psi = \Psi(t, \mathbf{r})/\Psi_0$, $\tilde{\varsigma} = \varsigma(t, \mathbf{r})/\varsigma_0$, $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/\xi$, $\tilde{t} = t/\tau$, $\Psi_0 = \sqrt{|A|/B}$ – равновесное значение параметра порядка, $\varsigma_0 = \gamma|A|\Psi_0$ – равновесный шум, $\xi = \sqrt{\alpha/|A|}$ – корреляционная длина, $\tau = 1/(\gamma|A|)$ – время релаксации параметра порядка [154]. Уравнения (8.53) и (8.56) применяются для описания систем с несохраняющимся параметром порядка типа намагниченности, поляризации, дальнего порядка в сплавах и т.д.

Для описания систем, в которых параметр порядка сохраняется (например, концентрация в распадающемся сплаве) применяют уравнение неразрывности со стохастическим источником (стоком) $\varsigma(t, \mathbf{r})$

$$\dot{\Psi} + \nabla\mathbf{j} = \varsigma(t, \mathbf{r}), \qquad (8.57)$$

где поток $\mathbf{j}$ выражается через химический потенциал $\mu = \dfrac{\delta\Phi}{\delta\Psi}$, согласно *соотношению Онзагера* (при соблюдении *изотермических условий*)

$$\boldsymbol{j} = -M\,\nabla\mu, \qquad (8.58)$$

здесь кинетический коэффициент $M > 0$ определяется подвижностью частиц. В этом случае уравнение (8.53) заменяется уравнением

$$\dot{\Psi} = \nabla\left[M\nabla\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\Psi}\right)\right] + \varsigma(t, \mathbf{r}), \qquad (8.59)$$

Если подвижность частиц M не изменяется при переходе от одной пространственной точки к другой, то уравнение (8.59) можно записать в виде уравнения (8.53)

$$\dot{\Psi}(t, \mathbf{r}) = -\hat{\gamma}\frac{\delta\Phi}{\delta\Psi} + \varsigma(t, \mathbf{r}), \qquad (8.60)$$

где кинетический оператор $\hat{\gamma} = -M\nabla^2$.

Уравнения (8.54), (8.56) и (8.60) можно записать в универсальном

виде для безразмерных величин, введя обобщённый кинетический оператор $\hat{\Gamma} = \left(-\nabla^2\right)^n$ ($n=0$ для несохраняющегося параметра порядка и $n=1$ для сохраняющегося параметра порядка):

$$\left\langle \varsigma(t, \mathbf{r})\varsigma(0, \mathbf{0})\right\rangle = 2\,\hat{\gamma}\,\theta\,\delta(t)\,\delta(\mathbf{r}), \tag{8.61}$$

$$\dot{\psi} = \hat{\Gamma}[(1-|\psi|^2) + \nabla^2]\psi + \tilde{\varsigma}(t, \mathbf{r}). \tag{8.62}$$

На начальной стадии распада можно пренебречь стохастическим полем $\tilde{\varsigma}(t, \mathbf{r})$ и взаимодействием флуктуаций, а решение уравнения (8.62) искать в виде суперпозиции гомогенных флуктуаций (решение представляется в виде *ряда Фурье*) [154]:

$$\psi(t, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(t)\exp(i\,\mathbf{kr}), \tag{8.63}$$

где амплитуды изменяются по закону

$$\phi_{\mathbf{k}}(t) = \exp(\omega(\mathbf{k})t) \tag{8.64}$$

с инкрементом затухания $\omega(\boldsymbol{k})$. Если амплитуды флуктуаций существенно малы ($|\phi_{\mathbf{k}}(t)| << 1$), то (8.62) можно линеаризовать. Это приводит к тому, что флуктуации с различными волновыми векторами $\mathbf{k}$ становятся независимыми, а инкремент затухания принимает вид

$$\omega(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^{2n}(1-\mathbf{k}^2), \quad n = 0, 1. \tag{8.65}$$

Из (8.65) видно, что в длинноволновом пределе инкремент затухания положителен, а амплитуды флуктуаций (8.64) плавно нарастают с течением времени. Максимальная скорость нарастания флуктуаций для несохраняющегося параметра порядка ($n=0$) достигается при распаде по всему образцу ($\mathbf{k} \to 0$), а в случае сохраняющегося параметра порядка ($n=1$) происходит подавление предельно длинноволновых гармоник и инкремент затухания достигает максимального значения при $\boldsymbol{k}^2 = 1/2$.

Для полного описания процесса эволюции неравновесной системы надо знать не только параметр порядка $\Psi(t, \mathbf{r})$, но и его стохастическое распределение, которое описывается функционалом $P[\Psi(t, \mathbf{r})]$ (рис. 8.4). На начальной стадии спинодального распада реализуется одномодовый режим, который характеризуется центральным пиком (на рис. 8.4 кривая с обозначением времени 0). С течением времени (цифры

у кривых на рис. 8.4) он трансформируется в два симметричных пика, центрированных на конечных значениях параметра порядка $\Psi(t, \mathbf{r}) \le \Psi_0$.

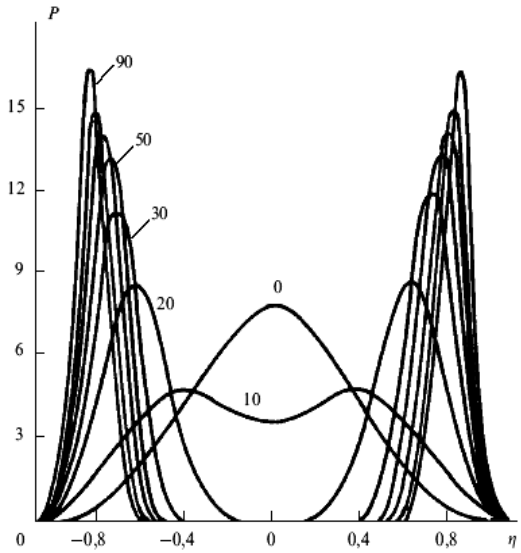


Рис. 8.4. *Видоизменение функции распределения параметра порядка с течением времени* (*цифры у кривых*, по [154]).

Таким образом, процесс распада проходит две стадии:

1) *одномодовый режим*. Распределение параметра порядка описывается центральным пиком, ширина которого связана с обратной корреляционной длиной ξ^{-1}. Среднее значение параметра порядка равно нулю. Возникают флуктуации, интенсивность которых определяется коррелятором

$$\widetilde{C}_{k=0}(\omega = 0) = \left\langle \left|\phi_{k=0}(\omega = 0)\right|^2 \right\rangle = \\ = 2\,\theta\chi\tau\,, \qquad (8.66)$$

здесь $\chi = 1/|A|$ – восприимчивость системы.

2) *бимодовый режим*. Распределение параметра порядка характеризуется двумя симметричными пиками с ненулевыми средними значениями. Поле параметра порядка $\Psi(t, \mathbf{r})$ разбивается на сумму двух частей: конденсатную $\eta(t, \mathbf{r})$ и флуктуационную $\phi(t, \mathbf{r})$. Соответственно коррелятор [154]

$$C_{\mathbf{k}} = \left\langle \left|\Psi_{\mathbf{k}}\right|^2 \right\rangle = \eta_0^2 C_{\mathbf{k}}^0 + \widetilde{C}_{\mathbf{k}}\,, \qquad (8.67)$$

где $C_{\mathbf{k}}^{\mathbf{0}} = \left\langle \left|\eta_{\mathbf{k}}\right|^2 \right\rangle / \eta_0^2$ и $\widetilde{C}_{\mathbf{k}} = \left\langle \left|\phi_{\mathbf{k}}\right|^2 \right\rangle$. Коэффициент $C_{\mathbf{k}}^{\mathbf{0}}$ представляет узкий пик вблизи $\mathbf{k} = 0$ (область несохраняющегося параметра порядка), ширина которого определяется обратным размером *домена*. Флуктуационная часть коррелятора записывается в *модифицированной форме Орнштейна-Цернике*

$$\widetilde{C}_{\mathbf{k}} = \frac{2\theta\chi}{\widetilde{\Sigma}_{\mathbf{k}}(t) - 1 + \xi^2 \mathbf{k}^2}\,, \qquad (8.68)$$

где энергетическая часть

$$\widetilde{\Sigma}_{\mathbf{k}} = 3\frac{\eta^2 + \langle \phi^2 \rangle}{\eta_0^2} - 18\frac{B}{\theta}\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)^2 \widetilde{\Pi}_{\mathbf{k}} \tag{8.69}$$

определяется поляризатором

$$\widetilde{\Pi}_{\mathbf{k}} = \int \widetilde{C}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \widetilde{C}_{\mathbf{k}'} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^D} \tag{8.70}$$

(D – размерность пространства). С ростом параметра порядка флуктуации подавляются, начиная с момента времени t_0, определяемого из равенства

$$\widetilde{\Sigma}_{\mathbf{k}}(t) = 1\,. \tag{8.71}$$

В силу того, что оба симметричных пика в распределении параметра порядка реализуются с одинаковой вероятностью, то система распадается на *домены*, размер которых значительно превышает корреляционную длину ξ [154], т.е. параметр порядка эволюционирует во внутренней области доменов. Следовательно, пространственное распределение параметра порядка определяется характерным размером домена и корреляционной длиной ξ. Размер домена определяет неоднородности среднего значения конденсатной части, а корреляционная длина – флуктуационной составляющей.

8.2.2. Бинодальный сценарий выделения фазы

Если однородная неравновесная система скачком переводится из неупорядоченного состояния в область бинодальных процессов, то гетерофазные флуктуации трансформируются в закритический зародыш упорядоченной фазы (см. ссылку [34] в работе [154]). Протекание фазового перехода первого рода требует введения в потенциал (8.55) дополнительного слагаемого вида $C|\Psi|^6/6$, а также принять коэффициенты A, C и α положительными, а B – отрицательным. Для масштаба изменения параметра порядка принимают $\eta_0 = \sqrt{3|B|/(4C)}$, а термодинамический потенциал записывают в безразмерных величинах (в единицах $\sqrt{\alpha^3/C}$)

$$\Phi[\psi(\mathbf{r})] = \int \left[\varphi(\psi) + \frac{1}{2}|\nabla \psi|^2 \right] d\mathbf{r}, \tag{8.72}$$

где функция

$$\varphi(\psi) = \frac{\sigma}{2}|\psi|^2 - \frac{1}{3}|\psi|^4 + \frac{1}{6}|\psi|^6, \tag{8.73}$$

коэффициент $\sigma = 16AC/(3B)^2$ определяется внешними условиями, пространственная координата $\mathbf{r}$ измеряется в масштабе $\xi = 4\sqrt{\alpha C}/(3|B|)$. Варьирование (8.72) по распределению $\psi(\mathbf{r})$ приводит к уравнению

$$\nabla^2\psi = \left(\sigma - \frac{4}{3}|\psi|^2 + |\psi|^4 \right)\psi, \tag{8.74}$$

которое имеет первый сохраняющийся интеграл движения

$$\varphi(\psi) = \frac{1}{2}|\nabla \psi|^2, \tag{8.75}$$

при этом константа интегрирования равна нулю ввиду нулевых граничных условий $\psi = 0$ и $\nabla\psi = 0$ при $r \to \infty$.

При учёте кинетической энергии в равенстве (8.72) плотностью $|\dot{\psi}|^2/2$ (время измеряется в единицах $4\sqrt{\rho C}/(3|B|)$, ρ – эффективная плотность системы) в левой части (8.74) появится слагаемое $-\ddot{\psi}$. Переходя в подвижную систему отсчёта ($\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{v}t$), можно преобразовать новое уравнение к виду (8.74), но в правой части появится новое слагаемое $-\mathbf{v}^2|\psi|^2/2$ (скорость измеряется в единицах $\sqrt{\alpha/\rho}$). Интегрирование полученного уравнения приводит к одномерному распределению параметра порядка для гетерофазной флуктуации [154]:

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = \frac{\varsigma^2\psi_m^2}{\varsigma^2 + 2\psi_m^2(1-\psi_m^2)sh^2(\varsigma\,\mathbf{r}')}, \tag{8.76}$$

где $\varsigma^2 = \psi_m^2(2-\psi_m^2)$, ψ_m – амплитуда *солитона* (уединённая волна). Вид солитона (рис. 8.5) не зависит от скорости перемещения $v = |\mathbf{v}|$ и параметра внешних условий σ, а определяется исключительно амплитудой ψ_m начальной флуктуации. При достижении амплитудой значения $\psi_m = 1$ флуктуация приобретает гетерофазный характер, причём по (8.76) $|\psi(\mathbf{r})|^2 = 1$.

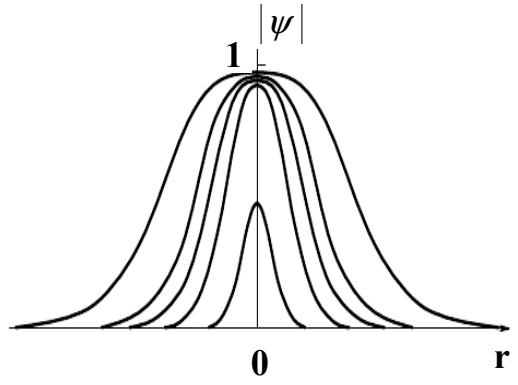


Рис. 9.5. *Изменение профиля солитона с увеличением амплитуды начальной флуктуации* [154].

При $v \neq 0$ граничное условие (8.75) принимает вид

$$\varphi(\psi) = \frac{v^2}{2} |\nabla \psi|^2 \qquad (8.77)$$

и отображает закон сохранения энергии для подвижного солитона. Подстановка (8.76) в (8.77) порождает связь между свободными параметрами рассматриваемой задачи [154]:

$$\psi_m^2 = 1 - \sqrt{3(v^2 - \sigma) + 1}\,. \qquad (8.78)$$

Из этого соотношения следует, что увеличение скорости движения солитона приводит к уменьшению его амплитуды. Граничное значение коэффициента $\sigma_c = \frac{1}{3}$: при $\sigma > \frac{1}{3}$ могут существовать только движущиеся солитоны, а при $\sigma < \frac{1}{3}$ (*бинодальная область*) с ростом амплитуды ψ_m они могут останавливаться. В бинодальной области полная энергия, приходящаяся на один солитон,

$$\varepsilon = 2\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\psi(r))\, dr \qquad (9.79)$$

имеет барьер, отделяющий малые значения амплитуды ψ_m от предельно допустимых значений. Над бинодалью рост амплитуды в окрестности $\psi_m = 1$ вызывает неограниченное возрастание энергии системы.

Выделение упорядоченной фазы при плавном понижении температуры происходит следующим образом [154]. Над бинодалью амплитуда солитона $\psi_m = 0$, а его скорость по равенству (8.78) равна

$$v_m^2 = \sigma \qquad (8.80)$$

(для мартенситного превращения скорость $v_m = \sqrt{\sigma}$ совпадает со скоростью звука). Другими словами, над бинодалью солитоны являются волнами упорядочения (динамическими флуктуациями), которые распространяются со скоростью v_m. При понижении температуры параметр σ уменьшается и при достижении значения $\sigma_c = 1/3$ появляются ге-

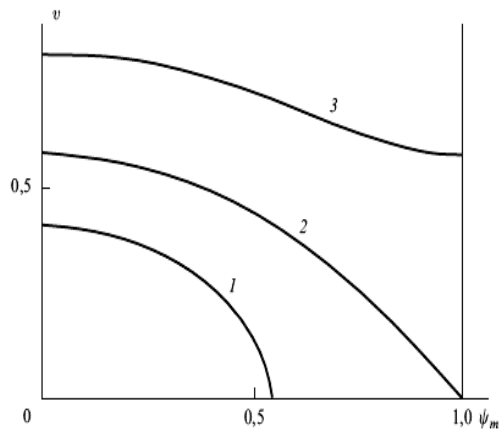


Рис. 8.6. *Изменение скорости движения солитона в зависимости от* ψ_m *при значениях параметра* $\sigma < \frac{1}{3}$ (1), $\sigma = \frac{1}{3}$ (2) *и* $\sigma > \frac{1}{3}$ (3) [154].

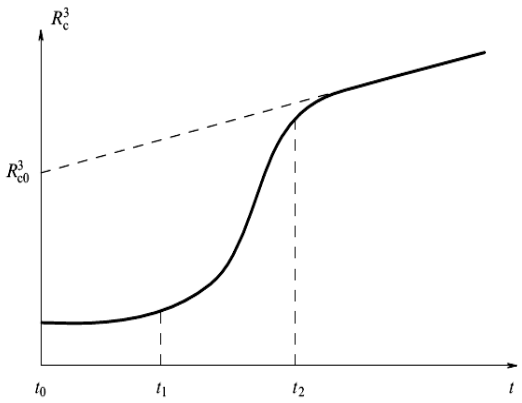


Рис. 8.7. *Рост критического размера зародыша с течением времени* [154].

терофазные флуктуации, которые движутся с тем меньшей скоростью, чем меньше амплитуда ψ_m (рис. 8.6). Из равенства (8.78) следует, что

$$\left(\frac{v}{v_m}\right)^2 = 1 - \frac{\sigma_c}{\sigma} + \frac{1}{3}(1-\psi_m^2)^2. \quad (8.81)$$

Из (8.81) следует: гетерофазная флуктуация возникает при остановке волны упорядочения в результате роста амплитуды ψ_m [233].

При распаде пересыщенного твёрдого раствора (в этом случае параметром порядка является отклонение концентрации от среднего значения) на флуктуационной стадии возникают ансамбли зародышей, размер R которых превышает начальное критическое значение R_{c0}. Затем происходит переход зародышей в закритическую область, где пересыщение остаётся практически неизменным, а критический радиус R_c зародышей слабо изменяется со временем (рис. 8.7), согласно формуле

$$\frac{R_{c0}}{R_c} = 1 - \left(\frac{t}{t_1}\right)^{5/2}, \quad (8.82)$$

где время t_1 определяется микроскопическими характеристиками раствора (см. формулу (2.72) в работе [154]). В промежутке времени от t_1 до t_2 (см. формулу (2.76) в работе [154]) содержание избыточного компонента в выделениях становится сравнимым с его содержанием в матрице и пересыщение начинает быстро спадать. Критический радиус зародыша R_c продолжает медленно расти по закону ($Q \approx 1$)

$$R_c = R_{c0} \exp\left(\frac{Q\,t}{t_1}\right), \tag{8.83}$$

приближаясь к медленно меняющейся величине R_g, которая удовлетворяет уравнению

$$\frac{dR_g}{dt} = \mathcal{D}\Delta_0 \frac{R_g - R_{c0}}{R_g^2}, \tag{8.84}$$

где $\mathcal{D}$ – коэффициент диффузии, $\Delta_0 = \langle c(t) \rangle - c(\infty)$, $c(\infty)$ – равновесная концентрация. При достижении времени t_2 некоторые зародыши переходят из закритической области ($R > R_c$) в подкритическую область ($R < R_c$), запуская процесс коалесценции или процесс роста больших выделений за счёт их слияния с малыми зародышами. В этом временном промежутке $R_g = 3R_c/2$, а критический объём линейно растёт с увеличением времени (рис. 8.7, интервал (t_2, ∞), [154, 157])

$$R_c^3 = \frac{4}{9}\mathcal{D} R_c c(\infty)\, t\,. \tag{8.85}$$

В заключение отметим, что механизм коалесценции может происходить как путём диффузии атомов недостающего компонента от малых выделений к большим зародышам (*механизм Лифшица-Слёзова*), так и в результате подвижности самих зародышей [154].

8.3. Структуры Тьюринга

Взаимодействие эквивалентной подсистемы с термостатом сопровождается внесением в неё внешней энтропии d_eS (внутреннее изменение энтропии обозначим через d_iS). Если внешняя энтропия отрицательна (*негэнтропия* или *информация*), то возникает тенденция к упорядочению и неожиданная самоорганизация при критических значениях управляющих параметров. *Стационарное* состояние системы характеризуется равенством $d_iS + d_eS = 0$ и определяется соотношениями [158, 63]:

– сохранение притока и оттока энергии $d_eU = 0$;

– постоянный приток вещества $d_e N_k = -d_i N_k = -\sum_{r=1}^{R} \nu_{kr} d\xi_r$;

– компенсация производства внутренней энтропии $d_i S$ внешней негэнтропией $d_e S = -d_i S < 0$.

В силу того, что изменение внутренней энтропии всегда положительно ($d_i S \geq 0$, равенство нулю имеет место для обратимых процессов), энергетические процессы происходят в сторону уменьшения и рассеивания (*диссипации*) энергии. Изменение внутренней энергии системы при постоянном притоке внешней энергии указывает на согласованную реакцию компонентов на воздействие термостата, что получило название *когерентного* (*согласованого*) поведения элементов системы. Для закрытой системы зависимость энтропии и производства энтропии в системе $P = d_i S/dt$ от параметров системы α_i показаны на рис. 8.8.

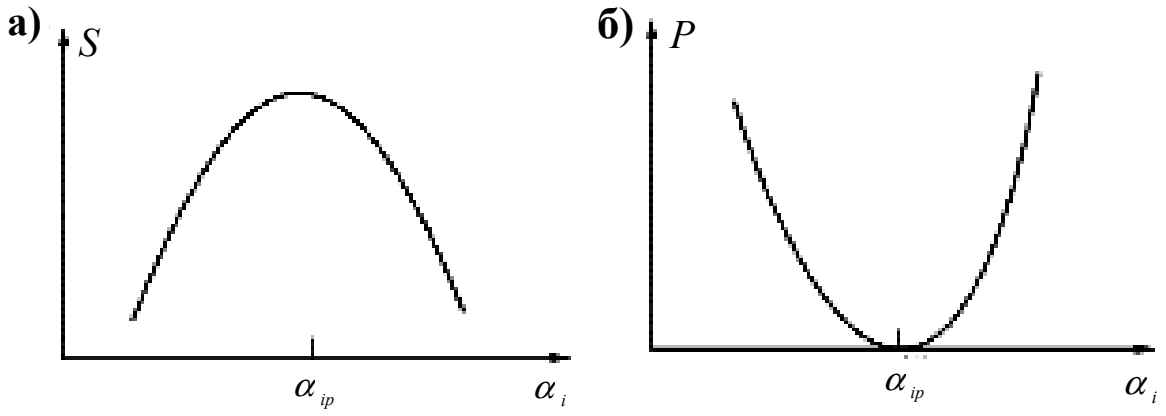


Рис. 8.8. *Энтропия* (а) *и её производство* (б) *как функции параметров системы*.

Из рис. 8.8 б видно, что в равновесии ($\alpha_i = \alpha_{ip}$) производство энтропии равно нулю, т.е. изолированная система эволюционирует до тех пор, пока производство энтропии не станет равным нулю. Протекающие после этого в системе процессы компенсируют любую стохастическую (флуктуации параметров) попытку системы выхода из равновесного состояния.

Открытая система находится в окрестности равновесия только при выполнении *соотношения Дюгема-Гиббса*:

$$-V\,dP + S\,dT + \sum_{i=0}^{m} N_i\,d\mu_i = 0\,. \qquad (8.86)$$

Термодинамическое равновесие системы определяется действием на систему *обобщённых скалярных потенцталов*

$$f_1 = 1/\theta;\quad f_2 = P/\theta;\quad f_3 = -\mu/\theta, \qquad (8.87)$$

с помощью которых выражение для безразмерной энтропии однокомпонентной системы можно записать в виде

$$d(S/k_B) = (1/\theta)\,dU + (P/\theta)\,dV + (-\mu/\theta)\,dN = f_1\,dq_1 + f_2\,dq_2 + f_3\,dq_3 \qquad (8.88)$$

($q_1 = U,\ q_2 = V,\ q_3 = N$ – обобщённые термодинамические координаты). Вводя вектор термодинамических потенциалов $\mathbf{f} = (f_1, f_2, f_3)$ и вектор состояния $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3)$, можно записать энтропию изолированной системы в виде

$$d(S/k_B) = \mathbf{f}\cdot d\mathbf{q}\,. \qquad (8.89)$$

Эта формула позволяет интерпретировать энтропию как обобщённую “*работу*” термодинамических сил [63, 71], а равенство (8.86) переписать в виде

$$\mathbf{q}\cdot d\mathbf{f} = 0\,. \qquad (8.90)$$

Уравнение (8.90) показывает, что бесконечно малое изменение одной из термодинамических сил компенсируется изменениями других сил.

В химически активной системе после достижения механического, теплового и диффузионного равновесий может происходить изменения чисел молей N_i компонентов ввиду протекания химических реакций. Производство энтропии для этого случая равно

$$P = \frac{d_i S}{d\,t} = -\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{m}\mu_k\frac{d_i N_k}{d\,t} = -\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{m}\sum_{r=1}^{R}\mu_k\,\nu_{kr}\frac{d\,\xi_r}{d\,t} = -\frac{1}{T}\sum_{r=1}^{R}\mathrm{A}_r\frac{d\,\xi_r}{d\,t} \qquad (8.91)$$

где A_r – сродство химической реакции r. В открытой термодинамической системе внешние силы препятствуют достижению равновесного состояния, поэтому химические реакции являются *заторможенными*. Следствием заторможенности химических реакций является существование химических соединений, которые не наблюдаются при равновесных условиях. Следовательно, *стационарное состояние* диссипативной

системы характеризуется нулевой скоростью производства энтропии, рассеиванием энергии и заторможенностью химических реакций.

В малой окрестности стационарного состояния необратимые процессы протекают так, чтобы вернуть систему в это состояние. В линейной области все отклонения термодинамических величин устойчивы, поэтому в системе невозможны колебательные движения, система просто “сваливается” в стационарное состояние. В нелинейных системах производство энтропии не минимизируется, оно может быть положительным или отрицательным. Флуктуации термодинамических сил, которые нарушают условие (8.90), приводят к отклонению диссипативной системы в любую сторону от стационарного состояния. Если новое состояние лежит “выше” стационарного состояния, то система стремится вернуться в исходное положение. В противном случае, система пытается уйти от стационарного состояния в поисках более устойчивого распределения компонентов и энергетических условий. Устойчивость стационарного состояния наблюдается только при движении в “горку”, в противном случае малые возмущения разрушают устойчивость.

В открытых системах *агрегатное состояние* (газ, жидкость, кристалл, любое промежуточное состояние) или *структура существования* выбирается в соответствии с внешними условиями. Структуры различаются *степенями упорядоченности* и разной *симметрией*. Изменение внешних условий существования приводит к ответной реакции открытой системы в виде течений, перемещений, электро- и теплопроводности, а также других движений. Значительное отклонение от равновесия сопровождается при достижении критических значений градиентов той или иной термодинамической силы возникновением новых структур (конвективные потоки в жидкости порождают *ячейки Релея-Бенара*, в ламинарном течении возникают турбулентные вихри, лабиринтная магнитная структура преобразуется в цилиндрические магнитные домены и т.п.). Эти явления связаны с тем, что суммарная энтропия системы может быть уменьшена за счёт отдачи её части в окружающую среду. Если выброс энтропии во внешнюю среду превышает некоторое критическое значение, то происходит *образование новой структуры*. *Самоор-*

ганизация возникает в “закритической” области, а самоорганизующиеся структуры являются результатом взаимосвязи между внутренним состоянием открытой диссипативной системы и внешними условиями, которые формируются окружением. Значительное отклонение от равновесного состояния сопровождается *разрушением старой и формированием новой структуры*. Новая структура возникает при *когерентном* (*кооперативном*, *согласованном*) поведении элементов вне зависимости от природы диссипативной системы. Возникающие структуры разделяют на *временные*, *пространственно-временные* и *пространственные*, а по изменению их состояния с течением времени – на *стационарные*, *квазистационарные* и *нестационарные*. Переход от одного вида структуры к другому называют *кинетическими фазовыми переходами*. Пространственными образованиями являются *структуры Тьюринга* [159], временными явлениями – *автоколебания*, пространственно-временными – *волны*.

Структуры Тьюринга возникают в химически активных системах, которые характеризуются диффузионным подводом компонентов. Для двухкомпонентной системы с концентрациями компонентов c_i $(i=1, 2)$ кинетические уравнения в линеаризованном виде относительно малых отклонений концентраций $u_i = c_i - c_{i0}$ от равновесных концентраций c_{i0} определяются уравнениями параболического типа

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{2} a_{ik} u_k + \mathcal{D}_i \frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2}. \qquad (8.92)$$

Используя *Фурье-преобразование* ($\alpha = \sqrt{-1}$ – мнимая единица)

$$u_i = \sum_{l=0}^{\infty} b_{li} e^{\lambda_{li} t + \alpha \kappa_{li} x}, \qquad (8.93)$$

можно привести уравнения (8.92) к системе однородных линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов *ряда Фурье*. Из анализа полученных решений следует, что *неустойчивость Тьюринга* возникает в том случае, когда вещественная часть наибольшего из комплексных чисел $\lambda_i(\kappa_i)$ обращается в нуль. В этом случае ограниченная по геометрическим размерам система из конечного числа неструктури-

рованных мод усиливает определённые гармоники. Нарастание этих гармоник приводит к переходу системы в область упорядочения.

На микроуровне происходит *автокатализ* одного из компонентов (*активатор*) системы с подавлением его производства другим реагентом (*ингибитором*). Активация производства одного из компонентов вызывает распространение в химической системе *возмущений гауссовского типа*, которые гасятся производством ингибитора [160]. В свою очередь, возрастание концентрации ингибитора вызывает распространение обратной волны возмущений, которая подавляется повышением концентрации автокаталитического компонента. При *когерентном поведении* компонентов, которое наблюдается при критических концентрациях веществ, происходит резкое нарастание одного из компонентов, что не может быть описано линейной моделью. Появление *нелинейности* в поведении химической системы проявляется в торможении химических реакций и в солитоноподобных всплесках концентраций компонентов (рис. 8.9).

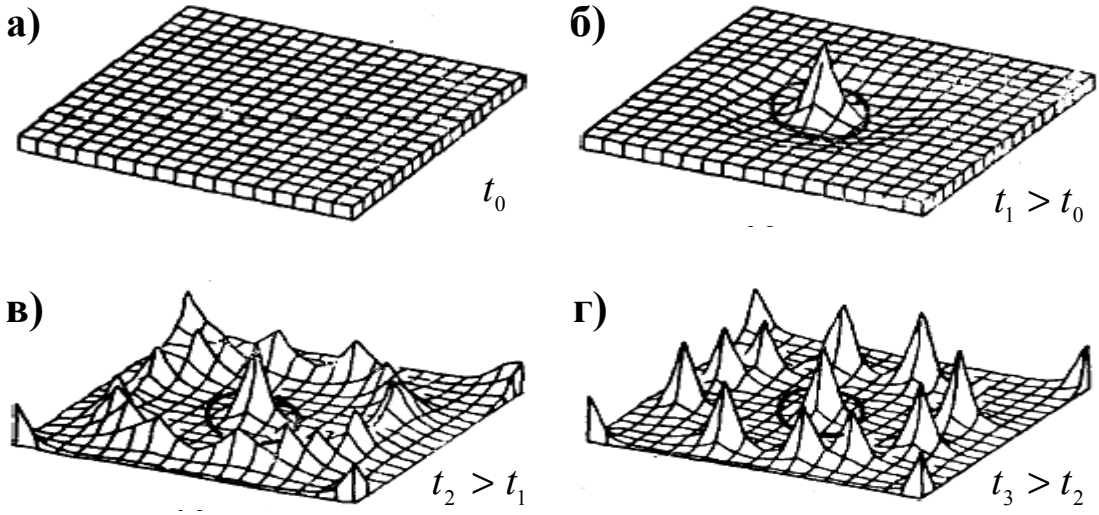


Рис. 8.9. *Временная эволюция* (а-г) *солитоноподобных решений в химически активной системе, ограниченной диффузией* (по [161]).

Процесс сопровождается появлением *новой диссипативной структуры, более приспособленной к новым условиям существования*. Если внешние воздействия носят периодический характер, то формируются

гексагональные пространственно-периодические *структуры Тьюринга* для концентрации активатора (рис. 8.10).

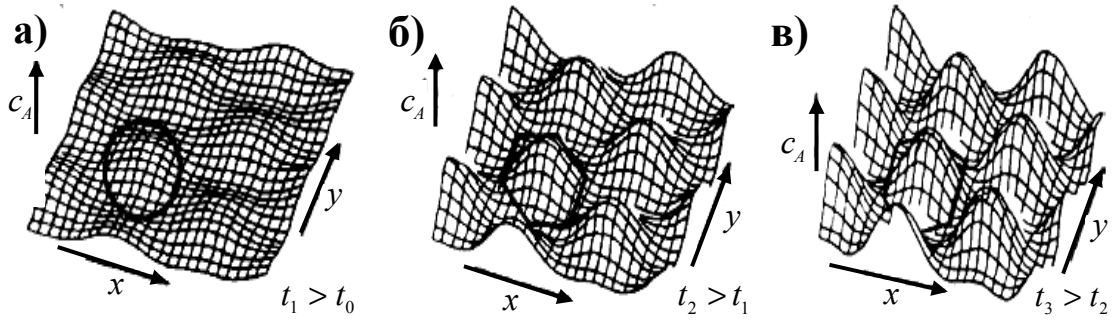


Рис. 8.10. *Эволюционное видоизменение* (а-в) *пространственно-периодической гексагональной структуры в реакционно-диффузионной системе при гармонических вариациях внешних условий* [160].

Подобные формирования возникают и в других химически активных системах, напр., для "*брюсселятора*" *Пригожина-Лефевра* [141, 161, 162] они показаны на рис. 8.11.

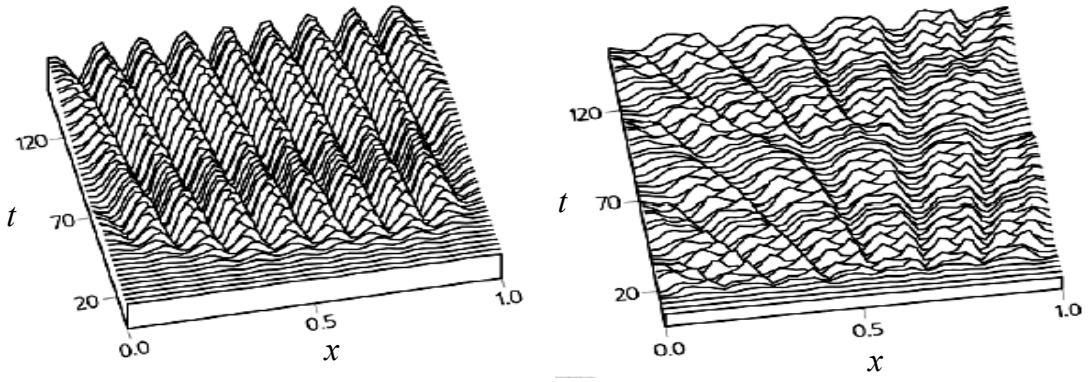


Рис. 8.11. *Структуры Тьюринга в модели* "*брюсселятора*".

Солитоно-подобные волны активатора распространяются быстрее, чем происходит движение отдельных частиц в обычном диффузионном процессе. Следовательно, солитоны перемещаются в соответствии с механизмом бегущей волны и являются высокоэффективными переносчиками информации на малые расстояния в виде конечных изменений концентрации активатора c_A (рис. 8.9 б-г). Такой "инфекционный" эффект указывает на то, что солитонный механизм передачи "химических текстов" преобладает над остальными способами, если сооб-

щение надо доставить на расстояние в несколько сантиметров за время порядка нескольких минут [161]. Диффузионный процесс существенно ускоряется при создании периодического потенциального профиля (*рэтчет-эффект*) и его индуцирования шумом [151], причём эффективный коэффициент диффузии определяется не высотой профиля, а крутизной $U(x)/dx$ потенциальной кривой.

8.4. Кондактанс

Наиболее ярко стохастика проявляется при исследовании поведения квантовых систем, которые обладают корпускулярными и волновыми свойствами. Открытую неоднородную квантовую систему с плотностью атомов $n(\mathbf{r})$, которая находится в стационарном состоянии, можно описать с помощью функционала большой статистической суммы $\Omega_V[\psi(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})]$ [163]:

$$\Omega_V[\psi(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] - \mu\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{\hbar^2}{2m}\int\left|\nabla\psi(\mathbf{r})\right|^2 d\mathbf{r} + \\ + \frac{1}{2}\iint u(\mathbf{r}-\mathbf{r}')n(\mathbf{r})\left|\psi(\mathbf{r}')\right|^2 d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (8.94)$$

где $F[n(\boldsymbol{r})]$ – свободная энергия атомной подсистемы, определяемая по *модели Гинзбурга-Ландау* формулой вида (8.72)

$$F[n(\mathbf{r})] = \int[f(n(\mathbf{r})) + g(n(\mathbf{r}))(\nabla n(\mathbf{r}))^2)]d\mathbf{r}, \quad (8.95)$$

μ – химический потенциал частиц, $\hbar = h/(2\pi)$ – приведённая *постоянная Планка*, m – масса частиц, $\psi(\mathbf{r})$ – волновая функция электрона, расположенного в точке $\mathbf{r}$ (точка понимается в гидродинамическом смысле – точка с малой окрестностью), $u(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ – энергия взаимодействия частиц, расположенных в элементарных объёмах $d\mathbf{r}$ и $d\mathbf{r}'$.

Варьирование функционала (8.94) по волновой функции электрона $\psi(\mathbf{r})$ и неоднородной плотности атомов $n(\mathbf{r})$ осуществляется при выполнении следующих условий:

1) нормировка волновой функции электронов

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1, \tag{8.95}$$

2) сохранение числа атомов N

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \tag{8.96}$$

Варьируя (8.94) по волновой функции электрона $\psi(\mathbf{r})$, получим *стационарное уравнение Шрёдингера* для нахождения волновой функции $\psi(\mathbf{r})$ и дискретного энергетического спектра E:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \tag{8.97}$$

здесь $U(\mathbf{r}) = \int u(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}'$ – среднее потенциальное поле, обусловленное взаимодействием атомов с электронами. На эквиэнергетических поверхностях, определяемых равенством

$$U(\mathbf{r}) = E, \tag{8.98}$$

вид волновой функции электрона определяется *уравнением Лапласа*. Электронный газ на поверхностях (8.98) находится в промежуточном состоянии, а электроны случайно блуждают по поверхностям (8.98), образуя при этом фрактальные структуры. Следовательно, наличие дискретного энергетического спектра указывает на существование критических (в термодинамическом смысле) агрегатных состояний поверхностей с фрактальной геометрией.

Вариация (8.94) по неоднородной плотности атомов $n(\mathbf{r})$ приводит к *уравнению Лагранжа-Эйлера*

$$\frac{\delta\Omega_V}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu = \frac{\partial f}{\partial n} - \frac{\partial g}{\partial n}(\nabla n)^2 - 2g\left(\nabla^2 n + \frac{2}{r}\nabla n\right) + \frac{1}{2}\iint u(\mathbf{r}-\mathbf{r}')|\psi(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}'. \tag{8.99}$$

Совместное решение уравнений (8.97) и (8.99) с отбором тех решений, для которых химический потенциал атомов не зависит от пространственных координат, минимизирует потенциал (8.94) и приводит его к равновесному виду

$$\Omega_V[\psi(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})] = \Omega_0 = -PV, \tag{8.100}$$

где P – давление в объёме V.

Внешние воздействия вызывают перемещение электронов зоны проводимости. *Кондактанс* (*проводимость*) системы G прямо пропор-

ционален её удельной проводимости σ, площади поперечного сечения (в случае ***2D***-мерного проводника – ширине w) S и обратно пропорционален длине L проводника

$$G = \sigma \frac{S}{L}. \qquad (8.101)$$

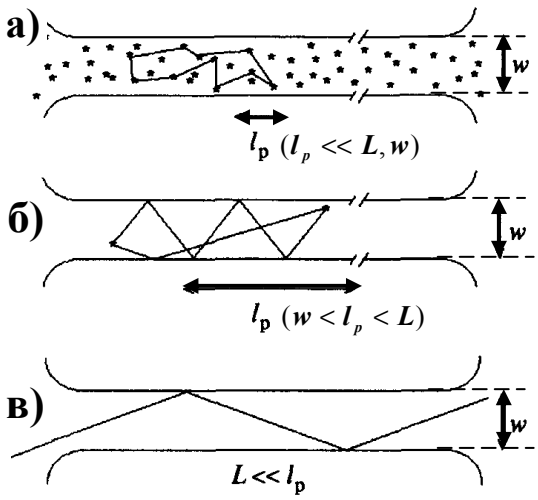


Рис. 8.12. *Движение электронов в **2D**-мерном проводнике в случаях диффузионного* (а), *квазибаллистического* (б) *и баллистического режимов* (по [164]).

Если длина проводника L значительно превышает среднюю длину свободного пробега l_p ($l_p << L, w$) электрона, то носитель заряда рассеивается на колебаниях решётки (фононах), примесных центрах, вакансиях и других дефектах. Перемещение носителя заряда происходит по диффузионному механизму (рис. 8.12 а). При уменьшении размера проводника ($w < l_p < L$) диффузионный режим сменяется квазибаллистичесим (рис. 8.12 б). Для мезоскопических проводников ($l_p >> L, w$) транспорт носителей заряда осуществляется по баллистическому механизму. При баллистическом режиме перемещения заряда полагают, что размер естественных неоднородностей на границах проводника меньше *длины волны Ферми* λ_F. Это предположение обеспечивает зеркальное отражение электрона от границы [164], которое аналогично отражению бильярдного шара от бортов стола.

Величина R, обратная к кондактансу, называется *сопротивлением* проводника

$$R = 1/G = \rho \frac{L}{S}, \qquad (8.102)$$

где $\rho = 1/\sigma$ – удельное сопротивление, которое не зависит от линейных размеров проводника и определяется химическим составом образца, а также структурами всех уровней: от атомно-кристаллического до мак-

роскопического [165]. В зависимости от величины удельного сопротивления (или удельного кондактанса) все вещества разделяют на ***3*** группы: *диэлектрики*, *полупроводники* и *металлы* (рис. 8.13).

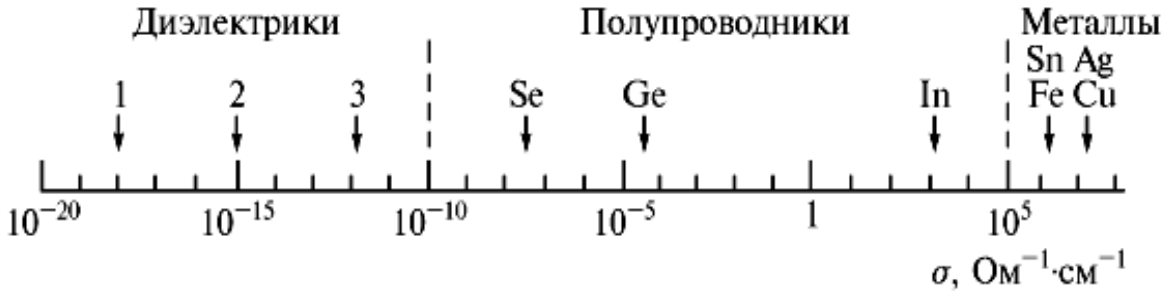


Рис. 8.13. *Удельная проводимость диэлектриков, полупроводников и металлов* [165].

Вблизи абсолютного нуля по *шкале Кельвина* удельное сопротивление определяется примесями и дефектами решётки, оно практически не зависит от температуры и называется *остаточным сопротивлением* ρ_0 (рис. 8.14). С повышением температуры усиливаются колебания решётки, поэтому удельное сопротивление большинства металлов растёт пропорционально T^{κ} независимо от валентности и типа решётки (для непереходных металлов $\kappa = 5$, а для большинства переходных металлов $\kappa = 2{,}0...5{,}3$). При температурах выше *температуры Дебая* θ_D оно линейно зависит от температуры, согласно закону

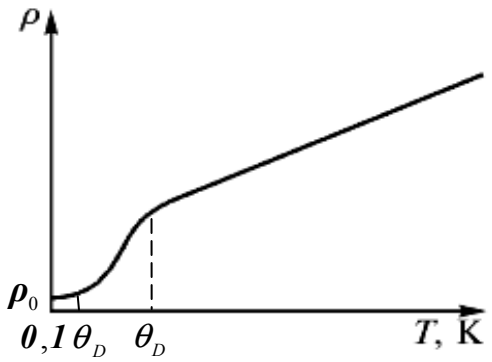


Рис. 8.14. *Температурная зависимость удельной проводимости* [165].

$$\rho(T_2) = \rho(T_1)(1 + \alpha_T(T_2 - T_1)), \quad (8.103)$$

где температурный коэффициент электрического сопротивления α_T определяется по формуле

$$\alpha_T = \frac{1}{\rho(T)}\frac{\partial\rho(T)}{\partial T}. \quad (8.104)$$

Температурная зависимость коэффициента электрического сопротивления α_T наиболее существенно проявляется у ферромагнетиков вблизи *температуры Кюри* (рис. 8.15).

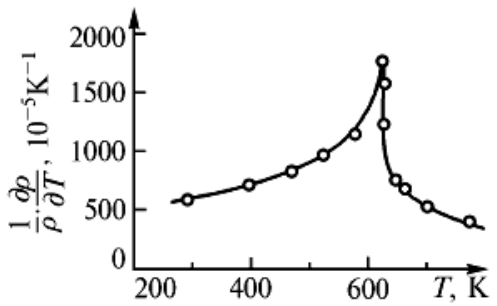


Рис. 8.15. *Зависимость коэффициента электросопротивления никеля от температуры* [165].

Повышению электрического сопротивления металла способствуют пластическая деформация, закалка от высоких температур (увеличивает содержание вакансий в металле), фазовый наклёп и радиационное облучение [165].

При исследовании кондактанса G (рис. 8.16) в квантовом баллистическом режиме ***2D***-мерного электронного газа на границе гетероструктуры **GaAs-AlGa As** была обнаружена ступенчатая зависимость проводимости от приложенного к затвору напряжения (*кулоновская лестница*). Высота ступеней *кулоновской лестницы* при абсолютном нуле по *шкале Кельвина* определяется квантом проводимости (см. формулу (8.13)). При повышении температуры ступени “размываются” тепловым шумом и могут полностью исчезнуть. *Кулоновская лестница* сохраняет свой вид при выполнении условия

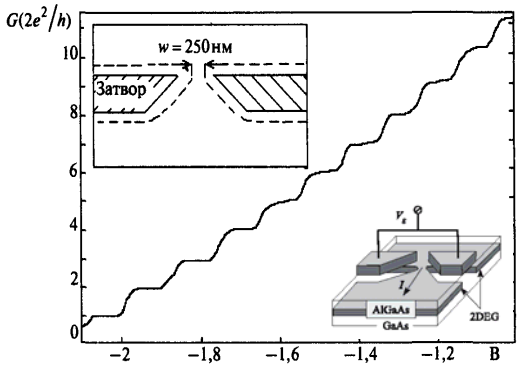


Рис. 8.16. *Кулоновская лестница точечного контакта в гетероструктуре* **GaAs-AlGaAs** [164].

$$2k_BT < \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n \qquad (8.105)$$

(здесь разность $\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n$ определяет энергетическое расстояние между подзонами размерного квантования [164]) и *принципа неопределённостей Гейзенберга*.

Для преодоления потенциального барьера к затвору прилагают отрицательное напряжение V_g (вставка на рис. 8.16). Посредством туннелирования электронные волны (в виде солитоноподобного образования) с энергией $\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n$ проходят потенциальный барьер, другие волны отражаются от барьера. Переход одного электрона через потенциальный барьер приводит к запиранию затвора (*кулоновская блокада*), для его открытия необходимо приложить бóльшее отрицательное напряжение. В результате процессов открытия-

блокады затвора его вольтамперная характеристика имеет ступенчатый вид. Непрерывность вольтамперной характеристики в макрообразцах связана с наличием в них большого числа локальных неоднородностей, приводящих к большой зашумлённости (диффузионный режим кондактанса) проводника с макроскопическими размерами. Уменьшение размера проводника до наноскопического уровня приводит к вытеснению локальных неоднородностей на границу *нанообъекта*, возникновению баллистического режима кондактанса, одноэлектронному току и ступенчатому виду электрических характеристик.

Присутствие в проводнике примеси приводит к резонансному рассеянию электрона на ней и появлению провала на ступенях *кулоновской лестницы* (рис. 8.17 а), причём максимальная глубина провала не превышает одного кванта кондактанса. Присутствие двух и более примесей порождает преобразование ступени *кулоновской лестницы* в осциллирующую поверхность (рис. 8.17 б). Осцилляции возникают в результате интерференции электронных волн, многократно отражённых от примесей.

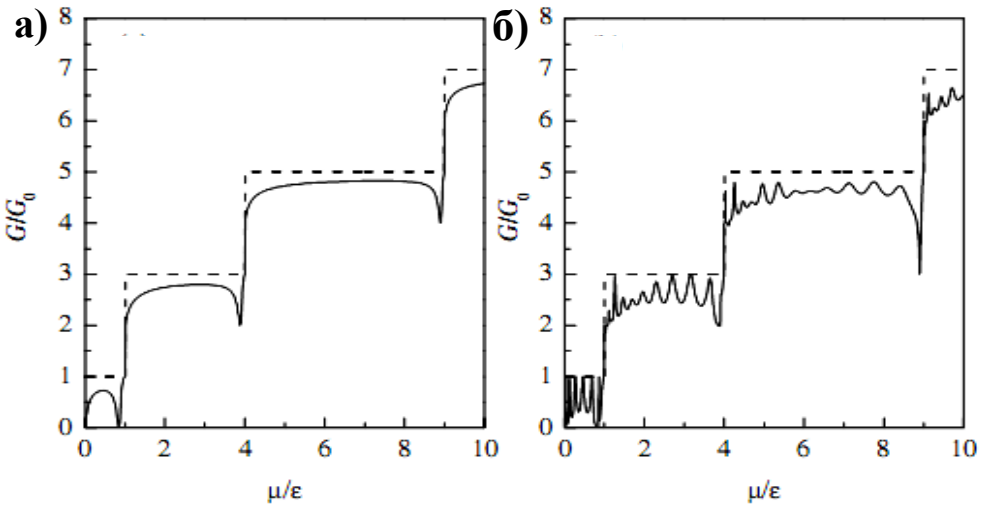


Рис. 8.17. *Провалы* (а) *и осцилляции* (б) *на ступенях кулоновской лестницы при рассеянии электронных волн на одной* (а) *и двух* (б) *примесях*.

Помещение металлического образца в переменное электрическое поле $E = E_0 e^{-i\omega t}$ вызывает колебательное движение электронов в проти-

воположных направлениях в зависимости от знака поля. С учётом хаотических столкновений электрона с локальными неоднородностями материала через промежутки времени свободного пробега τ (диссипативная компонента) динамическое уравнение движения имеет вид ($\mathbf{p}$ – импульс электрона) [166]:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} + \frac{\mathbf{p}}{\tau} = -e\mathbf{E} \ . \qquad (8.106)$$

При отсутствии внешних сил ($\mathbf{E} = 0$) уравнение вида (8.106) может быть получено из второго уравнения (8.39) для коррелятора (функции “памяти”) скоростей (с. 131 работы [167]). Импульс электрона $\mathbf{p}$ будет изменяться в соответствии с гармоническим колебанием поля, т.е. по закону

$$p = m\mathrm{v}_0 e^{-i\omega t} \ . \qquad (8.107)$$

Подставляя выражение (8.107) в уравнение (8.106) и решая его относительно скорости v_0, получим

$$\mathrm{v}_0 = -\frac{eE_0}{m}\frac{\tau}{1 - i\omega\tau} \ . \qquad (8.108)$$

С учётом (8.108) плотность тока равна

$$j = -ne\mathrm{v}_0 = \sigma(\omega)E_0 , \qquad (8.109)$$

где удельная электропроводность

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 - i\omega\tau} , \qquad (8.110)$$

а кондактанс в случае постоянного тока

$$\sigma(0) = \frac{ne^2\tau}{m} \ . \qquad (8.111)$$

Формула (8.110) показывает, что в области низких частот ($\omega\tau << 1$) за один период колебаний электрического поля E электрон испытывает достаточно много столкновений, поэтому движение электрона происходит вслед за изменениями поля, а кондактанс почти постоянен и пропорционален $\sigma(0)$ ($\sigma(\omega) \sim \sigma(0)$) [166]. В области высоких частот ($\omega\tau >> 1$) между временными актами последовательных столкновений укладывается много периодов колебания поля. Электропроводность в

этом случае оказывается почти чисто мнимой и равной

$$\sigma(\omega) \approx \frac{i\sigma(0)\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}. \qquad (8.112)$$

В области сверхвысоких частот столкновения электрона можно не учитывать, а электронный газ подобен плазме.

9.5. Туннелирование

Туннелирование (*tunneling*) – это процесс проникновения квантовой частицы через потенциальный барьер, высота которого превышает полную энергию частицы (рис. 8.18). Решение ***1D***-мерного *уравнения Шрёдингера* (8.97) в предбарьерной области ($U(x)=0$, барьер представляется в виде ступеньки высотой $U_0 = U(0)$) имеет вид

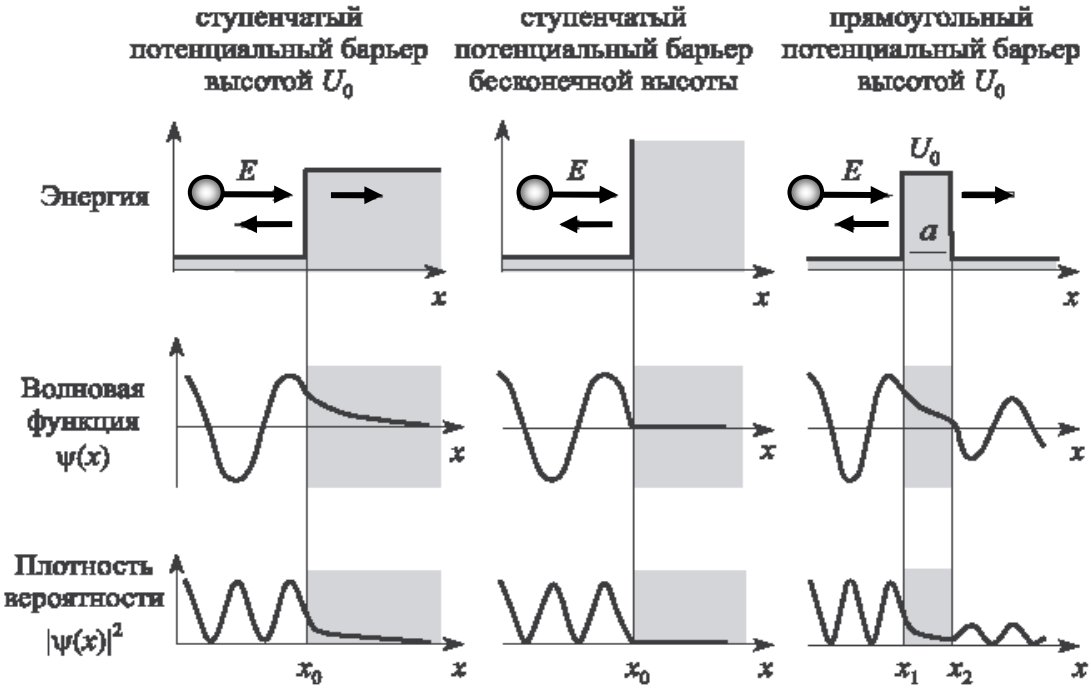


Рис. 8.18. *Туннелирование квантовой частицы через различные потенциальные барьеры* [168].

$$\psi(x) = A' \exp(ik_1 x) + B \exp(-ik_1 x), \qquad (8.113)$$

где $k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$ – импульс частицы. Нормирование волновой функции производится так, чтобы коэффициент $A' = 1$ [168, 169]. Слагаемые в ра-

венстве (8.113) описывают падающую (первое слагаемое) на барьер и отражённую (второе слагаемое) от барьера корпускулярные волны.

Волна, прошедшая над потенциальным барьером, имеет асимптотический (при $x \to \infty$) вид

$$\psi(x) = A\exp(ik_2 x), \tag{8.114}$$

где $k_2 = \sqrt{2m(E - U_0)}/\hbar$. Следовательно, плотность потока будет пропорциональна: в падающей волне – k_1, в отражённой – $k_1|B|$ и в прошедшей – $k_2|A|$.

Отношение плотностей потоков в прошедшей волне и в падающей волне называется *коэффициентом прохождения* $T(E)$ через границу потенциального барьера. *Коэффициент прохождения* вычисляется по формуле

$$T(E) = \frac{k_2}{k_1}|A|^2. \tag{8.115}$$

Отношение плотности отражённого потока к плотности падающего потока называется *коэффициентом отражения* $R(E)$ и вычисляется по формуле

$$R(E) = |B|^2 = 1 - T(E). \tag{8.116}$$

Постоянные A и B находятся из граничных условий, определяющих непрерывность волновой функции и её первой производной в точке x_0 (см. рис. 8.18):

$$A = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}, \quad B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}. \tag{8.117}$$

Таким образом, коэффициенты прохождения $T(E)$ и отражения $R(E)$ вычисляются по формулам

$$T(E) = \frac{4k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2}, \quad R(E) = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)^2. \tag{8.118}$$

Из формул (8.118) видно, что при выполнении равенства $k_2 = 0$ ($E = U_0$)) коэффициент прохождения $T(E) = 0$, а коэффициент отражения $R(E) = 1$, т.е. падающая волна полностью отражается от потенциального барьера.

С ростом энергии частицы ($E \to \infty$) коэффициент отражения $R(E)$ уменьшается до нуля и при достаточно больших значениях энергии ($E >> U_0$) отображается формулой

$$R(E) \approx \left(\frac{U_0}{4E}\right)^2. \qquad (8.119)$$

Если потенциальный барьер имеет толщину $a = x_2 - x_1$, то решение *уравнения Шрёдингера* (8.97) при $E > U_0$ имеет вид

$$\psi(x) = \begin{cases} \exp(ik_1 x) + C\exp(-ik_1 x), & x < x_1 \\ D\exp(ik_2 x) + F\exp(-ik_2 x), & x_1 < x < x_2 \\ G\exp(ik_1 x), & x > x_2 \end{cases}. \qquad (8.120)$$

Коэффициент прохождения $T(E)$ определяется выражением

$$T(E) = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2(ak_2) + 4k_1^2 k_2^2} \qquad (8.121)$$

и достигает максимума ($T(E) = 1$) для частиц, обладающих энергией

$$E = U_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2,\ n = 0, 1, 2, \ldots. \qquad (8.122)$$

Формулы (8.120)-(8.122) показывают, что в отличие от классического мира квантовая частица может отражаться от потенциального барьера даже тогда, когда её энергия превышает высоту барьера (*надбарьерное отражение*). Формула (8.122) показывает существование каналов прозрачности, движение по которым происходит без отражения.

Если энергия квантовой частицы E меньше высоты потенциального барьера U_0 ($E < U_0$), то решение *уравнения Шрёдингера* (8.97) имеет вид

$$\psi(x) = \begin{cases} \exp(ik_1 x) + B_1\exp(-ik_1 x), & x < x_1 \\ A_2\exp(-\varsigma x) + B_2\exp(\varsigma x), & x_1 < x < x_2 \\ A_3\exp(ik_1 x), & x > x_2 \end{cases}, \qquad (8.123)$$

где величина $\varsigma = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar$. Коэффициент прохождения $T(E)$ определяется выражением

$$T(E) = \frac{4k_1^2 \varsigma^2}{(k_1^2 + \varsigma^2)^2 sh^2(a\varsigma) + 4k_1^2 \varsigma^2}. \qquad (8.124)$$

При выполнении условия $\varsigma a >> 1$ выражение для коэффициента туннельной прозрачности упрощается и принимает вид

$$T(E) \approx \mathrm{T}_0 \exp(-2\varsigma a), \tag{8.125}$$

где $\mathrm{T}_0 = 16E(U_0 - E)/U_0^2$. Отличие коэффициента прохождения $T(E)$ от нуля для частиц с энергией E, меньшей высоты потенциального барьера ($E < U_0$), указывает на туннельное прохождение барьера квантовой корпускулой. На рис. 8.19 показаны изменения коэффициента прохождения в зависимости от приведенной энергии электронов для симметричного прямоугольного и δ-(дельта-)образного потенциальных барьеров.

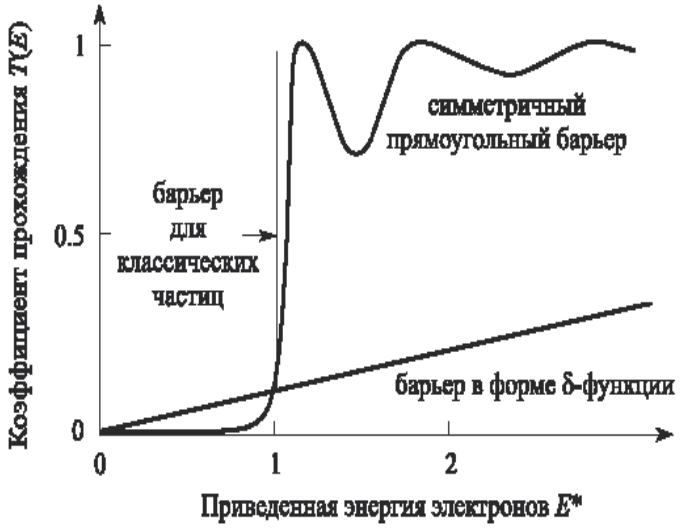


Рис. 8.19. *Зависимость коэффициента прохождения от приведенной энергии электронов для симметричного прямоугольного и δ-образного потенциальных барьеров* [218]: $E^* = Eh^2/(2ma^2U_0^2)$.

8.6. Парадокс Хартмана и фотонные барьеры

Прохождение квантовой частицы с энергией $E < U_0$ сквозь потенциальный барьер фиксированной ширины ставит вопрос о времени, которое затрачивает корпускула на проникновение за барьер. Для случая, описываемого формулой (8.125), *T.E. Hartman* (1962, [170]) предложил определять время проникновения через барьер по фазе ϕ комплексного коэффициента прохождения

$$\widetilde{T}(E) \approx T(E)\exp(i\phi) \tag{8.126}$$

с помощью общего соотношения

$$\tau_p = \hbar \frac{\partial \phi}{\partial E}, \tag{8.127}$$

где фаза определяется формулой [171]

$$\phi = arctg\left(\frac{(2E - U_0)\,th(\varsigma a)}{2\sqrt{E(U_0 - E)}}\right). \qquad (8.128)$$

Согласно *Хартману* [170], время прохождения барьера можно вычислить по формуле

$$\tau_p = \frac{\hbar}{\sqrt{E\,(U_0 - E)}}. \qquad (8.129)$$

Из формулы (8.129) следуют необычные свойства “фазового времени” туннелирования τ_p [171]:

– “фазовое время” туннелирования зависит от энергии проникающей частицы, но не от её массы;

– оно достигает минимального значения $\tau_{p\min} = \hbar / E_{\min}$ при энергии частицы $E_{\min} = U_0 / 2$, при этом фаза $\phi = \pi$;

– время τ_p не зависит от ширины потенциального барьера a; при достаточно большой ширине барьера скорость туннелирующей частицы может превысить скорость света (“*парадокс Хартмана*”).

“*Парадокс Хартмана*” вытекает из стандартных формул квантовой механики, был получен без привлечения дополнительных гипотез и оживлённо дискутируется (см., напр., [171-174]). Его экспериментальную проверку можно провести, исследуя классические эффекты при туннелировании электромагнитных волн через макроскопические фотонные барьеры. Данная идея опирается на формальное сходство *уравнений Гельмгольца* и *Шрёдингера*. В отличие от полного отражения электромагнитной волны от непрозрачного полупространства (бесконечный потенциальный барьер на рис. 8.17) частичное отражение фотонов от непрозрачного барьера с конечными геометрическими размерами получило название *нарушенного полного внутреннего отражения* [171]. Время туннелирования $\tilde{\tau}_p$ электромагнитной волны через протяжённый ($\varsigma\, a >> 1$) фотонный барьер оказалось не зависящим от ширины барьера.

Исследования процессов и механизмов туннелирования электромагнитных волн через фотонные барьеры открывают перспективы решения целого ряда актуальных задач в различных областях физики (см. ссылки [37-47] в работе [171]). В настоящее время особое внимание уделяется слоистым неоднородным средам, в которых размеры слоя и неоднородности соизмеримы с длиной распространяющейся волны (см., напр., [175-178]). Создание таких слоистых структур является одним из приоритетов бурно развивающейся нанотехнологии полупроводниковых наноструктур [179]. Исследуем туннелирование электромагнитных волн в условиях нарушенного полного внутреннего отражения.

8.6.1. Однородные фотонные барьеры

Пусть две равнобедренные прозрачные призмы из материала с показателем преломления n обращены друг к другу своими основаниями и разведены на расстояние d (рис. 8.20) [171]. Поглощением и частотной дисперсией в материале будем пренебрегать. Воздушная щель между призмами представляет собой фотонный барьер для волн, выходящих из первой призмы и падающих на границу щели под углом θ, бóльшим, чем угол полного внутреннего отражения

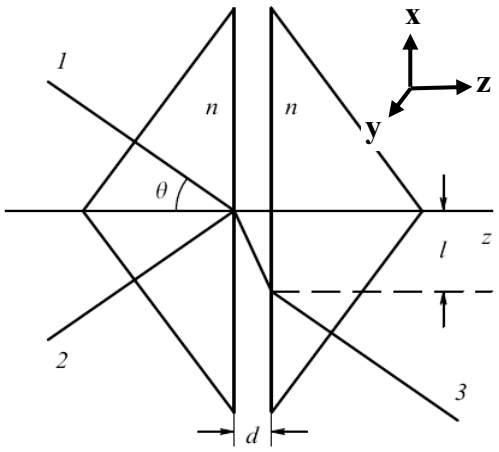


Рис. 8.20. *Система двух призм для проверки нарушенного полного отражения*: ***1*** *– падающая волна*; ***2*** *– отражённая волна*; ***3*** *– туннелирующая волна* [171].

$$\theta_c = \arcsin(1/n) \ (\theta > \theta_c).$$

Туннелирующая часть волны смещается на расстояние l и попадает во вторую призму. Такая схема эксперимента способствует:

– удлинению пути туннелирования;

– созданию условий для туннелирования волн без дисперсии в широком диапазоне частот;

– *двулучепреломлению* наклонно падающих волн при реализации нарушенного полного внутреннего отражения.

Если на границу однородного фотонного барьера падает ***S***-поляризованная волна, то в рамках рассматриваемой задачи она характеризуется компонентой электрического поля E_x и компонентами магнитного поля H_y, H_z. Для решения поставленной задачи надо вычислить:

– комплексный коэффициент прохождения;

– зависимость его фазы от частоты волны и мнимой составляющей показателя преломления;

– фазовое время прохождения через барьер;

– групповую скорость туннелирующей волны;

– время групповой задержки внутри фотонного барьера;

– боковое смещение луча при нарушенном полном внутреннем отражении.

Компоненты электромагнитного поля находят из решения *уравнений Максвелла* (см., напр., [180]) с учётом непрерывности полей на границах непрозрачного слоя ($0 \le z \le d$). Амплитуда комплексного коэффициента прохождения (8.126) вычисляется по формуле [171]

$$T(E) = \frac{2\,fn\cos\theta}{ch(pd)\sqrt{(2\,fn\cos\theta)^2 + A^2 th^2(pd)}} \qquad (8.130)$$

где $f = \sqrt{n^2\sin^2\theta - 1}$, $p = \frac{\omega}{c} f$, $c = \mathbf{299\,792\,458}$ ***м / с*** – скорость света в вакууме, $A = n^2\cos^2\theta - f^2$, а фаза комплексного коэффициента прохождения (8.126) –

$$\phi_S = arctg\left(\frac{A\,th(pd)}{2\,fn\cos\theta}\right). \qquad (8.131)$$

Вводя критическую ширину фотонного барьера $d_c = 1/p$, можно показать, что при туннелировании волн на большие расстояния ($d >> d_c$) поток энергии ослабевает по закону (8.125) (надо заменить величину ς на $1/d_c$, а параметр a – на d), а фаза стремится к постоянному значению, не зависящему от ширины барьера. “Фазовое время” туннелиро-

вания, вычисленное по формуле (8.127) и рассчитанное в единицах времени распространения электромагнитной волны в вакууме ($t_0 = \frac{d}{c}$), определяется выражением [171]:

$$\frac{\tau_S}{t_0} = \frac{2Af^2 n\cos\theta\,(1 - th^2(pd))}{(2fn\cos\theta)^2 + A^2 th^2(pd)}. \qquad (8.132)$$

Время групповой задержки t_{gS}, связанное с групповой скоростью туннелирующей волны определяется соотношением

$$\frac{t_{gS}}{t_0} = \left(\frac{n^2\sin^2\theta\,(n^2-1)\,sh(2pd)}{2pd} - A\right)\frac{1}{2f^2 n\cos\theta}, \qquad (8.133)$$

а длина бокового смещения (*сдвиг Гуса-Хансена*)

$$l_S = \left(\frac{(n^2-1)\,sh(2pd)}{2pd} - A\right)\frac{d\,tg\theta}{2f^2}. \qquad (8.134)$$

Аналогичные соотношения получают и для ***P***-поляризованной волны путём замены параметра $A = n^2\cos^2\theta - f^2$ на $B = \cos^2\theta - n^2 f^2$.

Рассмотрим особенности нарушенного полного внутреннего отражения в случае однородного фотонного барьера [171]:

1) *немонотонность зависимости времени туннелирования от ширины фотонного барьера*. Для узкого барьера ($d << d_c$) время растёт прямо пропорционально его ширине d, достигает максимального значения при $d_{\max} = \boldsymbol{0{,}775}\cdot d_c$, затем начинает уменьшаться и при $d >> d_c$ убывает по закону $\exp(-2d/d_c)$.

2) *отрицательность фазового времени при больших углах падения*. Если угол падения для ***S***(***P***)-поляризованной волны превышает угол

$$\theta_S = \frac{1}{2}\arccos\left(-\frac{1}{n^2}\right)\ \left(\theta_P = \arcsin\left(\sqrt{\frac{n^2+1}{n^4+1}}\right)\right), \qquad (8.135)$$

то время туннелирования τ_p принимает отрицательные значения (для стеклянных призм коэффициент преломления $n = \boldsymbol{1{,}5}$, следовательно, $\theta_S = \boldsymbol{58}^\circ$ и $\theta_P = \boldsymbol{47}^\circ$).

3) *положительность времени групповой задержки* t_g ($t_g > t_0 > 0$) и *отсутствие вышеуказанных парадоксов*. Пропускная способность фотон-

ного барьера для ***S***-волн выше, чем для ***P***-волн.

4) *двулучепреломление* в режиме нарушенного полного внутреннего отражения, приводящее к *сдвигам Гуса-Хансена* для ***S***- и ***P***-волн. В области прозрачности ($\theta < \theta_c$) для плоскопараллельного слоя сдвиги для обоих типов волн равны между собой. Равенство *сдвигов Гуса-Хансена* возникает при падении волны под углом θ_0, который определяется из равенства

$$\frac{sh(2pd)}{2pd} = \frac{(n^2-1)\sin^2\theta_0}{2-(n^2+1)\sin^2\theta_0}. \qquad (8.136)$$

Рассмотренные эффекты возникают также в случае падения электромагнитных волн из воздуха ($n=1$) на среду с показателем преломления $n>1$, убывающем в среде по некоторому закону $n(z)$ (*градиентный фотонный барьер*).

8.6.2. Градиентные ограничители фотонов

Оптическую среду с переменным в одном направлении показателем преломления $n(z)$ будем называть *градиентным ограничителем*. Градиентные ограничители являются предметом исследования оптики градиентных сред [171, 181]. Пренебрегая материальной дисперсией среды $n_0(\omega)$ и поглощением электромагнитных волн, запишем диэлектрическую проницаемость градиентной среды в виде:

$$\varepsilon(z) = n_0^2 U^2(z),\ U(0)=1, \qquad (8.137)$$

где n_0 – коэффициент преломления на границе среды при $z=0$, $U(z)$ – дважды непрерывно дифференцируемая, безразмерная функция, определяющая пространственный профиль показателя преломления.

Если электромагнитная волна падает из вакуума по нормали к среде в направлении оси аппликат (Oz), то компоненты поля E_x и H_y можно выразить через вспомогательную функцию Ψ:

$$E_x = -\frac{1}{c}\frac{\partial\Psi}{\partial t},\ \ H_y = \frac{\partial\Psi}{\partial z}. \qquad (8.138)$$

Функция Ψ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} - \frac{n_0^2 U^2(z)}{c^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = 0\,, \qquad (8.139)$$

которое следует из *уравнений Максвелла*. Отражение и пропускание волн градиентным диэлектрическим барьером определяется формой профиля $U(z)$ и шириной фотонного барьера d. Из электродинамики слоистых сред известны ***3*** вида монотонных профилей, для которых получены точные решения уравнения (8.139) (профили зависят от характерной длины L) [181]:

$$U^2(z) = \left(1+\frac{z}{L}\right)^{-2},\quad U^2(z) = \left(1+\frac{z}{L}\right)^{-1},\quad U^2(z) = 1+\frac{z}{L}. \qquad (8.140)$$

Для вогнутого профиля показателя преломления, который описывается функцией $U(z)$ с двумя характерными длинами L_1 и L_2

$$U^2(z) = \left(1+\frac{z}{L_1} - \left(\frac{z}{L_2}\right)^2\right)^{-2} \qquad (8.141)$$

($L_1 = \dfrac{d}{4y^2}$, $L_2 = \dfrac{d}{2y}$, $y = \dfrac{L_2}{2L_1}$, $U_{\min} = (1+y^2)^{-1}$), точное решение уравнения (8.139) имеет вид

$$\Psi = \frac{[\exp(iq\eta) + Q\exp(-iq\eta)]\exp(-i\omega t)}{\sqrt{U(z)}}, \qquad (8.142)$$

где амплитуда отражённой волны

$$Q = \frac{(1-n_0N - i\gamma/2)\exp(2iq\eta_0)}{1+n_0N+i\gamma/2},\quad \gamma = \frac{1}{kL_1},\quad k = \frac{\omega}{c}, \qquad (8.143)$$

фазовая длина пути

$$\eta(z) = \frac{L_2}{2\sqrt{1+y^2}}\ln\left(\frac{1+zy_+/L_2}{1-zy_-/L_2}\right), \qquad (8.144)$$

$\eta_0 = \dfrac{L_2}{2\sqrt{1+y^2}}\ln\left(\dfrac{y_+}{y_-}\right)$, $y_\pm = \sqrt{1+y^2} \pm y$. Распространение волны определяется волновым числом

$$q = kn_0N\,, \qquad (8.145)$$

$N^2 = 1-u^2$, $u = \dfrac{\Omega}{c}$, $\Omega = \dfrac{2c\,y\sqrt{1+y^2}}{n_0\,d}$. Дисперсия (8.145) (зависимость вол-

нового числа от частоты) описывается формулой волноводного типа (см., напр., [182]), причём частота отсечки равна Ω. Критическая частота в градиентном ограничителе фотонов определяется профилем показателя преломления $U(z)$ и шириной фотонного барьера d [171]. При достижении областей однородности материала ($L_1, L_2 \to \infty$) частота отсечки падает до нуля, а закон дисперсии принимает стандартный вид ($q = kn_0$).

Нелокальная дисперсия отделяет область высоких частот (область распространения волны: $u < 1$, $N^2 > 0$) от области низких частот (область туннелирования волны: $u > 1$, $N^2 < 0$). Для нахождения решения в области туннелирования достаточно произвести в полученных формулах следующие замены: $q \to ip$, $N \to iN_-$, $N_-^2 = u^2 - 1$. Подстановка полученных выражений в формулы (8.138) и использование непрерывности электрического и магнитного полей на границе позволяют найти явный вид коэффициентов прохождения и отражения. Исследование полученных формул показывает, что в градиентных ограничителях также возникает *парадокс Хартмана*, а вблизи частоты отсечки Ω время туннелирования τ становится отрицательной величиной. Если время туннелирования τ связано с групповой скоростью, то эти эффекты отсутствуют. Кроме того, распространение волны отвечает ускоренному на ***20…25*** % по сравнению с однородным фотонным барьером потоку энергии в условиях нарушенного полного внутреннего отражения [171]. Следует также отметить, что системы из нескольких градиентных плёночных ограничителей являются эффективными отражателями фотонов. Например, для системы из восьми плёнок ($y^2 = 1/3$, $d = \boldsymbol{80}$ ***нм***, $n_0 = \boldsymbol{1{,}8}$) коэффициент отражения достигает величины $R = \boldsymbol{0{,}9993}$. Толщина градиентного отражателя для длины падающего света $\lambda = \boldsymbol{800}$ ***нм*** составляет ***650 нм***. Таким образом, неоднородные слоистые материалы могут использоваться в качестве защитных плёнок, способных практически полностью отражать падающий поток электромагнитной энергии.

8.7. Стохастические состояния в ферромагнетиках

Ферромагнитные материалы [183] и наблюдаемые в них динамические эффекты [184] вызывают научно-технический интерес в связи с возможным практическим использованием ансамблей взаимодействующих и невзаимодействующих наночастиц. Отличие ферромагнитных нанокластеров (в силу малости своих размеров) от объёмных ферромагнитных материалов, для которых характерна *мультидоменная* структура с большим количеством доменных *границ Блоха* и *Нееля* [183] (рис. 8.21 а, б), состоит в том, что они обладают *однодоменным* строением. Самопроизвольная намагниченность ферромагнетика уменьшается с ростом температуры (рис. 8.22).

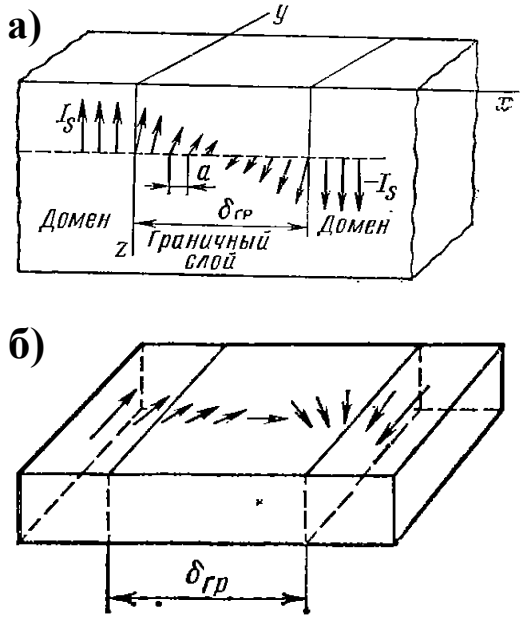


Рис. 8.21. *Магнитные доменные границы Блоха* (а) *и Нееля* (б).

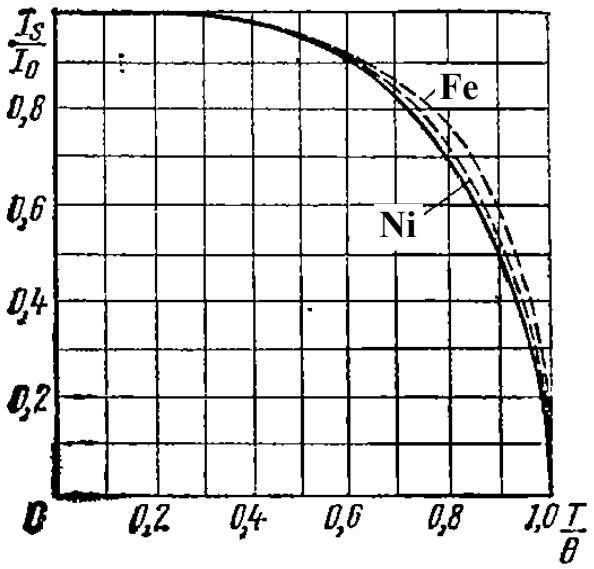


Рис. 8.22. *Изменение самопроизвольной намагниченности с ростом температуры* [183].

Так как в ферромагнетиках при перемагничивании возникают гистерезисные явления, то они относятся к виду эредитарных сред [185], которые сохраняют “память” о предыдущих воздействиях. Доменные конфигурации образуют решётки цилиндрических магнитных доменов, лабиринтные структуры или концентрические домены [183].

Однодоменность магнитных *нанообъектов* связана с возрастанием удельного веса поверхностной энергии границ между доменами, которая превышает объёмную энергию собственного магнитного поля образца [186-188]. При определённом размере кластера весь его объём занимает один домен, т.е. он превращается в наноскопический постоянный магнит (впервые этот эффект был предсказан *Френкелем* и *Дорфманом* [189]). Однодоменные наночастицы могут использоваться при создании избирательно направленных лекарственных препара-тов, новых средств диагностики [190-192], жёстких дисков со сверхплотной записью информации [193-195] и т.д. Ансамбли магнитных нанокластеров могут образовывать решётки с постоянными периодической структуры ***100...200 нм*** [196, 197] (рис. 8.23).

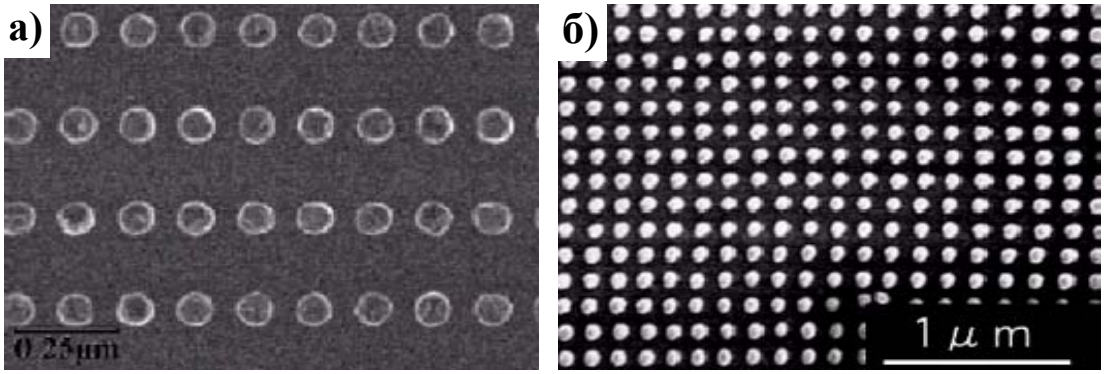


Рис. 8.23. *Решётки ансамблей магнитных наночастиц в супермаллое* $\mathbf{Ni_{80}Fe_{14}Mo_5}$ [196] (а) *и в* **CoCrPt** (б) [197].

При превышении размером наночастицы характерного размера границы ($\delta_{гр.}$) перемагничивание решётки происходит путём образования, движения и исчезновения доменных границ [187]. Если размер *магнитной наночастицы* превышает характерную длину обменного взаимодействия, то неоднородное перемагничивание осуществляется в результате образования вихрей [187, 198], параллельно силовым линиям которых ориентируются спины. При повышении температуры энергетический барьер для переориентации магнитных моментов наночастиц может преодолеваться за счёт тепловых флуктуаций. Если тепловая энергия превышает (или сравнима) с энергией анизотропии, то возника-

ет явление супермагнетизма, состоящее в беспорядочной направленности магнитных моментов наночастиц.

Поведение системы невзаимодействующих магнитных наночастиц определяется их индивидуальными свойствами: магнитным моментом и магнитной анизотропией. *Наночастицы* с одноосной анизотропией характеризуются внутренним потенциалом с двумя ямами, отображающим параллельную и антипараллельную ориентацию магнитного момента наночастицы вдоль оси лёгкого намагничивания [183]. Динамика каждого магнитного момента описывается стохастическим *уравнением Ландау-Лифшица* [199], которое было записано *Брауном* (Brown (1963) [200]) для вектора магнитного момента $\mathbf{m}$ наночастицы в *форме Гильберта*:

$$\dot{\boldsymbol{m}} = -\gamma\, \boldsymbol{m} \times [\boldsymbol{H} - \lambda \dot{\boldsymbol{m}} + \varsigma(t)], \qquad (8.146)$$

где γ – гиромагнитное отношение; $\mathbf{H} = -\partial W / \partial \mathbf{m}$ – эффективное магнитное поле, действующее на магнитный момент наночастицы; W – магнитная энергия *нанообъекта*; λ – параметр затухания; $\varsigma(t)$ – случайное поле, появление которого обусловлено тепловыми флуктуациями и зачастую аппроксимируемое белым шумом с нулевым средним и δ-образным коррелятором. При отсутствии диссипации ($\lambda = 0$) и стохастического поля ($\varsigma(t) = 0$) уравнение (8.146) описывает спиновые волны в ферромагнетике [277]. В зависимости от выбора граничных условий получают решения в виде динамических ($\mathbf{m}(\pm\infty) = \mathbf{m}_0$) или топологических ($\mathbf{m}(-\infty) = -\mathbf{m}_0, \mathbf{m}(+\infty) = \mathbf{m}_0$) солитонов (топологические солитоны называют *доменными границами* или *кинками*). Типичная доменная структура показана на рис. 8.24.

Доменные границы в кристалле взаимодействуют с магнитными неоднородностями, которые создаются дефектами кристаллической структуры или микроскопическим строением самого кристалла. Для большинства случаев это взаимодействие учитывается с помощью эффективного потенциала $U(x)$ (x – направление оси лёгкого намагничивания). Перемещение *кинка* вдоль оси лёгкого намагничивания под дей-

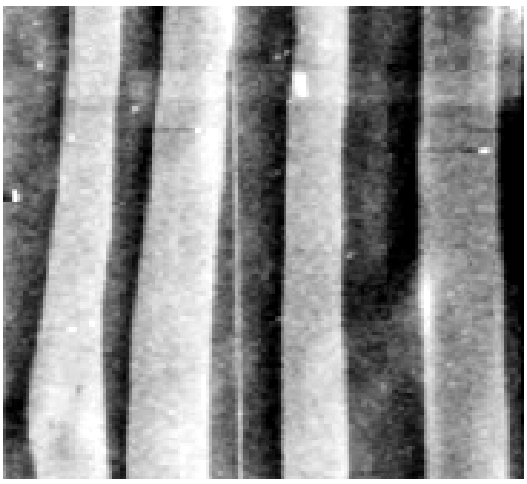


Рис. 8.24. *Доменная структура ферромагнетика* $\mathbf{Fe_{64}Co_{21}B_{15}}$.

ствием внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_e$ определяется *уравнением Ланжевена*

$$\mu\ddot{x} = -\lambda\dot{x} - \frac{\partial U}{\partial x} + 2m_0 H_e, \quad (9.147)$$

где μ – эффективная масса доменной границы. Эффективный потенциал $U(x)$ совместно с внешним полем $\mathbf{H}_e$ формирует достаточно сложный потенциальный рельеф. Отметим, что даже наблюдение за движением уединённой границы не даёт полной информации о пространственном распределении потенциальной энергии. Это связано с тем, что полная энергия границы содержит стохастическую составляющую, которая возникает из-за теплового взаимодействия границы с кристаллом. Коэффициент диссипации λ является сложной функцией скорости движения доменной границы, вид которой определяется резонансным характером взаимодействия границы с окружением. Кроме того, *кинки* являются мезоскопическими объектами с квантовыми свойствами, вследствие чего надо учитывать эффект туннелирования.

В однодоменных ферромагнитных *наночастицах* потенциальное поле $U(x)$ представляется симметричной двухъямной кривой, минимумы которой расположены в точках $\mp\eta$. Аналитически потенциал $U(x)$ задаётся выражением

$$U(x) = \alpha(x^2 - \eta^2)^2, \quad (8.148)$$

Из закона сохранения энергии

$$\frac{\mu\dot{x}^2}{2} + U(x) = 0 \quad (8.149)$$

находим экстремальную траекторию классического движения доменной границы

$$x_{cl}(\tau) = \eta \cdot th\left(\frac{\omega}{2}(\tau - \tau_0)\right), \quad (8.150)$$

где частота $\omega = 2\eta\sqrt{\frac{2\alpha}{\mu}}$. Траектория (8.150), выходящая из точки $x_{cl}(-\infty) = -\eta$ и заканчивающаяся в точке $x_{cl}(+\infty) = \eta$, называется *инс--тантонной* или просто *инстантоном* (по аналогии с *солитоном*, который локализуется в пространстве, *инстантон* локализуется во времени).

Указанные проблемы не позволяют найти решение уравнения (8. 147) в явном виде, вследствие чего отыскивают решение линеаризованного уравнения или решают исходное уравнение численными методами. Помимо *уравнения Ландау-Лифшица* и *уравнения Ланжевена* для описания *динамического* поведения магнитного момента **m** применяют *уравнение Фоккера-Планка* вида (8.7) для вероятности попадания $p(t,\theta,\varphi)$ магнитного момента в телесный угол $\sin\theta d\theta d\varphi$ (θ – полярный угол, φ – азимутальный угол).

Исследования спиновых волн [201-203] и их поведения в низкоразмерных магнетиках [204-209] показали ряд особенностей систем с сильным ближним магнитным порядком. Например, в магнитных системах электрический ток переносит заряд и спин [207, 208], причём спиновая поляризация тока возникает при его протекании через ферромагнетик. При определённых условиях перенос спина сопровождается квантовыми эффектами: перемещением и туннелированием *кинка*, возникновением спиновой волны и перемагничиванием образца. Спиновый ток порождает *блоховские колебания* прецессионного движения магнитного момента и туннелирование между различными режимами прецессии. Эти эффекты проявляются в виде скачков магнитного момента (“спиновые лестницы”) и пиков магнитной восприимчивости системы. Понижение размерности магнетика сопровождается возрастанием роли флуктуаций магнитного порядка и приводит к отсутствию магнитного порядка в чисто ***1D***- и ***2D***-мерных изотропных системах при конечных температурах [205]. В случае ***2D***-мерных изотропных магнетиков дальний порядок возникает только в основном состоянии, для ***1D***-мерных изотропных ферромагнетиков он отсутствует даже при абсолютном нуле по *шкале Кельвина*. Реальные *нанообъекты* обладают конечной

температурой магнитного фазового перехода, который обусловлен слабым обменным взаимодействием и анизотропией системы. Это приводит к тому, что при температурах выше температуры магнитного перехода ближний магнитный порядок полностью не разрушается, что приводит к существованию температурного диапазона сохранения сильного ближнего порядка.

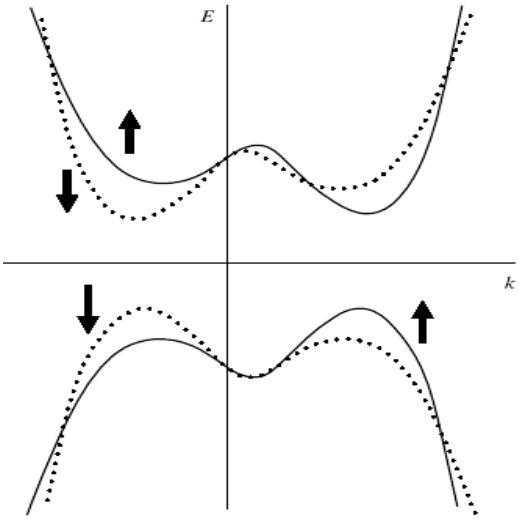


Рис. 8.25. *Спектр электронных возбуждений в диэлектрической фазе* [209].

Протекание спонтанных токов в магнетиках приводит к *тороидному упорядочению* [209]. Однородное тороидное состояние характеризуется аномальным откликом на неоднородное магнитное поле или на внешний ток. В неоднородном тороидном состоянии возникает аномальный диамагнитный отклик на однородное магнитное поле. Данные эффекты возникают в результате особенности спектра спиновых токовых возбуждений, изображённых на рис. 8.25. В рамках экситонной модели диэлектрика указанные явления объясняются спариванием электрона с дыркой, а не с электроном, как в случае сверхпроводящего состояния. В диэлектрической фазе возникает ферромагнитное состояние целиком заполненной зоны.

В магнитоупорядоченных кристаллах наблюдается разнообразие *динамических* эффектов [206]: возможность получения больших углов прецессии намагниченности; возникновение динамического хаоса; статические и динамические самоорганизующиеся состояния магнитных систем. Возрастание амплитуды прецессии ограничивается спиновыми волнами. Переход энергии к спиновым волнам осуществляется по двум каналам:

1) *трёхмагнонный* механизм. В этом случае происходит уничтожение одного магнона с нулевым волновым вектором и рождение двух магнонов с противоположно направленными волновыми векторами и час-

тотой $\omega_k = \omega_0 / 2$ (ω_0 – резонансная частота однородной прецессии магнитного момента).

2) *четырёхмагнонный* механизм. В результате реализации этого процесса вместо двух магнонов с нулевыми волновыми векторами рождаются два магнона с противоположно направленными волновыми векторами и частотой $\omega_k = \omega_0$.

Воздействие на магнитоупорядоченный кристалл высокочастотного поля с закритическим значением напряжённости приводит к развитию спин-волновых неустойчивостей, порождающих регулярный или стохастический *динамические* режимы.

Динамическое изменение намагниченности в однородно намагниченном слое описывается *уравнением Ландау-Лифшица*, записанным в сферической системе координат

$$\begin{cases} \dot{\varphi} m \sin\theta = \gamma \dfrac{\partial F}{\partial \theta} - \dfrac{\lambda}{m \sin\theta} \dfrac{\partial F}{\partial \varphi} \\ \dot{\theta} m = -\dfrac{\lambda}{m} \dfrac{\partial F}{\partial \theta} - \dfrac{\gamma}{\sin\theta} \dfrac{\partial F}{\partial \varphi} \end{cases}, \qquad (8.151)$$

где плотность свободной энергии для отдельного слоя определяется выражением

$$F = \mathbf{m} \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{h}) - 2\pi m^2 \sin^2\theta + F_a(\theta, \varphi) + F_u(\theta, \varphi), \qquad (8.152)$$

$\mathbf{H}$ и $\mathbf{h}$ – внешние статическое и переменное магнитные поля, $F_a(\theta, \varphi)$ – плотность энергии кристаллографической анизотропии, $F_u(\theta, \varphi)$ – плотность энергии анизотропии, индуцированной ростом плёнки.

Анализ устойчивости стационарных решений системы дифференциальных уравнений первого порядка (8.151) показывает стандартный набор нелинейных явлений: смена *динамических* режимов, автоколебания, бистабильность, гистерезис и др. (см., напр., [210-212]). Одним из нелинейных эффектов является возникновение хаоса, интерес к которому связан с необходимостью его подавления или использования в технических устройствах и переводом системы в регулярный *динамический* режим с помощью достаточно слабых воздействий [206]. Математическими образами хаотического поведения магнитной системы явля-

ются странные аттракторы, которые состоят из седловых и устойчивых предельных циклов с большим периодом и малой областью притяжения. На рис. 8.26 а, б показаны странные аттракторы для магнитной феррит-гранатовой плёнки типа (111) и их изменение при возрастании внешнего магнитного поля H, а на рис. 8.26 в, г – типа (100).

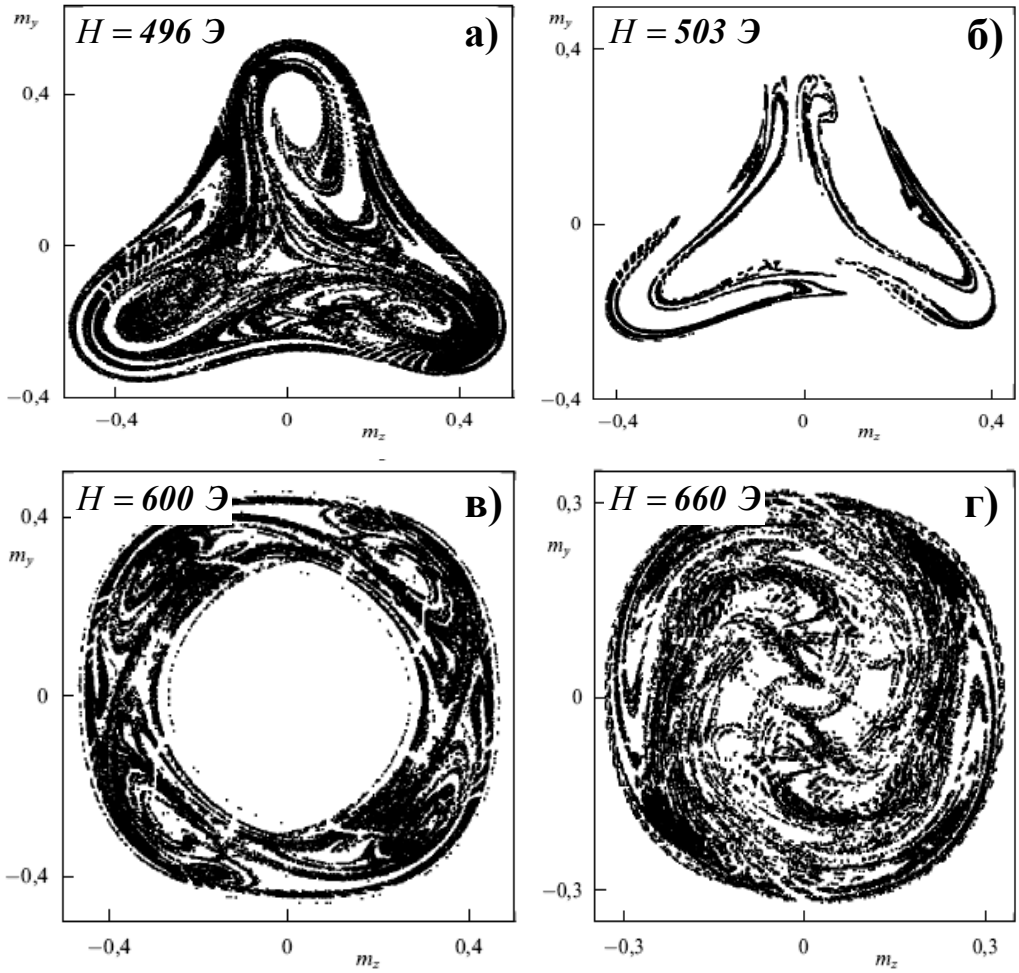


Рис. 8.26. *Намагниченность феррит-гранатовых плёнок типа* (111) (а, б) *и* (100) (в, г) [206] *при различных значениях поля* H.

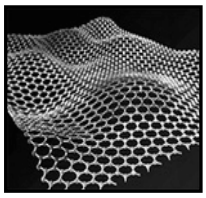
Аттракторы являются фракталами с разными *размерностями Хаусдорфа-Безиковича* (см., напр., [64]). Стохастичность магнитного момента может охватывать разные по величине угловые интервалы прецессии, что вызывает различную степень хаотизации соответствующих динамических режимов и перескоки между ними.

С практической точки зрения особенно важным вопросом является влияние изменений внешних воздействий на переход магнитной системы из регулярного состояния в стохастический режим существования и

обратно. Исследования показали, что управление переходами можно производить путём изменения внешнего переменного магнитного поля h (аналогично перемещению нанообъектов в наноканалах). При этом реализуются как симметричные, так и несимметричные относительно оси с нулевым значением азимутального угла регулярные процессы [206]. Другими словами, для перевода магнитной системы в регулярное состояние достаточно малых изменений амплитуды поля h или его частоты. Переходы между регулярными и стохастическими динамическими режимами можно также вызвать изменением подмагничивающего поля.

Контрольные вопросы

1. Какие предложены модели *стохастического блуждания* частиц?
2. Какие *характерные длины* сравнивают с размерами выбранной структуры материала?
3. Чем характеризуется *идеальный баллистический механизм переноса заряда*?
4. Что описывает закон *действующих масс*?
5. Когда можно применять *линейную теорию Онзагера*?
6. По какой схеме реализуется *вариационный метод* решения задач?
7. Что такое *экстремаль* и *как найти её уравнение*?
8. Как связаны между собой *параметры порядка* и *управляющие характеристики*?
9. Как *зарождается* и *растёт новая фаза*?
10. Когда система распадается по *спинодальному механизму*?
11. В чём разница между *одномодовым* и *бимодовым режимами* перестройки неравновесного объекта?
12. В каком случае система выбирает *бинодальный сценарий выделения фазы*?
13. Когда и какие возникают *структуры Тьюринга*?
14. Как вычислить *кондактанс* материала?
15. Что такое *туннелирование* и «*эффект Хартмана*»?



Глава 9.
Макроскопические эффекты в материалах XXI века

Современное материаловедение базируется на эвристических методах и экспериментальных методах поиска материалов с наперёд заданными свойствами. Для решения поставленной проблемы зачастую привлекают первые принципы (*ab initio*) электронной теории металлов и других материалов. Это направление в изучении материалов получило название "*квантового материаловедения*" (*computational material science*) и исследует изменение характеристик материалов в зависимости от индивидуальных свойств нано- и микроскопических компонентов системы (атомов, молекул, кластеров, агрегатов, вакансий, дислокаций, дефектов, вида элементарной ячейки и т.п.). Особенно остро эта проблема стоит при описании прочностных и пластических свойств твёрдых тел через фундаментальные характеристики, а также макроскопических эффектов в твёрдых телах [213]. Эти свойства зависят от особенностей строения, энергетического рельефа, фазового и структурного строения материала. Таким образом, для описания поведения материалов требуются сведения о взаимодействиях квантов вещества и полей на различных уровнях самоорганизации материального мира.

При моделировании материалов применяют также метод молекулярной динамики (***ММД***, число элементов до $\boldsymbol{10}^6$), приближения сильной связи и псевдопотенциала (***ПССП***, число элементов до $\boldsymbol{10}^3$), локальный функционал электронной плотности (***ЛФЭП***, число элементов до $\boldsymbol{10}^2$). Точность вычислений ***ММД*** ограничивается применением модельного потенциала межчастичных взаимодействий и распространением результатов, полученных для идеального кристалла на области с дефектами, которые характеризуются достаточно сильными искажениями кристаллической решётки. Более высокую точность демонстрируют методы ***ПССП***, но погрешность вычислений связана с несамосогласованностью описания электронной структуры. Наибольшую адекват-

ность экспериментальным результатам показал метод ***ЛФЭП***, в котором последовательно решается задача о состояниях электрона в поле эффективного потенциала, зависящего как от положения самого электрона, так и плотности заряда ионного остова и других электронов кристаллической решётки. Метод позволяет предсказать энергетику фаз, растворимость примесей, значения модуля упругости, магнитные и другие фундаментальные свойства материала без его предварительного синтеза. Недостатком метода ***ЛФЭП*** является большой объём вычислений, который требует огромных затрат компьютерного времени, и небольшой размер расчётной ячейки, что затрудняет исследование дефектов с размерами, значительно превышающими размер самой ячейки (трещины, дислокации, несоизмеримые примеси и т.д.).

Для адаптации моделирования на электронном уровне с данными макроуровня (пластические, прочностные и другие механические характеристики) необходима разработка многомасштабной (мультифрактальной) модели организации материи с установлением взаимосвязи между уровнями. Например, при отражении металлической поверхностью фотонов возникает особый блеск, который обусловлен наличием в металле коллективизированных электронов проводимости. Для описания вязкого разрушения металла (исключение составляют иридий **Ir** и родий **Rh** [214, 215], которые разрушаются по механизму хрупкого скола) в строго определённом температурном диапазоне привлекают дислокационную теорию, не связанную с моделью электронного газа. В отличие от металлов, полупроводники и диэлектрики (частицы связаны ковалентной связью) подвержены охрупчиванию сколом даже при незначительных внешних нагрузках.

Вязкое разрушение связано с тем, что вершина возникающей трещины легко испускает дислокации, тормозится и приобретает закруглённую форму. Раскрытие трещины приводит к возникновению новой поверхности, а движение дислокаций контролируется сдвиговыми процессами. Поэтому хрупкое разрушение наблюдается при установленной связи между модулем сдвига μ, *вектором Бюргерса* b и поверхностной энергией σ:

$$\mu b / \sigma \geq 7{,}5...10 . \qquad (9.1)$$

Отметим, что критерий (9.1) всего лишь разделяет случаи явного охрупчивания и вязкого разрушения, но не объясняет роль электронной подсистемы в указанных процессах. Сдвиговая деформация вызывает повышение плотности электронов между соседними атомами иридия **Ir**, в результате чего между ними образуется квазиковалентная направленная связь [215], ответственная за хрупкое разрушение металла. Образование направленной связи обусловлено электронным строением внешней ***5p***-оболочки иридия **Ir**.

Важную роль в охрупчивании материалов играют примеси ввиду их сегрегации на межкристаллитных границах и образования химических соединений (оксиды, фосфиды, карбиды и др.) с основным веществом. Снижению прочностных характеристик сталей способствуют, например, сера **S** и фосфор **P** (***3p***-элементы), а укреплению межзёренных границ – углерод **C** и бор **B** (***2p***-элементы). Исследования электронной плотности показали её снижение вблизи металлоидов ***3p***-группы и возрастание в окрестности ***2p***-элементов. В частности, электроны ***3p***-примеси располагаются по энергетической шкале гораздо ниже ***3d***-уровня электронного спектра железа **Fe**, что приводит к их слабому взаимодействию между собой и охрупчиванию материала. В случае ***2p***-элементов примесные и ***3d***-уровни железа **Fe** перекрываются, что вызывает гибридизацию связи и повышение прочностных свойств металла. Аналогичное поведение демонстрируют и легирующие элементы: одни способствуют усилению зернограничной когезии, а другие – её ослабляют. Кроме того, твёрдорастворное упрочнение материалов может определяться не только несоответствием размеров атомов примеси и матрицы, в которую они внедрены, но и взаимодействием дислокаций с примесными центрами [216, 217]. Следовательно, к механизмам упрочнения за счёт внедрения примесей следует отнести:

– размерное несоответствие примесных и основных атомов;

– захват примеси дефектом упаковки;

– различие межчастичных взаимодействий примеси со своими и чужими атомами;

– электростатическое взаимодействие, связанное с особенностями электронного строения материала после введения примеси;
– взаимодействие примеси с дислокациями.

Самоорганизация *наночастиц* [63, 95, 100, 105, 141, 145-147, 154, 158, 160, 218-220] и фрактальная геометрия [64, 221-229] межкристаллитных границ определяют строение и физические свойства объёмных материалов. Наиболее ярко процессы самоорганизации проявляются при осаждении одних веществ на подложку из другого материала [215]. На рис. 9.1 показаны упорядоченные массивы магических кластеров на кремниевых подложках.

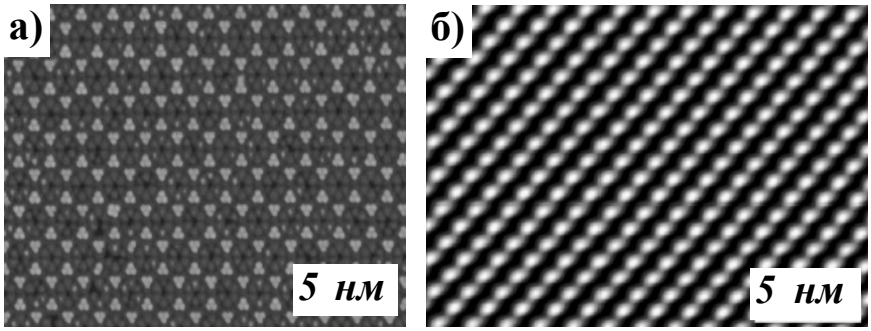


Рис. 9.1. *Упорядоченные массивы магических нанокластеров алюминия* **Al** (а) *и индия* **In** (б) *на кремниевых подложках.*

Упорядочение магических нанокластеров при достаточном их количестве на поверхности подложки возникает за счёт взаимодействия между собой и их подвижности. Нанокластеры занимают промежуточное положение между отдельными атомами и объёмными материалами, поэтому их свойства изменяются в зависимости от их размера. Так массивное золото плавится при температуре $1064\ ^{\circ}C$, а кластер размером $3\ нм$ – при комнатной температуре. Ширина запрещённой зоны полупроводниковых нанокластеров с уменьшением числа атомов (размера нанокластера) описывается немонотонной функцией. Малое количество добавляемого в нанокластер элемента приводит к его модифицированию, т.е. к появлению в запрещённой зоне дополнительных уровней энергии в спектре магической *наночастицы* (легирование нанокластера). Самоорганизация нанокластеров приводит к возникновению разно-

образных структур, которые продемонстрированы на рис. 9.2.

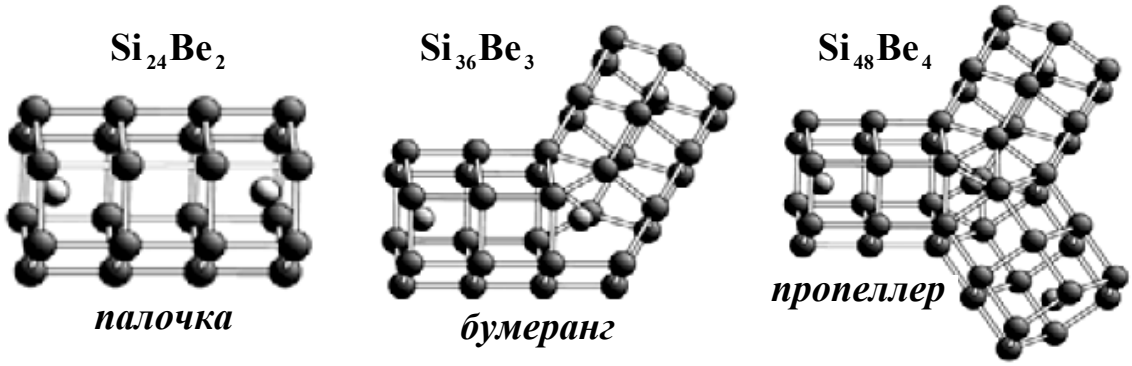


Рис. 9.2. *Самоорганизующиеся структуры в системе кремний* (**Si**)*-бериллий* (**Be**).

Объединяясь между собой они образуют планарные гексагональные структуры, вид которых аналогичен структуре нанопористых материалов. Таким образом, эффекты, возникающие на микроуровне оказывают влияние не только на физические свойства объёмных материалов, но и на их строение.

9.1. Диффузионные эффекты

Диффузия частиц является следствием энтропийной тенденции к равномерному распределению элементов системы по объёму материала [230]. Диффузия используется для решения ряда технических проблем: поверхностное упрочнение металлов, создание новых сплавов из смесей порошковых материалов и т.п. В диффузионной зоне [231] наблюдается целый ряд явлений [30, 232-246]: пластическое течение вещества в диффузионной зоне (*эффект Киркедалла-Смигельскаса*), образование и схлопывание макроскопических пор (*эффекты Френкеля I и II родов*), формирование границ метастабильности, гофрирование диффузионной зоны, перекрёстные и иные эффекты. Диффузионные процессы разделяют на следующие виды:

– *самодиффузия* (диффузия частиц однородного вещества при отсутствии градиентов движущих сил);

– *концентрационная диффузия* (перемещение частиц под воздействием

градиента концентрации, частицы переходят из области с высокой концентрацией вещества в область, где концентрация этого вещества низка; другое название – *нисходящая* диффузия, в противном случае – *восходящая* диффузия);

– *реактивная диффузия* (диффузионный процесс сопровождается химическими реакциями);

– *перекрёстная диффузия* (возникает при наличии корреляции между движущими силами различной термодинамической природы).

Для описания диффузионного процесса используют “квазикристаллический” (решёточный или дискретный) и статистико-механический (непрерывный или континуальный) подходы. При дискретном подходе используют ячеечные модели, модели свободного объёма и абсолютных скоростей процессов. В рамках последней модели *Аррениус* получил для коэффициента диффузии выражение вида

$$D = L\exp(-\beta E_a), \tag{9.2}$$

которое называется *формулой Аррениуса* (здесь множитель L и энергия активации диффузионного процесса E_a не зависят от температуры, величина $\beta = 1/(k_B T)$, k_B – *постоянная Больцмана*, T – температура по *шкале Кельвина*). Экспериментальное исследование чистых веществ позволило связать энергию активации диффузии E_a с температурой плавления кристалла $E_a = 18\ k_B T_{пл.}$. Коэффициент D, определяемый формулой (9.2), называется *коэффициентом самодиффузии*. При использовании декартовых координат (T^{-1}; $\ln D$) зависимость (9.2) представляется в виде прямой линии.

Смешение чистых веществ усложняет диффузионный процесс, так как он определяется диффузионными параметрами компонентов. При отсутствии корреляций в состояниях движения компонентов в рассмотрение вводится *коэффициент взаимной диффузии*, который зависит от состава системы, её температуры и других параметров. Проведение экспериментов по взаимной диффузии в системах, компоненты которых имеют разные коэффициенты самодиффузии, позволило установить появление результирующего потока вещества через любую плоскость диф-

фузионной зоны. Это вызывает разбухание кристалла с одной стороны этой плоскости и его усадку с другой стороны. Данный эффект связан с разнонаправленностью диффузионного перемещения компонентов. Если смешение компонентов сопровождается возникновением корреляций в состояниях движения частиц, то нельзя ввести коэффициент взаимной диффузии. В данном случае процесс описывается *матрицей диффузионных коэффициентов Неймана*, а потоки компонентов будут связаны между собой.

В процессе перестройки многочастичной системы возникают вакансии (области системы, незанятые частицами). В кристаллах процесс образования вакансии можно представить в виде внутреннего “испарения” частиц из узлов решётки. Если частица уходит из узла, который находится на поверхности кристалла, а вакансия перемещается вглубь кристалла, то происходит процесс “растворения пустоты” в кристалле. Это приводит к увеличению объёма кристалла и к снижению его энергии. Отметим, что наличие оксидной плёнки на поверхности кристалла препятствует проникновению вакансий в кристалл. Источниками и стоками вакансий являются не только поверхность кристалла, но и дислокации, межзёренные границы и другие дефекты кристалла. Количество вакансий в кристалле в зависимости от давления P оценивается по формуле [236]

$$N_0(P) = N_0(P=0)\exp(-\beta P\Omega), \tag{9.3}$$

где Ω – атомный объём. Формула (9.3) показывает также уменьшение количества вакансий с понижением температуры, т.е. наблюдается “вымораживание” вакансий. В зависимости от равновесности или неравновесности вакансионной подсистемы, скоррелированности её перемещения (или его отсутствия) с атомарной подсистемой диффузионный процесс описывается разными дифференциальными уравнениями в частных производных. В зависимости от направленности потоков вакансий возникают или исчезают поры (*эффекты Френкеля I* и *II родов*), наличие или отсутствие вакансий влияет на форму границы метастабильности многокомпонентной системы. Поэтому выяснение роли вакансий в процессах эволюционной перестройки системы является одной из акту-

альных задач теории диффузии.

Совместное протекание диффузии с другими транспортными процессами вызывает возникновение *перекрёстных эффектов* (напр., *термодиффузионные эффекты Соре* и *Дюфура*). Объяснение этих и других эффектов даёт феноменологическая термодинамика необратимых процессов, базирующаяся на *вариационном принципе Дьярмати* [247] и *линейной теории Онзагера* [248].

Статистико-механическое описание диффузии базируется либо на *уравнении Больцмана* [249], либо на цепочках *уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона* (***ББГКИ***, см., напр., [250]). Применение уравнения Больцмана наталкивается на необходимость знания истинного потенциала взаимодействия, вида рассеивания (упругое или неупругое) одной частицы на другой и вычисления сечений рассеивания. Цепочка уравнений теории ***ББГКИ*** требует обоснованного расщепления. Поэтому зачастую используют *феноменологические уравнения необратимых процессов* при описании диффузии и сопутствующих ей эффектов [63].

Например, пусть изменение равновесной концентрации c атомов, имеющих объём ω, происходит под действием внутренней или внешней силы $\mathbf{F}_g$ (тепловые, электрические, вакансионные, упругие или другие поля, разрушающие равновесное состояние), которая порождает дополнительный вклад в диффузионный поток $\mathbf{J}$ [230]:

$$\omega\,\mathbf{J} = -D\nabla c + \varsigma\, c\,\mathbf{F}_g\,, \tag{9.4}$$

где D – коэффициент диффузии, $\varsigma = D/(k_B T)$ – подвижность частиц при температуре T. Формула (9.4) показывает, что на фоне *случайных блужданий Фика* (первое слагаемое) наблюдается направленное, дрейфовое перемещение частиц (второе слагаемое). При разнонаправленности силы $\mathbf{F}_g$ и градиента концентрации ∇c ($\mathbf{F}_g \uparrow\downarrow \nabla c$), а также преобладания в формуле (9.4) второго слагаемого над первым, происходит “*восходящая*” диффузия, приводящая к *сегрегации* (образованию кластеров, агрегатов и агломератов) частиц вместо нивелировки неравновесного распределения.

Диффузионное перемещение атомов и их сегрегация вызывают возникновение локальных упругих напряжений, вызывающих торможение дальнейшей эволюции системы. Диффузионная деформация (в дополнение к обычной *деформации Гука*) определяется произведением изменения степени беспорядка β ($\Delta\beta$) на производную диффузионной деформации $\varepsilon_{диф}$ по степени беспорядка [230]:

$$\varepsilon_{диф} = \Delta\beta \frac{d\varepsilon_{диф}}{d\beta}, \tag{9.5}$$

а полная деформация образца единичной длины по направлению действия напряжения представляется в виде двух слагаемых

$$\varepsilon = \varepsilon_{упр} + \varepsilon_{диф}, \tag{9.6}$$

где $\varepsilon_{упр}$ – *упругая деформация Гука*. Диффузионная неупругость, связанная с упорядочением при различных температурах в твёрдом растворе замещения медь(**Cu**)-золото(**Au**), показана на рис. 9.3 [230].

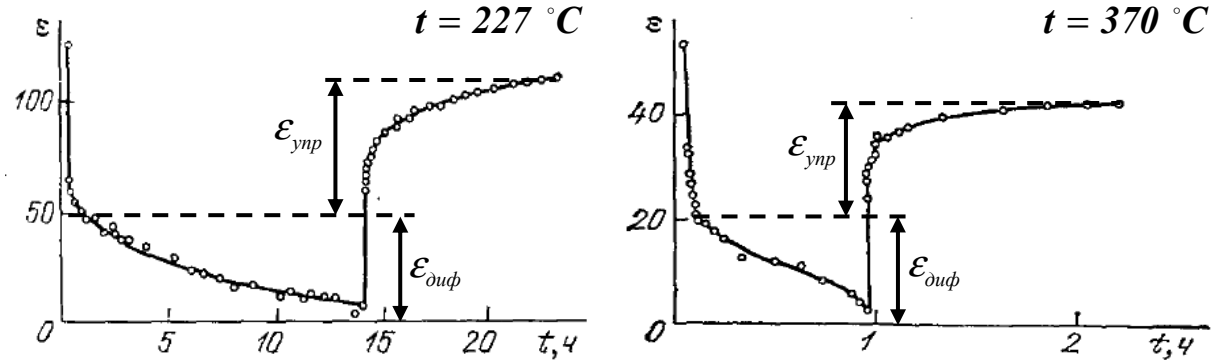


Рис. 9.3. *Кривые деформации образца твёрдого раствора замещения медь* (**Cu**)-*золото*(**Au**) *при различных температурах* (по [230]).

Сегрегация примесей определяется как отличием атомных объёмов чужеродных частиц от атомного объёма частиц матрицы (равновесная сегрегация, рис. 9.4), так и различием парциальных коэффициентов диффузии (кинетическая сегрегация). В случае кинетической сегрегации неравновесность вакансий приводит к их перераспределению. Поток вакансий компенсируется эволюцией распределения атомов [230, 63]. В двухкомпонентном растворе вблизи источника вакансий сегрегирует компонент с бóльшим парциальным коэффициентом диффузии, а вбли-

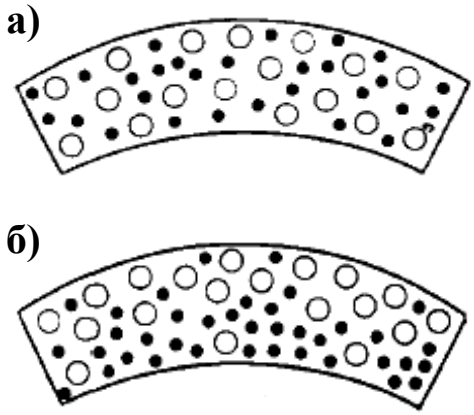


Рис. 9.4. *Равновесная сегрегация после изгиба образца до* (а) *и после* (б) *отжига* [230].

зи стока вакансий – с меньшим парциальным коэффициентом диффузии. Особенностью кинетической сегрегации является постоянство степени сегрегации при стационарном режиме диффузионной ползучести. Кинетическая сегрегация проявляется, например, при спекании порошков и отображает начальную стадию классической задачи о припекании шарика из бинарного сплава к пластине из того же бинарного сплава. Припекание шарика к пластине осуществляется следующим образом: вакансии, находящиеся в области контакта, перемещаются в шарик и пластину, а их место занимают атомы компонентов сплава, увеличивающие контактный перешеек [230]. Накопление в тех или иных местах атомов определённого вида зависит от их объёмов и парциальных коэффициентов диффузии, а также от преобладания эффекта пластического течения вещества над образованием (схлопыванием) пор в диффузионной зоне [63].

Для описания нелинейных эффектов в неравновесных системах используют модифицированный *второй закон Фика*:

а) *телеграфное уравнение* (учёт конечности скорости перемещения частиц при диффузии) или аналогичные ему [244]

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0 , \qquad (9.7)$$

где τ – время существования диффузионной “памяти”.

б) *кросс-диффузия* (нелинейная, анизотропная, перекрёстная диффузия) [245], взаимная диффузия с источниками (стоками) компонентов $F_k(n_j)$

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \frac{\partial j_k}{\partial x} = F_k(n_j) . \qquad (9.8)$$

или периодическим внешним воздействием [246]

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = A \exp(\, i\omega t) . \qquad (9.9)$$

Уравнения вида (9.8) применяют для описания динамики электролитических растворов, массопереноса в пористых средах, взаимодействия тектонических плит, эволюции популяций (*таксисные* и *спиральные* волны), динамики возрастной структуры леса и других диффузионных эффектов. Возбудимые системы с нелинейным динамическим поведением и кросс-диффузией обладают способностью к самоорганизации на всех уровнях существования материального мира: от микроуровня физических систем до общественного социума.

9.2. Пластичность материала

В линейной теории упругости используют континуальные модели для описания напряжённого состояния твёрдого тела:

а) ***идеально-упругое тело*** характеризуется обратимой связью между приложенными напряжениями T_{ij} и возникающими деформациями ε_{kl}. Связь между напряжением и деформацией определяется *обобщённым законом Гука*:

$$T_{ij} = c_{ijkl}\,\varepsilon_{kl}\,, \tag{9.10}$$

где тензор ***4*** ранга c_{ijkl} называется *тензором модулей упругости*. Для изотропного кристалла с кубической симметрией число независимых компонентов в тензоре модулей упругости уменьшается до двух. Рассмотрим растяжение цилиндра с первоначальной длиной l, расположенного вдоль оси аппликат (Oz). Под действием приложенного напряжения $\sigma = F/S$ (F – сила, приложенная к противоположным концам цилиндра, S – площадь поперечного сечения) длина образца увеличивается на Δl. Деформация образца (напомним, что *тензор деформаций* определяется полем смещений $\boldsymbol{u}$: $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)$) будет равна $\varepsilon_{33} = \frac{\Delta l}{l}$, а соотношение (9.10) принимает вид классического *закона Гука*:

$$\sigma = E\varepsilon_{33} \text{ или } \frac{F}{S} = E\,\frac{\Delta l}{l}, \tag{9.11}$$

где E – *модуль Юнга*. За пределами действия *закона Гука* используют

модели *идеально-пластического* и *упруго-пластического* тел.

б) в случае ***идеально-пластического тела*** одному и тому же напряжению могут соответствовать различные деформации (или наоборот – различным прикладываемым напряжениям может соответствовать одна и та же деформация); отличительными чертами такого тела являются *наличие предела текучести* и *отсутствие вязкости*;

в) ***упруго-пластическая модель*** твёрдого тела характеризуется возможностью появления петли гистерезиса, т.е. модель описывает простые среды с эффектом „*памяти*" (*эредитарные* системы [153]).

При превышении некоторого предельного значения нагрузки твёрдое тело испытывает необратимые изменения. Эти изменения условно разбивают на ***2*** вида: пластическое течение и хрупкий разрыв тела. Пластическое течение характеризуется неравномерными изменениями по параллельным плоскостям скольжения: в некоторых плоскостях сдвиг совершается на длину, которая превышает межатомное расстояние, а в соседних параллельных плоскостях сдвиг атомов незначителен или вообще отсутствует. Пересечение таких плоскостей с поверхностью образца проявляется в виде *полос скольжения*. Области пластического образца между полосами скольжения называются *пачками скольжения*. Пачки скольжения бывают толщиной порядка $\boldsymbol{10^{-6}...10^{-5}\ м}$. Отметим, что скольжение начинается тогда, когда скалывающее напряжение превышает некоторое критическое значение. Величина скалывающего напряжения не является константой для данного металла, она зависит от степени деформации и от чистоты деформируемого образца. Для различных металлов величина критического скалывающего напряжения лежит в интервале $\boldsymbol{0{,}05...3\ кГ/мм^2}$. Величина *критического* скалывающего напряжения определяется наличием в твёрдом теле подвижных *краевых* (угол между *вектором Бюргерса* и прямолинейной дислокацией L равен $\pi/2$) и *винтовых* (угол между *вектором Бюргерса* и прямолинейной дислокацией L равен 0) дислокаций. Сдвиг атомных плоскостей по отношению друг к другу можно объяснить перемещением дислокаций. Такой поход к описанию пластических сдвигов получил название *дислокационной теории пластичности*.

В непосредственной близости к дислокации возникают геометрические искажения кристаллической решётки, т.е. возникает поле упругих напряжений. Область вблизи дислокации, где сконцентрированы значительные искажения кристаллической решётки, называется *ядром дислокации*. Вне ядра дислокации в наружной области, где искажения решётки невелики, применима линейная теория упругости и *закон Гука*. Расчёт поля напряжений в наружной области проведём обычными методами теории упругости для краевой и винтовой дислокаций:

– *краевая дислокация*. Пусть в неограниченной, изотропной и упругой среде имеется прямолинейная краевая дислокация, расположенная вдоль оси Oz, а *вектор Бюргерса* параллелен оси Ox. Компоненты вектора смещений удовлетворяют *условиям плоской задачи*

$$u_1 = u_1(x_1;\, x_2);\quad u_2 = u_2(x_1;\, x_2);\quad u_3 = 0. \tag{9.12}$$

Для плоской задачи компоненты тензора напряжений T_{ij} выражаются через производные от *функции напряжений* $f(x_1;\, x_2)$:

$$T_{11} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2};\quad T_{22} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2};\quad T_{12} = -\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2};\quad T_{13} = T_{33} = 0, \tag{9.13}$$

Функция напряжений $f(x_1; x_2)$ удовлетворяет бигармоническому *уравнению Лапласа*:

$$\frac{\partial^4 f}{\partial x_1^4} + 2\frac{\partial^4 f}{\partial x_1^2 \partial x_2^2} + \frac{\partial^4 f}{\partial x_2^4} = 0. \tag{9.14}$$

Уравнению (9.14) удовлетворяет функция

$$f(x_1,\, x_2) = -A\, x_2 \ln\sqrt{x_1^2 + x_2^2}, \tag{9.15}$$

где A – произвольная постоянная. Подставив полученное выражение для функции напряжений в (9.13), получим следующие выражения для компонентов тензора напряжений:

$$T_{11} = -A\frac{x_2\left(3x_1^2 + x_2^2\right)}{\left(x_1^2 + x_2^2\right)^2};\quad T_{22} = A\frac{x_2\left(x_1^2 - x_2^2\right)}{\left(x_1^2 + x_2^2\right)^2};$$

$$T_{12} = A\frac{x_1\left(x_1^2 - x_2^2\right)}{\left(x_1^2 + x_2^2\right)^2};\qquad T_{33} = \eta\left(T_{11} + T_{22}\right). \tag{9.16}$$

В цилиндрической системе координат компоненты тензора напряжений равны:

$$T_{rr} = T_{\varphi\varphi} = -\frac{A}{r}\sin\varphi; \;\; T_{r\varphi} = T_{\varphi r} = \frac{A}{r}\cos\varphi. \qquad (9.17)$$

Из полученных формул видно, что компоненты тензора напряжений при $r \to 0$ становятся бесконечными, т.е. формулы (9.14)-(9.17) неприменимы к ядру дислокации. Пользуясь *законом Гука* и находя соответствующие составляющие вектора смещения, получим

$$A = \frac{\mu|\boldsymbol{b}|}{2\pi(1-\eta)}. \qquad (9.18)$$

Из формулы (9.18) видно, что постоянная A положительна, так как модуль сдвига $\mu > 0$, а *коэффициент Пуассона* $\eta < 1$. Из формулы (9.16) следует, что компонента T_{11} положительна при $x_2 < 0$, т.е. наблюдается растяжение в направлении сдвига. Компонента T_{11} отрицательна при $x_2 > 0$, что говорит о сжатии лишней атомной полуплоскости. Аналогичный анализ относительно компоненты T_{22} показывает, что происходит сжатие лишней атомной плоскости в направлении обеих кординатных осей под плоскостью скольжения, а над плоскостью наблюдается растяжение тела.

– *винтовая дислокация*. Пусть в изотропной упругой и безграничной среде имеется винтовая дислокация с *вектором Бюргерса*, расположенным вдоль оси аппликат. В этом случае компоненты вектора смещений в плоскости, перпендикулярной к линии дислокации, равны нулю $u_1 = u_2 = 0$, а компонента u_3 не зависит от координаты x_3. Уравнение равновесия принимает для тензора деформаций вид

$$\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} = div\,\boldsymbol{u} = 0. \qquad (9.19)$$

Решение уравнения (9.19) должно быть таким, чтобы при приращении угла φ (в *цилиндрической системе* координат) на 2π сопровождалось бы приращением смещения компоненты u_3 на величину, равную длине *вектора Бюргерса*. Очевидным решением является

$$u_3 = b\frac{\varphi}{2\pi}. \qquad (9.20)$$

Отличные от нуля компоненты тензора деформаций имеют вид

$$\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} = \frac{1}{2}\frac{\partial u_3}{\partial x_1} = -\frac{b}{4\pi}\frac{\sin\varphi}{r}; \quad \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} = \frac{1}{2}\frac{\partial u_3}{\partial x_2} = \frac{b}{4\pi}\frac{\cos\varphi}{r}. \qquad (9.21)$$

Следовательно, возникающие напряжения будут описываться формулами

$$T_{13} = T_{31} = -\frac{\mu b}{2\pi}\frac{\sin\varphi}{r}; \quad T_{23} = T_{32} = \frac{\mu b}{2\pi}\frac{\cos\varphi}{r}. \qquad (9.22)$$

В цилидрической системе координат отличными от нуля будут компоненты тензора напряжений $T_{\varphi z} = T_{z\varphi} = \frac{\mu b}{2\pi r}$. Данные соотношения показывают, что в твёрдых телах с винтовыми дислокациями, нет скалывающих напряжений, т.е. происходит чистый сдвиг. При этом деформация не сопровождается изменением объёмов отдельных участков тела, так как отсутствуют нормальные составляющие тензора деформаций.

9.3. Масштабные уровни ИПД

Интенсивные пластические деформации (***ИПД***) применяют для измельчения зернистой (вплоть до наноразмеров) и изменения дефектной структур, геометрического вида и физических свойств материала. Создание мультимасштабной модели поведения вещества в условиях ***ИПД*** является одной из актуальных проблем теории деформируемого тела [251-256]. Одним из важных моментов является состояние материала перед ***ИПД***, потому что реализация только одного дислокационного механизма на *микроуровне* приводит к возникновению совокупности механизмов деформации на *мезоуровне* макромира (*нижняя граница макромира*) [251]. Протекание процессов при ***ИПД*** материала зависит от его природы, когезионных сил, упругих модулей вещества, строения и структуры дефектной подсистемы, степени легирования, наличия вторичных и стабильности исходных фаз, температуры и степени деформации, а также от схемы реализации напряжённого состояния. Эволюция деформируемого тела представляет собой циклическую смену стадий накопления напряжений с их последующей релаксацией через различные каналы деформации. При неполной релаксации материала ста-

новится возможным его преобразование к требуемому структурному и фазовому состоянию за счёт варьирования температуры рабочей схемы деформации, промежуточных отжигов и т.п. [251].

В настоящее время эволюцию структурных изменений материала в процессе ***ИПД*** рассматривают на трёх масштабных уровнях:

1) *макроуровень*. При переходе с одного уровня описания на другой возникают сложности с объяснением структур, возникающих после интенсивной пластической деформации. Для этих структур характерны волно- и вихреобразные конфигурации, а также подобие поведению вязкой жидкости (рис.9.5) [251].

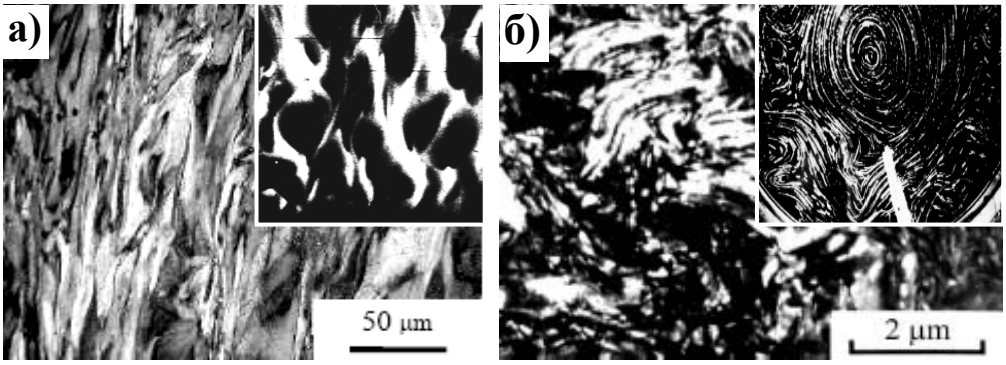


Рис. 9.5. *Структуры сплавов* **Ti-5Mo-5V-5Al** (а) *и* **Fe-17Ni-10W-10Co-1Mo-1Ti** (б) *и их соответствие поведению вязких жидкостей* (вставки) [251].

Рис. 9.5 чётко указывает на существование *эффекта слоистого течения* в деформируемом теле при сохранении неразрывности между слоями, которые могут перемещаться с различными скоростями. Столкновение потоков из разных слоёв порождает вихревые конфигурации, которые взаимодействуют между собой, а также могут порождать при некотором критическом градиенте давления лабиринтные и решёточные структуры.

2) *микроуровень*. Элементарной структурной единицей на этом уровне является *дислокация* [251], которая характеризуется ядром и упругим полем вокруг него. В рамках линейной теории упругости дислокации не дают вклада в энтальпию системы, так как их упругие поля не вносят объёмных изменений в материал. Учёт нелинейных поправок продемон-

стрировал существование *эффекта разрыхления* (испарение отдельных атомов из зоны деформации), вызывающего увеличение исходного объёма кристалла. Кроме того, в условиях ***ИПД*** дислокации взаимодействуют между собой с образованием дислокационных стенок (*барополигонизация*), которые способствуют понижению общей энергии системы. В результате *барополигонизации* повышается совершенство ячеистой структуры [251]. Высокие давления снижают долю стопорных дислокаций, наличие которых ведёт к разрушению кристалла при определённой нагрузке, превращают каждую стопорную дислокацию в две скользящие дислокации, уменьшают подвижность этих дислокаций и способствуют их *размножению*. Последний эффект при ***ИПД*** образца увеличивает плотность скользящих дислокаций, что затрудняет объяснение структурных изменений перемещением отдельных дислокаций и требует перехода на новый масштабный уровень.

2) *мезоуровень*. На данном масштабном уровне возникает коллективное поведение ансамбля дислокаций, рождаются *дисклинации* (линейные дефекты, определяемые областями упругих искажений, возникающих при повороте одной части кристалла относительно другой), появляется ротационная мода (изменение ориентации и значительное искривление кристаллической решётки) [251]. Кроме того, в многокомпонентных твёрдых растворах были обнаружены области с высокой кривизной кристаллической решётки, которые не превращались в структуры с дискретно разориентированными границами ротационной природы. Поэтому была введена новая изгибная мода деформации, носителем которой является локальный изгиб кристаллической решётки, названный *диспланацией* [251]. *Диспланация* является ***3D***-дефектом в отличие от линейных (***1D***-мерных) дефектов: дислокации и дисклинации. Её дислокационная модель представляет локальный изгиб решётки как результат образования мощных дипольных дислокационных зарядов, которые формируются плоскими (или наклонными – при высокой плотности дислокаций $\sim \boldsymbol{10^{13}\ см^{-2}}$) рядами дислокаций разных знаков. *Диспланация* характеризуется дислокационным зарядом, локальной плотностью дислокаций, плечом диполя и неоднородным распределением напряже-

ний, обусловленных изменением межплоскостных расстояний как в сторону их сжатия, так и растяжения, она описывается тензором изгиба кручения.

Таким образом, трансляционному механизму пластической деформации на *микроуровне* соответствуют изгибный и ротационный механизмы на *мезоуровне* (табл. 9.1), причём *изгибная* мода деформации всегда предшествует *ротационной*.

Таблица 9.1.

Масштабные уровни и деформационные моды пластической деформации (по [251, 252, 256]).

Масштабный уровень	***Мода деформации***	***Основные процессы***	***Структурная единица***
микро-	трансляционная	перемещение одиночных дислокаций	*дислокация* – заторможенный сдвиг
мезо-	изгибная	перемещение ансамбля дислокаций (или возможное перемещение одиночных диспланаций и дисклинаций (вихрей))	*диспланация* – заторможенный изгиб
	ротационная		*дисклинация* – заторможенный поворот
макро-	(смешанная)	(возможное перемещение ансамбля диспланаций и дисклинаций (вихрей), возможно и их сочетаний)	полосы и пачки скольжения и сдвига (волны напряжений и деформаций, вихревые структуры)

На *макроуровне* возникает перемешивание деформационных мод, в результате чего возникают полосы и пачки скольжения и сдвига, отражающие статистические свойства ансамбля взаимодействующих дислокаций, диспланаций и дисклинаций.

9.4. Фазоны и терминация

В 1984 г. были открыты квазикристаллы, которые характеризовались осями симметрии пятого порядка, запрещёнными классической кристаллографией. Они обладают квазипериодическим порядком и дальним ориентационным порядком, несовместимым с периодичностью [252]. Уменьшение размера квазикристалла до наноскопических

размеров существенно изменяет свойства материала, которые невозможно предвидеть на основе данных об объёмных кристаллических, квазикристаллических или аморфных веществ. Примером могут служить пластичные нанокомпозиты, обладающие высокой прочностью на разрыв и твёрдостью.

Механические и ряд других физических свойств квазикристаллов определяются характеристиками и поведением дефектов, в частности, дислокациями. Совершенная дислокация в квазикристалле создаёт вокруг себя как поле обычных упругих напряжений, так и отсутствующее в кристалле искажение в виде фазонного поля. *Фазоны* (линейные ***1D***-мерные дефекты) – локальные нарушения квазипериодического порядка. В квазикристалле *вектор Бюргерса* совершенной дислокации состоит из “обычной” трансляционной компоненты и “необычной” фазонной составляющей (рис. 9.6) [257-259].

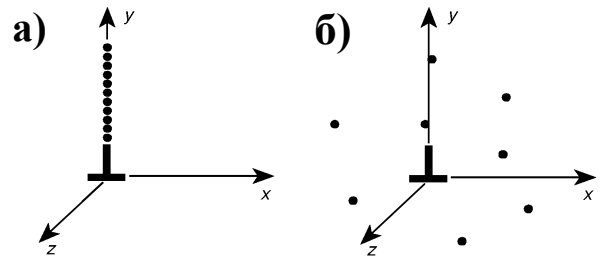


Рис. 9.6. *Равновесная* (а) *и неравновесная* (б) *конфигурации распределения фазонов* [252].

Для описания фазонного поля применяют дискретную модель фазонных дефектов, в которой они представляются в виде дилатационных шнуров (*дилатация*, от лат. “dilatatio” – расширение). Модель учитывает локальный характер фазонов и описывает их поведение стандартными формулами теории упругости дефектов. Дилатационные шнуры возникают при упаковке кристалла полиэдрами [64] двух или более типов, представляющими собой геометрические модели элементарных атомных конфигураций, и рассогласовании правил упаковки [252]. Следовательно, фазоны – это линии, которые проходят через стыки структурных полиэдров (при идеальной упаковке такие стыки отсутствуют). Стыки с нарушенным согласованием полиэдров отвечают локальным нарушениям атомной структуры квазикристалла, обладают избыточной энергией и являются источниками упругих искажений.

Рассмотрим прямолинейную краевую дислокацию, вытянутую вдоль оси аппликат (Oz), с *вектором Бюргерса* $\mathbf{b}$, направленным вдоль оси абсцисс (Ox). Фазонные дефекты, порождаемые дислокацией, представим в виде бесконечных дилатационных шнуров, которые параллельны дислокационной линии. Будем полагать, что на каждой соосной с дислокацией цилиндрической поверхности радиуса $2ka$ (k – натуральное число, $2a$ – характерный размер структурной единицы) находится один дилатационный шнур вакансионного типа. При достижении равновесия “собственные” фазоны располагаются в окрестности дислокации в виде “лишней” полуплоскости так, как показано на рис. 9.6 а. Такой ряд шнуров можно смоделировать как дилатационное включение, представляющее собой пластину толщиной $2a$, собственная деформация ω которой совпадает с собственной деформацией каждого из шнуров. Указанную пластину принято называть *терминацией*. Появление в квазикристалле краевой дислокации сопровождается рождением фазонов и их перераспределением в упругом поле дислокации [252]. Фазоны разного знака (вакансионные или межузельного типа) объединяются вблизи дислокации в низкоэнергетические структуры типа *облаков Котрелла*. Терминация и *облака Котрелла* перемещаются по диффузионному механизму, поэтому эти образования вызывают торможение дислокации при её перемещении под действием внешней нагрузки. Отрыв дислокации от фазонных структур приводит к возрастанию упругой энергии системы, в результате чего возникает упругая термодинамическая сила, противодействующая движению дислокации. В зависимости от вида потенциального рельефа возможны различные режимы перемещения дислокаций.

Упругое поле терминации описывается формулами [252]:

$$\sigma'_{xx} = C\left(arctg\left(\frac{x+a}{y-a}\right) - arctg\left(\frac{x-a}{y-a}\right)\right); \quad \sigma'_{xy} = \frac{C}{2}\ln\left(\frac{(x-a)^2+(y-a)^2}{(x+a)^2+(y-a)^2}\right);$$

$$\sigma'_{yy} = C\left(arctg\left(\frac{x+a}{y-a}\right) - arctg\left(\frac{x-a}{y-a}\right) + \frac{\pi}{2}sign(x+a) - \frac{\pi}{2}sign(x-a)\right) \quad (9.23)$$

$$\sigma'_{zz} = \sigma'_{xx} + \sigma'_{yy}; \quad \sigma'_{xz} = \sigma'_{yz} = 0,$$

где коэффициент $C = \dfrac{\mu\omega(1+\eta)}{\pi(1-\eta)}$, μ – модуль сдвига, η – *коэффициент Пуассона*. Энергия взаимодействия терминации с дислокацией определяется работой образования дислокации в упругом поле терминации (на единицу длины):

$$W_{\text{int}}^{d-t} = b\int_0^R \sigma'_{xy}(x,\,0)\,dx = -\frac{\mu b^2\omega(1+\eta)}{\pi(1-\eta)}\left(\ln\left(\frac{2R}{\sqrt{5}\,b}\right) - 2\,arctg\left(\frac{1}{2}\right)\right), \qquad (9.24)$$

где $b = 2a$ – величина трансляционной составляющей *вектора Бюргерса* дислокации, $R >> b$ – величина порядка размера образца. Энергия взаимодействия терминации с дислокацией для дислокации длиной $b = \boldsymbol{3\cdot 10^{-10}}$ ***м*** при $\mu = \boldsymbol{100}$ ***ГПа***, $\eta = \boldsymbol{0{,}3}$ и $R = \boldsymbol{10^{-5}}$ ***м*** равна (верхняя оценка энергии взимодействия в условиях термодинамического равновесия)

$$W_{\text{int}}^{d-t} \approx \boldsymbol{-100\,\omega}. \qquad (9.25)$$

При изменении собственной деформации ω терминации в пределах $\boldsymbol{0{,}01...0{,}05}$ энергия взаимодействия меняется в интервале $\boldsymbol{-1...-5}$ ***эВ***. Величина собственной упругой энергии W^{ph} ансамбля “собственных” фазонов краевой дислокации в условиях термодинамического равновесия определяется по формуле [252]:

$$W^{ph} = \frac{2\mu R b^2\omega^2(1+\eta)}{1-\eta}, \qquad (9.26)$$

а энергия самой краевой дислокации W^d без учёта фазонных дефектов [260] –

$$W^d = \frac{\mu b^3}{4\pi(1-\eta)}\left(Z + \ln\left(\frac{R}{r_0}\right)\right), \qquad (9.27)$$

здесь Z – фактор, учитывающий вклад ядра дислокации в её энергию, r_0 – радиус дислокационного ядра. Сумма энергий (9.24), (9.26) и (9.27) определяет полную энергию краевой дислокации.

Также как в сверхпроводниках происходит закрепление (*пиннинг*) вихрей, так и в пластическом материале происходит захват дислокации терминацией. Для разрыва связи между дислокацией и терминацией надо приложить сдвиговое напряжение [252] (σ'_{xy}, см. формулу (9.23))

$$\tau_1 \approx \frac{\mu\omega(1+\eta)}{2\pi(1-\eta)} \approx \frac{\mu\omega}{\pi}. \qquad (9.28)$$

В нагруженном квазикристалле движение дислокации порождает за собой шлейф из фазонных дефектов, расположенных вдоль плоскости её скольжения. Так как скорость перемещения фазонов контролируется диффузией, то они отстают от скользящей дислокации. Взаимодействие “кильватерных” фазонов с дислокацией вызывает замедление скорости движения дислокации до нуля. При смещении отрезка дислокации длиной b на расстояние l под действием внешней силы $\tau_2 b$ (τ_2 – эффективное тормозящее сдвиговое напряжение) совершается работа

$$A = \tau_2 b^2 l, \qquad (9.29)$$

которая затрачивается на создание “кильватерных” фазонов. Суммарная энергия фазонных дефектов определяется формулой (9.26) [252] при замене характерной длины R на l. Из равенства выражений (9.26) и (9.29) находим вид τ_2:

$$\tau_2 = \frac{2\mu\,\omega^2(1+\eta)}{1-\eta}, \qquad (9.30)$$

а пиннинг дислокации терминацией характеризуется суммой сдвиговых напряжений (9.28) и (9.30). Оценка величины (9.30) показывает, что эффективное тормозящее сдвиговое напряжение соответствует пределу текучести метглассов при гетерогенном режиме их пластической деформации [252].

9.5. Фиксация процессов на наноуровне

Для исследования процессов, которые протекают на микро- и мезоструктурных масштабных уровнях деформации, применяют разнообразные приборы. Они сочетают высокое разрешение со сканированием протяжённых поверхностей деформируемого твёрдого тела. К таким приборам относятся атомно-силовая и сканирующая туннельная микроскопия, лазерные профилометры, электронная спекл-интерферометрия и др. [261-264]. Однако для понимания механизмов зарождения дисло-

каций требуется фиксация распределения частиц и его изменений на наноуровне. Одним из таких приборов является *микроскоп ближнего поля* [265].

Основным элементом микроскопа ближнего поля является игла, выполненная из оптически прозрачного диэлектрического материала. Известно, что зондовые микроскопы используют световые или электронные волны для идентификации объектов исследования. Разрешение микроскопа зависит от длины используемой волны λ, которая позволяет зафиксировать два объекта, расположенных на расстоянии $l > \lambda$. Отличительная особенность микроскопа ближнего поля состоит в том, что он позволяет различать объекты, расстояние между которыми в десятки раз меньше используемой световой волны. Высокая разрешающая способность микроскопа ближнего поля определяется его устройством (рис. 9.7) [265].

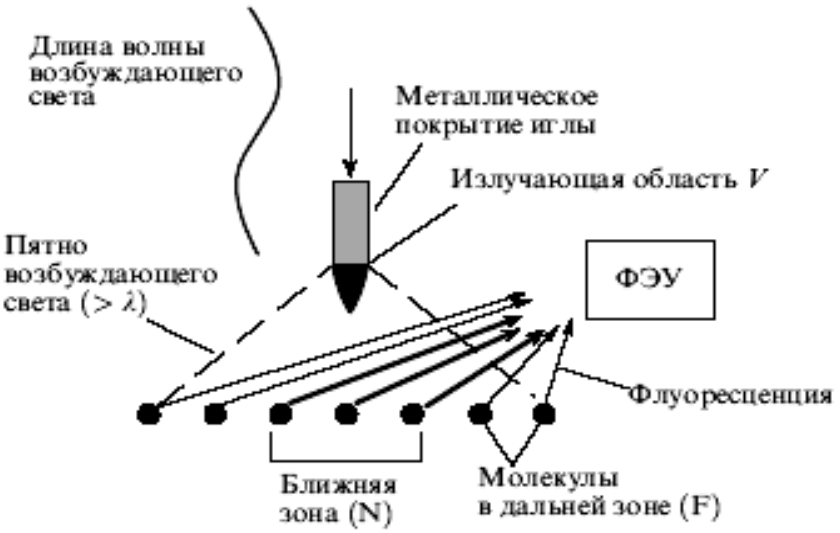


Рис. 9.7. *Принципиальная схема действия микроскопа ближнего поля* [265].

Лазерное излучение направляется по оптоволокну в кварцевую иглу с металлизированным покрытием, конец которой не покрыт металлом, и имеет диаметр, меньший используемой длины волны. На конце иглы наводится поляризация, которая колеблется с частотой рабочей волны и является источником переменного электромагнитного поля вне иглы. Это поле представляет собой сложную суперпозицию полей маг-

нитных и электрических мультиполей с преобладанием поля электрических диполей. Электрические диполи создают поле, которое с расстоянием r спадает по закону r^{-3}, поэтому молекулы, расположенные в ближней зоне (см. рис. 9.7), возбуждаются электрическим полем значительно сильнее тех, которые находятся в дальней зоне. Отметим, что размер ближней зоны гораздо меньше длины световой волны, прошедшей через кончик зонда. Флуоресценция возбуждённых молекул регистрируется фотоэлектрическим умножителем (***ФЭУ***). Наибольший вклад в детектируемую флуоресценцию дают наиболее сильно возбуждённые молекулы, расположенные в ближней зоне, флуоресценция других молекул находится ниже шумового уровня ***ФЭУ***. Следовательно, перемещение кантилевера позволяет просканировать поверхность материала с разрешением, превышающим длину используемого света.

Для расчёта электромагнитного поля в ближней и дальней зоне воспользуемся теорией запаздывающих потенциалов в вакууме [180], порождаемых зарядами и токами с плотностями $\rho(\boldsymbol{r}, t)$ и $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t)$, соответственно, в точке $\boldsymbol{r}$ и в момент времени t (рис. 9.8).

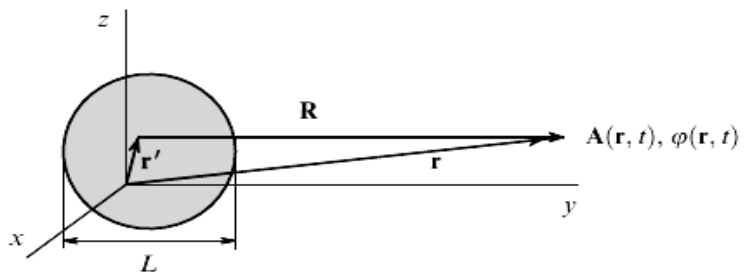


Рис. 9.8. *Излучающая область размера L и создание её потенциалов электромагнитного поля в точке $\boldsymbol{r}$* [265].

В *калибровке Лоренца* соответствующие выражения для скалярного $\varphi(\boldsymbol{r}, t)$ и векторного $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)$ потенциалов имеют вид:

$$\varphi(\boldsymbol{r}, t) = \int_V \frac{\rho(\boldsymbol{r}', t - R/c)}{R} dV', \tag{9.31}$$

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{c}\int_V \frac{\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}', t - R/c)}{R} dV', \tag{9.32}$$

где $R = |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2(\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{r}')}$. Напряжённости электрического $\boldsymbol{E}$ и магнитного $\boldsymbol{H}$ полей определяются формулами:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = -\nabla\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}, \tag{9.33}$$

$$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t) = rot\, \boldsymbol{A}. \tag{9.34}$$

Выражения для потенциалов (9.31) и (9.32) получим в виде степенных рядов по двум малым параметрам $\frac{L}{r} << 1$ и $\frac{2\pi L}{\lambda} << 1$, разложив в аналогичные ряды плотности $\rho(\boldsymbol{r}, t)$ и $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t)$. Ограничиваясь линейными членами рядов, получим:

$$\varphi(\boldsymbol{r}, t) \approx \varphi_m(r, \tau) + \varphi_d(r, \tau) + \varphi_{rad}(r, \tau), \tag{9.35}$$

где $\tau = t - \frac{r}{c}$, кулоновский потенциал полного заряда $e(\tau) = 0$ излучающей области

$$\varphi_m(\boldsymbol{r}, \tau) = \frac{1}{r}\int_V \rho(\boldsymbol{r}', \tau) dV' = \frac{e(\tau)}{r} = 0; \tag{9.36}$$

потенциал полного электрического диполя $\boldsymbol{d}(\tau) \neq 0$

$$\varphi_d(\boldsymbol{r}, \tau) = \frac{1}{r^2}\int_V (\boldsymbol{r}' \cdot \boldsymbol{n})\rho(\boldsymbol{r}', \tau) dV' = \frac{(\boldsymbol{d}(\tau) \cdot \boldsymbol{n})}{r^2}, \tag{9.37}$$

$\boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{r}}{r}$ – единичный вектор в направлении радиус-вектора $\boldsymbol{r}$; потенциал излучения

$$\varphi_{rad}(\boldsymbol{r}, \tau) = \frac{1}{r}\int_V \frac{(\boldsymbol{r}' \cdot \boldsymbol{n})}{c}\frac{\partial \rho(\boldsymbol{r}', \tau)}{\partial t} dV' = \frac{(\dot{\boldsymbol{d}}(\tau) \cdot \boldsymbol{n})}{c\, r}. \tag{9.38}$$

Для векторного потенциала первый неисчезающий член ряда равен

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{c}\int_V \frac{\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}', t - R/c)}{R} dV' \approx \frac{1}{c\, r}\int_V \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}', \tau) dV' = \frac{\dot{\boldsymbol{d}}(\tau)}{c\, r} = \boldsymbol{A}_{rad}(\boldsymbol{r}, \tau). \tag{9.39}$$

Скалярный и векторный потенциалы излучения в этом случае связаны соотношением

$$\varphi_{rad}(\boldsymbol{r}, t) = (\boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{A}_{rad}(\boldsymbol{r}, \tau)). \tag{9.40}$$

Подставив выражения (9.35) и (9.39) в формулы (9.33) и (9.34), найдём выражения для электрического и магнитного полей:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\frac{[[\ddot{\boldsymbol{d}}\times\boldsymbol{n}]\times\boldsymbol{n}]}{c^2 r}+\frac{3\boldsymbol{n}(\dot{\boldsymbol{d}}\cdot\boldsymbol{n})-\dot{\boldsymbol{d}}}{c\,r^2}+\frac{3\boldsymbol{n}(\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{n})-\boldsymbol{d}}{r^3}, \tag{9.41}$$

$$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)=\frac{[\ddot{\boldsymbol{d}}\times\boldsymbol{n}]}{c^2 r}+\frac{[\dot{\boldsymbol{d}}\times\boldsymbol{n}]}{c\,r^2}. \tag{9.42}$$

Первые слагаемые в формулах (9.41) и (9.42) убывают с увеличением расстояния от излучающей области по закону r^{-1}, поэтому их называют дальним полем. Остальные слагаемые в равенствах (9.41) и (9.42), которые убывают с расстоянием быстрее, чем r^{-1}, называют *ближним полем*. Именно наличие *ближнего поля* лежит в основе высокого разрешения микроскопа, причём в статистическом случае, когда $\dot{\boldsymbol{d}} = 0$, работа микроскопа обеспечивается быстро убывающим по закону r^{-3} переменным электрическим полем диполей. Дальнее поле представляет собой свет, выходящий из кантилевера [265]. Таким образом, применение микроскопа *ближнего поля*, а также туннельно-зондовых микроскопов [266] для исследования наноуровня позволит выявить новые структурные и масштабные особенности макроэффектов. Кроме того, туннельно-зондовые нанотехнологии позволят формировать поверхностные рельефы контактным и бесконтактным способами, что должно существенно изменить механические и другие характеристики современных материалов.

Контрольные вопросы

1. Что исследует «*квантовое материаловедение*»?
2. Какие явления определяют *хрупкость материалов*?
3. Какие *феномены* порождает процесс *диффузии*?
4. Какое *взаимное влияние* оказывают друг на друга *диффузия и упругость*?
5. Какими *моделями* описывают *пластичность* материала?
6. Чем отличаются *краевая* и *винтовая дислокации*?
7. Какие *масштабные уровни* выделяют при исследовании материалов?
8. Что собой представляют *фазоны*?
9. Как объясняют *терминацию*?
10. Какими *приборами фиксируют процессы на наноуровне*?

Список использованных источников

1. Новые материалы. / Под ред. Ю.С. Карабасова // Научн. изд. – М.: МИСИС. – 2002 – 736 с.

2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы /А.И. Гусев, А.А. Ремпель // Научн. изд. – М.: Физматлит. – 2001. – 224 с.

3. Жиляев А.П. Сверхпластичность и границы зёрен в ультрамелкозернистых материалах /А.П. Жиляев, А.И. Пшеничнюк // Научн. изд. – М.: Физматлит. – 2008. – 320 с.

4. Горынин И.В. Создание конструкционных и функциональных матери-алов. / И.В. Горынин // Инновации. – 2008. – № 6. – С. 34-43.

5. Азаренков Н.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов / Н.А. Азаренков, А.А. Верёвкин, Г.П. Ковтун // Учебн. изд. – Харьков: Изд-во ХНУ. – 2009. – 69 с.

6. Рагуля А.В. Консолидированные наноструктурные материалы / А.В. Рагуля, В.В. Скороход // Научн. изд. – К.: Наукова думка. – 2007. – 374 с.

7. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев // Научн. изд. – М.: Физматлит. – 2005. – 416 с.

8. Андриевский Р.А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Ч.1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т.88, № 1. – С. 50-73.

9. Скороход В.В. Наноструктурная керамика и нанокомпозиты: достижения и перспективы / В.В. Скороход, А.В. Рагуля // Прогресивні матеріали і технології. – 2003. – Т.2, № 1. – С. 7-34.

10. Zhang S. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review / S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du // Surf. Coat. Tech. – 2003. – V.167. – P. 113-119.

11. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрытия, нанотехнологии / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк и др. // Учебн. изд. – Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина. – 2009. – 209 с.

12. Лякишев Н.П. Наноматериалы конструкционного назначения / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов // Российские нанотехнологии. – 2006. – № 1-2. – С. 71-81.

13. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов /И.П. Суздалев //Научн. изд. – М.: КомКнига. – 2006. – 592 с.

14. Константинова Т.Е. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония. От новации к инновации / Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А. Глазунова //Наука та інновації.– 2005.– Т.1, № 3. – С. 76-87.

15. Ковальчук М.В. Органические наноматериалы, наноструктуры и нанодиагностика / М.В. Ковальчук // Вестник Российской академии наук. – 2003. – Т.73, № 5. – С. 405-414.

16. Чекман И.С. Нанотехнологии и наноматериалы: применение в стоматологии и челюстно-лицевой хирургии / И.С. Чекман, В.А. Маланчук, М.А. Гордейчук // http://www.umj.com.ua / Укр. мед. часопис. – 2009. – № 6 (74). – С. 95-97.

17. Бейгельзимер Я.Е. Основы технологии получения пластин для травматологии и ортопедии методом винтовой экструзии с последующей прокаткой / Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, А.В. Решетов // Металл и литье Украины. – 2005. – № 11-12. – С. 57-59.

18. http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article449.

19. Андриевский Р.А. Прочность наноструктур / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 4. – С. 337-358.

20. Герцрикен С.Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С.Д. Герцрикен, И.Я. Дехтяр // Научн. изд. – М.: Изд. физ.-мат. лит-ры. – 1960. – 564 с.

21. Бейгельзимер Я.Е. Винтовая экструзия – процесс накопления деформации / Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков // Научн. изд. – Донецк: Фирма ТЕАН. – 2003. – 87 с.

22. Beygelzimer Y. Grain refinement versus voids accumulation during severe plastic deformations of polycrystals: mathematical simulation / Y. Beygel-

zimer // Mechanics of Materials. – 2005. – № 37. – P. 753-767.

23. Beygelzimer Y. Hardening Viscous Failure and Strain Localization during Severe Plastic Deformation / Y. Beygelzimer, O. Prokof'eva, B. Efros, V. Varyukhin // Materials Science Forum Vols. 503-504. – 2006. – P. 551-556.

24. Shpak A.P. Nanostructured $\mathbf{Al_{86}Cd_6Ni_6Co_2}$ bulk alloy produced by twist extrusion of amorphous melt-spun ribbons / A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch et al. // Materials Science and Engineering A.– 2006. – № 425. – P. 172-177.

25. Beygelzimer Y. Measures of ductility for UFG materials obtained by SPD / Y. Beygelzimer, O. Prokof'eva, R. Kulagin, V. Varyukhin, S. Synkov // Materials Science Forum Vols. 633-634. – 2010. – P. 223-230.

26. Лякишев Н.П. Наноматериалы конструкционного назначения / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов // Российские нанотехнологии (обзоры).– http://www.nanorf.ru. – 2006. – Т.1, № 1-2. – С. 71-81.

27. Корягин С.И. Способы обработки материалов / С.И. Корягин, И.В. Пименов, В.К. Худяков //Учебн. изд.– Калининград: КГУ.– 2000. – 448 с.

28. Михайловский Ю.Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты / Ю.Н. Михайловский // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1989. – 103 с.

29. Скали Дж. Основы учения о коррозии и защите металлов / Дж. Скали // Научн. изд. – М.: Мир. – 1978. – 223 с.

30. Кемхадзе В.С. Коррозия и защита металлов во влажных субтропиках / В.С. Кемхадзе // Научн. изд. – М.: Наука. – 1983. – 107 с.

31. Малахов А.И. Основы металловедения и теории коррозии / А.И. Малахов, А.П. Жуков // Учебн. изд. – М.: Высшая школа. – 1978.– 192 с.

32. Сажин В.Б. Иллюстрации к началам курса "Основы материаловедения" / В.Б. Сажин // Учебн. изд. – М.: ТЕИС. – 2005. – 156с.

33. Hill E.C. Microorganisms in marine fuel: fouling and corrosion / E.C. Hill // Eng. Rev. – 1985, Dec. – P. 14-16.

34. Горынин И.В. Исследования и разработки ФГУП ЦНИИ КМ "Прометей" в области конструкционных материалов / И.В. Горынин // Российские нанотехнологии (обзоры). – http:/www.nanorf.ru. – 2007. – Т.2, № 3-4. – С. 36-57.

35. Горынин И.В. Основные аспекты создания и применения высокопрочной конструкционной стали / И.В. Горынин, В.В. Рыбин, В.А. Малышевский и др. // Вопросы материаловедения. – 1999. – № 3 (20).– С. 7-21.

36. Денисова Н.Е. Триботехническое материаловедение и триботехнология / Н.Е. Денисова, В.А. Шорин, И.Н. Гонтарь и др. // Учебн. изд. – Пенза: ПГУ. – 2006. – 247 с.

37. Исламгалиев Р.К. Влияние режимов РКУП на сверхпластичность алюминиевого сплава 1420 / Р.К. Исламгалиев, Н.Ф. Юнусова, Р.З. Валиев // Физика металлов и металловедение. – 2002. – Т.94, № 6. – С. 88-98.

38. Золотухин И.В. Новые направления физического материаловедения /И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.Е. Стогней // Учебн. изд. – Воронеж: ВГУ. – 2000. – 360 с.

39. Папырин А.Н. Новые материалы и технологии. Теория и практика упрочнения материалов в экстремальных условиях / А.Н. Папырин, Н.П. Болотина, А.А. Боль и др. // Научн. изд. – Новосибирск: Сибирская издательская фирма ВО “Наука”. – 1992. – 200 с.

40. Клинков С.В. Моделирование адгезионного взаимодействия частиц с преградой при газодинамическом напылении / С.В. Клинков, В.Ф. Косарев //Физическая мезомеханика. – 2002. – Т.5, № 3. – С. 27-35.

41. Гольдштейн М.И. Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер//Учебн. изд. – М.: Металлургия. – 1985. – 408 с.

42. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах / А.А. Ильин // Научн. изд. – М.: Наука. – 1994. – 304 с.

43. Лихачев В.А. Эффект памяти формы / В.А. Лихачев, С.Л. Кузьмин, З.П. Каменцева //Научн. изд. – Ленинград: Наука. – 1987. – 216 с.

44. Рогов В.А. Современные машиностроительные материалы и заготовки / В.А. Рогов, Г.Г. Позняк // Учебн. изд. – М.: Издательский центр “Академия”. – 2008. – 336 с.

45. Арзамасов Б.Н. Материаловедение / Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидоров, Г.Ф. Косолапов и др. // Учебн. изд.– М.: Машиностроение.– 1986.– 384 с.

46. Справочник по композиционным материалам, кн. 2 / Под ред. Дж. Любина // Научн. изд. – М.: Машиностроение. – 1988. – 584 с.

47. Физическое материаловедение. Т.2. Фазовые превращения в металлах и сплавах с особыми физическими свойствами / Под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хаазена // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1987. – С. 550-574.

48. Трыков Ю.П. Деформация слоистых композитов / Ю.П. Трыков, В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич // Научн. изд. – Волгоград: ВолГТУ. – 2001. – 242 с.

49. Veprek S. Towards the understanding of the mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites / S. Veprek, A.S. Argon //J. Vac. Sci. and Technol. – 2002. – V.20, № 2. – P. 650-664.

50. Niihara K. Nanophase and nanocomposite materials / K. Niihara, A. Nakahira, T. Sekino //Mater. Res. Soc. Symp., Ed. By S. Komareneni, J.C. Parker, G.I. Thomas. – Pittsburgh. – 2002. – V.286. – P. 650-664.

51. Шевченко С.В. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства / С.В. Шевченко, Н.Н. Стеценко // Успехи физики металлов. – 2004. – Т.5. – С. 219-255.

52. Юрков Г.Ю. Научные основы получения новых композиционных функциональных материалов на основе металлсодержащих наночастиц d-элементов и полимерных матриц (полиэтилена и политетрафторэтилена) и исследование их физических и химических свойств / Г. Ю. Юрков // Автореф. дис. ... доктора тех. наук. – Саратов: ГОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет”. – 2009. – 50 с.

53. Kuntz J.D. Nanocrystalline – matrix ceramic composites for improved fracture toughness / J.D. Kuntz, G.-D. Zhan, A.K. Mukherjee // MRS Bulletin. – 2004. – № 1. – P. 22-27.

54. Долгошей В.Б. Теплофізичні властивості наноструктурованих полімерів /В.Б. Долгошей //Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук – К.: Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України. – 2002. – 18с.

55. Ковальчук М.В. Органические наноматериалы, наноструктуры и нанодиагностика / М.В. Ковальчук // Вестник РАН. – 2003. – Т.73, № 6. – С. 405-409.

56. Serajuddin A.T.M. Solid dispersions of poorly water-soluble drugs: Early promises, subsequent problems, and recent breakthroughs / A.T.M. Serajuddin // I. Pharm. Sci. – 1999. – V.88, № 10. – P. 1058-1066.

57. Чвалун С.Н. Сравнительное изучение надмолекулярной самоорганизации полиметакрилата с массивными боковыми заместителями и его мономерного прекурсора / С.Н. Чвалун, Y. Kwon, J. Blackwell, V. Percec // Высокомолек. соединения. А. – 1996. – Т.38. – С. 1978-1990.

58. Грачева И.Е. Возмущающее электрическое воздействие с переменной частотой как новая перспектива для увеличения чувствительности и селективности в системах типа “электронный нос” / И.Е. Грачева, В.А. Мошников // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. Естественные науки. Физика. – 2009. – № 11 (79). – С. 100-107.

59. Румянцева М.Н. Нанокомпозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров / М.Н. Румянцева, В.В. Коваленко, А.М. Гаськов, Т. Панье // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2007. – T.LI, № 6. – С. 61-70.

60. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Дж. Оудиан // Научн. изд. – М.: Мир. – 1974. – 614 с.

61. Дулов А.А. Органические полупроводники. Полимеры с сопряжёнными связями / А.А. Дулов, А.А. Слинкин // Научн. изд. – М.: Наука. – 1970. – 127 с.

62. Крикоров В.С. Электропроводящие полимерные материалы / В.С. Крикоров, Л.А. Колмакова // Научн. изд. – М.: Энергоатомиздат. – 1984. – 174 с.

63. Терехов С.В. Введение в синергетику / С.В. Терехов // Учебн. изд. – Донецк: “Цифровая типография”. – 2009. – 187 с.

64. Терехов С.В. Фракталы и физика подобия / С.В. Терехов // Учебн. изд. – Донецк: “Цифровая типография”. – 2011. – 255 с.

65. Wang Y. Modification of high temperature and high performance polymers by ion implantation / Y. Wang, S.S. Mohite, L.B. Bridwell et al. // J. Mater. Res. – 1993. – V.8, № 2. – P. 338-402.

66. Оджаев В.Б. Ионная имплантация полимеров / В.Б. Оджаев, И.П.

Козлов, В.Н. Попок, Д.В. Свиридов // Научн. изд. – Минск: Белгосуниверситет. – 1998. – 197 с.

67. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс // Научн. изд. – М.: Техносфера. – 2005. – 336 с.

68. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1987. – 328 с.

69. Гундеров Д.В. Некоторые закономерности аморфизации и нанокристаллизации при интенсивной пластической деформации кристаллических и аморфных сплавов / Д.В. Гундеров // Электронный научный журнал "Исследовано в России". – http:/zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/151/pdf. – 2006. – С. 1404-1412.

70. Прокошкин С.В. Эволюция структуры при интенсивной пластической деформации сплавов с памятью формы на основе **Ti-Ni** / С.В. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, С.В. Добаткин и др. // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т.97, № 6. – С. 84-90.

71. Терехов С.В. Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем / С.В. Терехов // Научн. изд. – Донецк: "Вебер" (Донецкое отделение). – 2007. – 306 с.

72. Алехин В.П. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов / В.П. Алехин, В.А. Хоник // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1992. – 286 с.

73. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е. Любарского // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1987. – 375 с.

74. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама / А.Т. Васько // Научн. изд. – Киев: Наукова думка. – 1977. – 147 с.

75. Попов А.И. Физика и технология неупорядоченных полупроводников / А.И. Попов // Научн. изд. – М.:Изд. дом МЭИ. – 2008. – 272 с.

76. Аморфные полупроводники и приборы на их основе /Под ред. Й. Хамакавы // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1986. – С. 81-158.

77. Кучук А.В. Термическая стабильность аморфных тонких **Ta-Si-N**-плёнок в системе металлизации **Au/GaN** / А.В. Кучук, В.П. Кладько, В.Ф. Мачулин, A. Piotrowska // Журнал технической физики. – 2006. – Т.76, № 10. – С. 132-135.

78. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер // Научн. изд. – М.: Химия. – 1968. – 536 с.

79. Ямпольский Ю.П. Аморфные перфторированные мембранные материалы: структура, свойства и применение /Ю.П. Ямпольский // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т.LII, № 3. – С. 123-130.

80. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем /Дж. Займан // Научн. изд. – М.: Мир. – 1982. – 592 с.

81. Палатник Л.С. Поры в пленках / Л.С. Палатник, П.Г. Черемской, М.Я. Фукс // Научн. изд. – М.: Энергоиздат. – 1982. – 216 с.

82. http://www.nanoedu.ulsu.ru/w/index.php.

83. Черемской П.Г. Поры в твердом теле / П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехин // Научн. изд. – М.: Энергоиздат. – 1990. – 376 с.

84. Шпак А.П. Кластерные и наноструктурные материалы / А.П. Шпак, П.Г. Черемской, Ю.А. Куницкий, О.В. Соболь // Научн. изд. – Т.3. – Киев: ВД “Академпериодика”. – 2005. – 516 с.

85. Денисова Н.Е. Трибологическое материаловедение и трибология / Н.Е. Денисова, В.А. Шорин, И.Н. Гонтарь и др. // Научн. изд. – Пенза: ПГУ. – 2006. – 238 с.

86. http://www.penosytal.ru.

87. http://www.inep-acad.ru/page_pid_453.aspx.

88. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич // Научн. изд. – М.: Наука. – 1972. – 320 с.

89. Sokolov S. Preparation and characterization of macroporous alpha-alumina / S. Sokolov, D. Bell, A. Stein // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – V.86, № 9. – P. 1481-1486.

90. Анищик В.М. Наноматериалы и нанотехнологии / В.М. Анищик, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок и др. // Научн. изд. – Минск: Изд. центр БГУ. – 2008. – 375 с.

91. Зимин С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами / С.П. Зимин // Соровский образовательный журнал. – 2004. – Т.8, № 1. –

С. 101-107.

92. Шмырева А.Н. Фотоэлектрические свойства нанопористого кремния и оптоэлектронные сенсоры на его основе / А.Н. Шмырева, Н.Н. Мельниченко // Электроника и связь. – 2010. – № 1. – С. 17-24.

93. Luchenko A.I. Complex studies of properties of nanostructured silicon / A.I. Luchenko, M.M. Melnichenko, K.V. Svezhentsova, O.M. Shmyryeva // Proc. of SPIE. – 2006. – V.6327, № 16. – P. 1-11.

94. Шмырева А.Н. Сенсорные системы с применением нанопористого кремния / А.Н. Шмырева, Н.Н. Мельниченко // Электроника и связь. Тематический выпуск “Проблемы электроники”. – 2006. – Ч. 1. – С. 17-22.

95. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур / В. Эбелинг // Научн. изд. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований. – 2003. – 248 с.

96. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек // Научн. изд. – М.: Мир. – 1976. – 781 с.

97. Химия цеолитов и катализ на цеолитах, в 2-х т. / Под ред. Дж. Рабо // Научн. изд. – М.: Мир. – 1980. – Т.1. – 506 с.; Т.2. – 422 с.

98. Миначев Х.М. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасила / Х.М. Миначев, Д.А. Кондратьев // Успехи химии. – 1983. – Т.52, № 12. – С. 1921-1973.

99. Нефедов Б.К. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти / Б.К. Нефедов, Е.Д. Радченко, Р.Р. Алиев // Научн. изд. – М.: Химия. – 1992. – 265 с.

100. Шпак А.П. Кластерные и наноструктурные материалы, т.1 / А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский // Научн. изд. – Киев: “Академпериодика”. – 2001. – 588 с.

101. Григорчак І.І. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій / І.І. Григорчак // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2000. – № 1. – С. 170-189.

102. Остафійчук Б.К. Дослідження термохімічних перетворень в процесі одержання і модифікації нанопористого вуглецю / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, О.Д. Магомета та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, № 1. – С. 30-35.

103. Кузнецов В.П. Двойнослойные конденсаторы (ионисторы) на основе нанопористых углеродных материалов – перспективные накопители электроэнергии / В.П. Кузнецов, М.Е. Компан, А.Е. Кравчик // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 2(46). – С. 106-109.

104. Фенелонов В.Б. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов // Научн. изд. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН. – 1995. – 518 с.

105. Золотухин И.В. Новые направления физического материаловедения / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней // Учебн. изд. – Воронеж: ВГУ. – 2000. – 360 с.

106. Мищенко С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев //Научн. изд. – М.: Машиностроение. – 2008. – 320 с.

107. Планкина С.М. Углеродные нанотрубки. Описание лабораторной работы по курсу “Материалы и методы нанотехнологии” / С.М. Планкина // Учебн. изд. – Н. Новгород: НГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2006. – 12 с.

108. Старков В.В. Нановолокнистый углерод в градиентно-пористой структуре кремния / В.В. Старков, А.Н. Редькин, С.В. Дубонос // Письма в журнал технической физики. – 2006. – Т.32, № 2. – С. 66-71.

109. Merkel T. Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly (1-trimetil-sityl-1-propyne) / T. Merkel, H. Zhenjie, I. Pinau et al. // Macromolecules. – 2003. – V.36, № 18. – P. 6844-6855.

110. Бондаренко В.Б. Эмиссионные характеристики порошков из нанопористого углерода / В.Б. Бондаренко, П.Г. Габдуллин, Н.М. Гнучев и др. // Журнал технической физики. – 2004. – Т.74, № 10. – С. 113-116.

111. Федосюк В.М. Магнитные свойства кластеров никеля в нанопористом углероде / В.М. Федосюк, А.М. Данишевский, Д.А. Курдюков и др. // Физика твердого тела. – 2003. – Т.45, № 9. – С. 1667-1670.

112. Головань Л.А. Двулучепреломление формы и генерация оптических гармоник в наноструктурах пористых полупроводников / Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, А.М. Желтиков // Российские нанотехнологии. Обзоры. – 2006. – № 1-2. – С. 111-120.

113. Головань Л.А. Оптические свойства нанокомпозитов на основе по-

ристых систем / Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко // Успехи физических наук. – 2007. – Т.177, № 6. – С. 619-638.

114. Косторнов А.Г. Материаловедение дисперсных и пористых металлов и сплавов / А.Г. Косторнов //Научн. изд. – Киев: Наукова думка. – 2003. – Т.2. – 550 с.

115. Скороход В.В. Теория физических свойств пористых и композиционных материалов и принципы управления их микроструктурой в технологических процессах / В.В. Скороход // Порошковая металлургия. – 1995. – № 1/2. – С. 53-71.

116. Зимон А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон // Учебн. изд. – М.: Агар. – 2003. – 320 с.

117. http://www.sbio.info/page.php?id=15.

118. http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2502.html.

119. http://biology-of-cell.narod.ru/cytoplasm13.html.

120. Зоркий П.М. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы / П.М. Зоркий, И.Е. Лубнина // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. – 1999. – Т.40, № 5. – С. 300-307.

121. Беленький М.А. Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов // Справ. изд. – М.: Металлургия. – 1985. – 288 с.

122. Данилов Б.С. Получение тонкопленочных элементов микросхем / Б.С. Данилов // Научн. изд. – М.: Машиностроение.– 1986. – 235с.

123. Штанский Д.В. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 6. – С. 1122-1129.

124. http://www.csm-instruments.com/

125. http://www.mtu-net.ru/nanoscan/

126. Петржик М.И. Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей / М.И. Петржик, Д.В. Штанский, Е.А. Левашов // В кн.: X Международная научно-техническая конференция “Высокие технологии в промышленности России”. – 2004. – С. 311-318.

127. Чапланова Ж.Д. Формирование тонкоплёночных покрытий из активной газовой фазы циклических полиолефинов / Ж.Д. Чапланова, М.А. Ярмоленко, Ю.К. Михайловский и др. // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2008. – Т.13, № 3. – С. 61-66.

128. Антонец И.В. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких плёнок различных металлов / И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, Е.А. Голубев // Журнал технической физики. – 2004. – Т.74, № 3. – С. 24-27.

129. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. – 2000. – V.48. – P. 1-29.

130. Андриевский Р.А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Ч.2. Механические и физические свойства / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т.89, № 1. – С. 91-112.

131. Фирстов С.А. Особенности деформации и разрушения микро- и нанокристаллических материалов / С.А. Фирстов // В кн.: “Прогресивні матеріали і технології”. – 2003. –Т.2. – С. 610-629.

132. Решетняк Е.Н. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий / Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2008. – № 2. – С. 119-130.

133. Voevodin A.A. Supertough wearresistant coatings with ‘chameleon’ surface adaptation / A.A. Voevodin, J.S. Zabinski // Thin Solid Films. – 2000. – V.370. – P. 223-231.

134. Voevodin A.A. Nanocomposite tribological coatings with “chameleon” surface adaptation / A.A. Voevodin, T.A. Fitz, J.J. Hu, J.S. Zabinski // J. Vac. Sci. Technol. – 2002. – V.A20 (4). – P. 1434-1444.

135. Погребняк А.Д. Структура и свойства твёрдых и сверхтвёрдых нанокомпозитных покрытий / А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 1. – С. 35-64.

136. Степухович А.Д. Лекции по статистической физике / А.Д. Степухович, В.А. Улицкий // Учебн. изд. – М.: Высшая школа. – 1978. – 149 с.

137. Лифшиц Е.М. Физическая кинетика (Серия: “Теоретическая физика”, Т.Х) / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // Учебн. изд. – М.: Наука. – 1979. – 528 с.

138. де Донде Т. Термодинамическая теория сродства (книга принципов) / Т. де Донде, П. ван Риссельберг // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1984. – 134 с.

139. Эмануель Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануель, Д. Г. Кнорре // Учебн. изд. – М.: Высшая школа. – 1984. – 463 с.

140. Глазов В.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В.М. Глазов, Л.М. Павлова // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1981. – 336 с.

141. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин // Научн. изд. – М.: Мир. – 1979. – 512 с.

142. Onsager L. Resiprocal relations in irreversible processes / L. Onsager // Phys. Rev. – 1931. – I – № 37. – P. 405-426; II – № 38. – P. 2265-2279.

143. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика / И. Дьярмати // Научн. изд. – М.: Мир. – 1974. – 304 с.

144. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения, Ч.2 / А. Вест // Научн. изд. – М.: Мир. – 1988. – 336 с.

145. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания /А.М. Жаботинский // Научн. изд. – М.: Наука. – 1974. – 178 с.

146. Жаботинский А.М. Колебания и бегущие волны в химических системах / А.М. Жаботинский, Х. Отмер, Р. Филд и др. // Научн. изд. – М.: Мир. – 1988. – 720 с.

147. Харченко Д.О. Процессы упорядочения сложных систем /Д.О. Харченко, В.О. Харченко, А.В. Дворниченко //Научн. изд. – Киев: Наукова думка. – 2011. – 264 с.

148. фон Нейман И. Математические основы квантовой механики / И. фон Нейман // Научн. изд. – М.: Наука. – 1964. – 368 с.

149. Вольтерра В. Теория функционалов, интегральных и интегро-дифференциальных уравнений / В. Вольтерра // Научн. изд. – М.: Наука. – 1982. – 304 с.

150. Захаров А.Ю. Функциональные методы в классической статисти-

ческой физике / А.Ю. Захаров // Учебн. изд. – Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого. – 2006. – 53 с.

151. Дубков А.А. Современные методы статистического анализа процессов переноса в биологических системах / А.А. Дубков // Учебн. изд. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2007. – 92 с.

152. Ландау Л.Д. Статистическая физика, Ч.1 (Серия: “Теоретическая физика”, Т.V) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Учебн. изд. – М.: Наука. – 1976. – 684 с.

153. Учайкин В.В. Метод дробных производных / В.В. Учайкин // Научн. изд. – Ульяновск: “Артишок”. – 2008. – 512 с.

154. Олемской А.И. Теория пространственно-временной эволюции неравновесной термодинамической системы / А.И. Олемской, И.В. Коплык // Успехи физических наук. – 1995. – Т.165, № 10. – С. 1105-1144.

155. Кубо Р. Термодинамика / Р. Кубо //Научн. изд. – М.: Мир. – 1970. – 304 с.

156. Хорстхемке В. Индуцированные шумом переходы / В. Хорстхемке, Р. Лефевр // Научн. изд. – М.: Мир. – 1987. – 400 с.

157. Мирзоев Ф.Х. Кинетика нуклеации кластеров и формирование наноструктур в конденсированных системах / Ф.Х. Мирзоев / В сб. трудов ИПЛИТ РАН: “Современные лазерно-информационные и лазерные технологии” // Научн. изд. – М.: Интерконтакт Наука. – 2005. – С. 62-77.

158. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов / И. Пригожин // Научн. изд. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”. – 2001. – 160 с.

159. Turing A.M. The chemical basis of morphogenesis / A.M. Turing // Phil. Trans Roy. Soc., Ser. B – 1952. – V.237. – P. 37-72.

160. Хакен Г. Синергетика / Г. Хакен // Научн. изд. – М.: Мир. – 1980. – 404 с.

161. Лаврова А.И. Брюсселятор – абстрактная химическая реакция? / А.И. Лаврова, Е.Б. Постников, Ю.М. Романовский // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 12. – С. 1327-1332.

162. Кузнецов А.П. Нелинейные колебания / А.П. Кузнецов, С.П. Кузнецов, Н.М. Рыскин // Учебн. изд. – М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры. – 2002.

– 292 с.

163. Погосов В.В. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы / В.В. Погосов // Учебное изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2006. – 328 с.

164. Демиховский В.Я. Физика квантовых низкоразмерных структур / В.Я. Демиховский, Г.А. Вугальтер // Научн. изд. – М.: Логос. – 2000. – 248 с.

165. Журавлёв Л.Г. Физические методы исследования металлов и сплавов /Л.Г. Журавлёв, В.И. Филатов // Учебн. изд. – Челябинск: ЮУрГУ. – 2004. – 157 с.

166. Пул Ч. Справочное руководство по физике. Фундаментальные концепции, основные уравнения и формулы / Ч. Пул // Справ. изд. – М.: Мир. – 2010. – 461 с.

167. Коткин Г.Л. Лекции по статистической физике / Г.Л. Коткин // Учебн. изд. – Новосибирск: НГУ. – 1996. – 171 с.

168. Борисенко В.Е. Наноэлектроника. Ч.1. Основы наноэлектроники / В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева, Е.А. Уткина //Учебн. изд. – Минск: БГУИР. – 2001. – 48 с.

169. Ландау Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория (Серия: “Теоретическая физика”, Т.III) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Учебн. изд. – М.: Наука – 1974. – 572 с.

170. Hartman T.E. Tunneling of a wave packet / T.E. Hartman // J. Appl. Phys. – 1962. – V.33. – P. 3427-3433.

171. Шварцбург А.Б. Туннелирование электромагнитных волн – парадоксы и перспективы / А.Б. Шварцбург // Успехи физических наук. – 2007. – Т.177, № 1. – С. 43-58.

172. Hauge E.H. Tunneling times: a critical review / E.H. Hauge, J.A. Støvneng // Rev. Mod. Phys. – 1989. – V.61, № 4. – P. 917-936.

173. Muga J.G. Arrival time in quantum mechanics / J.G. Muga, C.R. Leavens // Phys. Rep. – 2000. – V.338, № 4. – P. 353-438.

174. Winful H.G. Nature of “superluminal” barrier tunneling / H.G. Winful // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V.90, № 2. – P. 023901(4).

175. Румянцев В.В. Распространение света в квазидвумерной сверхре-

шётке **Si/SiO$_2$** с переменной толщиной полос / В.В. Румянцев, С.А. Федоров // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т.106, № 4. – С. 700-705.

176. Rumyantsev V. Light-matter coupling in imperfect quasi-two-dimensional **Si/SiO$_2$** photonic crystal / V. Rumyantsev, S. Fedorov, E. Shtaerman // Superlattices and Microstructures. – 2010. – V.47. – P. 29-33.

177. Rumyantsev V.V. Optical rotation of linearly polarized light propagating through a nonideal ***1D***-superlattice / V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov // Materials Science and Applications. – 2010. – № 1. – P. 32-35.

178. Курин В.В. Резонансное рассеяние света на наноструктурированных металлических и ферромагнитных плёнках / В.В. Курин // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 9. – С. 1012-1018.

179. Дубровский В.Г. Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур / В.Г. Дубровский // Учебн. изд. – Санкт-Петербург: Фундаментальная и прикладная наука – 2006. – 347 с.

180. Ландау Л.Д. Теория поля (Серия: “Теоретическая физика”, Т.II) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Учебн. изд. – М.: Наука – 1988. – 512 с.

181. Yeh P. Optical waves in layered media / P. Yeh // Научн. изд. – New York: Wiley. – 1988. – 568 p.

182. Севастьянов Л.А. Алгоритмы вычислительного эксперимента для проектирования оптических наноструктур / Л.А. Севастьянов, К.П. Ловецкий, Е.Б. Ланеев, О.Н. Бикеев // Учебн. изд. – М.: РУДН. – 2008. – 161 с.

183. Преображенский А.А. Магнитные материалы и элементы /А.А. Преображенский, Е.Г. Бишард // Учебн. изд. – М.: Высшая школа. – 1986. – 352 с.

184. Филиппов Б.Н. Динамические эффекты в ферромагнетиках / Б.Н. Филиппов, А.П. Танкеев //Учебн. изд. – М.: Наука. – 1987. – 216 с.

185. Учайкин В.В. Метод дробных производных / В.В. Учайкин // Научн. изд. – Ульяновск: “Артишок”. – 2008. – 512 с.

186. Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский // Научн. изд. – М.: Наука. – 1971. – 1032 с.

187. Wernsdorfer W. Classical and quantum reversal magnetization studied in nanometer-sized and clusters / W. Wernsdorfer //Adv. Chem. Phys. – 2001.

– V.118. – P. 99-190.

188. Лютый Т.В. Магнитная релаксация в двумерных ансамблях ферромагнитных наночастиц / Т.В. Лютый // Дисс. ... канд. физ.-мат. наук – Сумы: СумГУ. – 2004. – 143 с.

189. Дорфман Я.Г. Беседы о магнетизме / Я.Г. Дорфман // Научн. изд. – М.-Л.: Изд-во АН СССР. – 1950. – 78 с.

190. Pankhurst Q.A. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson //J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – V.36. – P. R167-R181.

191. Tartaj P. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine / P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – V.36. – P. R182-R197.

192. Berry C.C. Functionalisation of magnetic nanoparticles for application in biomedicine / C.C. Berry, A.S.G. Curtis // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – V.36. – P. R198-R206.

193. Moser A. Magnetic recording: advancing into the future / A. Moser, K. Takano, D.T. Margulies et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – V.35. – P. R157-R167.

194. Rettner C.T. Magnetic characterization and recording properties of patterned $\mathbf{Co_{70}Cr_{18}Pt_{12}}$ perpendicular media /C.T. Rettner, S. Anders, T. Thomson et al. //IEEE Trans. Magn. – 2002. – V.38, № 4. – P. 1725-1730.

195. Liu F. Perpendicular recording heads for extremely high-density recording / F. Liu, K. Stoev, P. Luo et al. // IEEE Trans. Magn. – 2002. – V.38, № 4. – P. 1942-1948.

196. Cowburn R.P. Controlling magnetic ordering in coupled nanomagnet arrays / R.P. Cowburn, A.O. Adeyeye, M.E. Welland // New Journal of Physics. – 1999. – V.1. – P. 16.1-16.9.

197. Haginoya C. Magnetic nanoparticle array with perpendicular crystal magnetic anisotropy / C. Haginoya, S. Heike, M. Ishibashi et al. //J. Appl. Phys. – 1999. – V.85, № 12. – P. 8327-8331.

198. Кравчук В.П. Тонкий ферромагнитный нанодиск в поперечном магнитном поле / В.П. Кравчук, Д.Д. Шека // Физика твердого тела. – 2007. – Т.49, № 10. – С. 1834-1841.

199. Ландау Л.Д. К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // В кн.: Ландау Л.Д. Собрание трудов, т. I. – М.: Наука. – 1969. – С. 128-143.

200. Brown W.F. Thermal fluctuations of a single-domain particle / W.F. Brown // Phys. Rev. – 1963. – V.130, № 5. – P. 1677-1686.

201. Ахиезер А.И. Спиновые волны / А.И. Ахиезер, В.Г. Барьяхтар, С.В. Пелетминский // Научн. изд. – М.: Наука. – 1967. – 368 с.

202. Барьяхтар В.Г. Теория релаксации динамических солитонов в ферромагнетиках / В.Г. Барьяхтар // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т.42, № 2. – С. 49-51.

203. Барьяхтар В.Г. Цилиндрические магнитные домены и их решётки / В.Г. Барьяхтар, Ю.И. Горобец // Научн. изд. – Киев: Наукова думка. – 1988. – 168 с.

204. Lyubchanskii I.L. Magnetic photonic crystals / I.L. Lyubchanskii, N.N. Dadoenkova, M.I. Lyubchanskii et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – V.36. – P. R277-R287.

205. Катанин А.А. Магнитный порядок и спиновые флуктуации в низкоразмерных системах / А.А. Катанин, В.Ю. Ирхин // Успехи физических наук. – 2007. – Т.177, № 6. – С. 639-662.

206. Семенцов Д.И. Нелинейная регулярная и стохастическая динамика намагниченности в тонкопленочных структурах / Д.И. Семенцов, А.М. Шутый // Успехи физических наук. – 2007. – Т.177, № 8. – С. 831-857.

207. Звездин А.К. Обобщенное уравнение Ландау-Лифшица и процессы переноса спинового момента в магнитных наноструктурах / А.К. Звездин, К.А. Звездин, А.В. Хвальковский // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, № 4. – С. 436-442.

208. Гуляев Ю.В. Спинтроника: обменное переключение ферромагнитных металлических переходов при малой плотности тока. / Ю.В. Гуляев, П.Е. Зильберман, А.И. Панас, Э.М. Эпштейн // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 4. – С. 359-368.

209. Копаев Ю.В. Тороидные упорядочения в кристаллах / Ю.В. Копаев //Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 11. – С. 1175-1190.

210. Кузнецов А.П. Нелинейные колебания / А.П. Кузнецов, С.П. Кузнецов, Н.М. Рыскин // Учебн. изд. – М.: Издательство физико-математической литературы. – 2002. – 292 с.
211. Барбашин Е.А. Введение в теорию устойчивости / Е.А. Барбашин // Учебн. изд. – М.: Наука. – 1967. – 225 с.
212. Кляцкин В.И. Статистическая топография и ляпуновские экспоненты в динамических стохастических системах / В.И. Кляцкин // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, № 4. – С. 419-431.
213. Мержанов А.Г. Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике / А.Г. Мержанов, Э.Н. Руманов // Успехи физических наук. – 1987. – Т.151, № 4. – С. 553-593.
214. Haasen P. Die plastische verformung von iridium-einkristallen / P. Haasen, H. Hieber, B.L. Mordike // Zs. Metallkunde. – 1965. – V.56. – P. 832-841.
215. Gomostyrev Yu.N. Peculiarities of defect structure and mechanical properties of iridium: Results of *ab initio* electronic structure calculations / Yu.N. Gomostyrev, M.I. Katsnelson, N.I. Medvedeva et al. // Phys. Rev. B. – 2000. – V.62. – P. 7802-7810.
216. Kontsevoi O.Yu. Real-space first-principles electronic structure of edge dislocations: **NiAl** / O.Yu. Kontsevoi, O.N. Mryasov, Yu.N. Gomostyrev et al. // Phil. Mag. Lett. – 1998. – V.78, № 5. – P. 427-433.
217. Kontsevoi O.Yu. Electronic mechanism of impurity-dislocation interactions in intermetallics: **NiAl** / O.Yu. Kontsevoi, Yu.N. Gomostyrev, A.J. Freeman et al. // Phil. Mag. Lett. – 2001. – V.81, № 5. – P. 455-463.
218. Хакен Г. Тайны природы. Синергетика: учение о взаимодействии / Г. Хакен // Научн. изд. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований. – 2003. – 320 с.
219. Безсонюк С.А. Компьютерное моделирование самоорганизации фрактальных кластерных нанодендритов / С.А. Безсонюк, Я.В. Лерх, Т.М. Жуковская // Ползуновский вестник. – 2005. – № 4-1. – С. 143-151.
220. Усыченко В.Г. Самоорганизация электронов в электронных приборах в свете принципов механики и термодинамики / В.Г. Усыченко // Журнал технической физики. – 2006. – Т.76, № 4. – С. 17-25.

221. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт //Научн. изд.– М.: Институт компьютерных исследований.– 2002.– 656 с.
222. Федер Е. Фракталы / Е. Федер // Научн. изд. – М.: Мир. – 1991. – 248 с.
223. Шредер М. Фракталы, хаос, степенные законы. Миниатюры из бесконечного рая / М. Шредер // Научн. изд. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”. – 2001. – 528 с.
224. Кроновер Р. Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории / Р.Кроновер // Научн. изд. – М.: Постмаркет. – 2000. – 352 с.
225. Barnsley M.F. Superfractals / M.F. Barnsley – Cambridge: Cambridge University Press. – 2006. – 464 p.
226. Встовский Г.В. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж. Бунин // Научн. изд. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”. – 2001. – 116 с.
227. Божокин С.В. Фракталы и мультифракталы / С.В. Божокин, Д.А. Паршин // Учебн. изд. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”. – 2001. – 128 с.
228. Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1986. – Т.149, № 2. – С. 177-219.
229. Зосимов В.В. Фракталы в волновых процессах / В.В. Зосимов, Л.М. Лямшев // Успехи физических наук. – 1995. – Т.165, № 4. – С. 361-402.
230. Гегузин Я.Е. Восходящая диффузия и диффузионное последействие / Я.Е. Гегузин // Успехи физических наук. – 1986. – Т.149, № 1. – С. 149-159.
231. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин // Научн. изд. – М.: Наука. – 1979. – 343 с.
232. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений / Б.Я. Любов // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1969. – 263 с.
233. Боровский И.Б. Процессы взаимной диффузии в сплавах / И.Б. Боровский, К.П. Гуров, И.Д. Марчукова, Ю.Э. Угасте // Научн. изд. – М.: Наука. – 1973. – 359 с.
234. Назаров А.В. Нескомпенсированный поток вакансий и эффект Кир-

кендалла / А.В. Назаров // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т.35, № 3. – С. 645-647.

235. Лепинских Б.М. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа / Б.М. Лепинских, А.В. Кайбичев, Ю.А. Савельев // Научн. изд. – М.: Наука. – 1974. – 192 с.

236. Бокштейн Б.С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1974. – 280 с.

237. Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу // Научн. изд. – М.: Мир. – 1975. – 684 с.

238. Ворошнин Л.Г. Диффузионный массоперенос в многокомпонентных системах / Л.Г. Ворошнин, Б.М. Хусид // Научн. изд. – Минск: Наука и техника. – 1979. – 256 с.

239. Гуров К.П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте // Научн. изд. – М.: Наука. – 1981. – 350 с.

240. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения / В.С. Еремеев // Научн. изд. – М.: Энергоатомиздат. – 1984. – 184 с.

241. Криштал М.А. Многокомпонентная диффузия в металлах / М.А. Криштал, А.И. Волков // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1985. – 176 с.

242. Угасте Ю.Э. Процессы диффузии и фазообразование в металлических системах / Ю.Э. Угасте, Журавска В.Я. // Научн. изд. – Красноярск: КГУ. – 1985. – 111 с.

243. Анциферов В.Н. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах / В.Н. Анциферов, С.Н. Пещеренко, П.Г. Курилов // На-
учн. изд. – М.: Металлургия. – 1988. – 152 с.

244. Бакунин О.Г. Загадки диффузии и лабиринты судьбы / О.Г. Бакунин // Успехи физических наук. – 2003. – Т.173, № 3. – С. 317-321.

245. Цыганов М.А. Волны в кросс-диффузионных системах – особый класс нелинейных волн / М.А. Цыганов, В.Н. Бикташев, Дж. Бриндли и др. // Успехи физических наук. – 2007. – Т.177, № 3. – С. 275-299.

246. Кульков В.Г. Диффузионная модель внутреннего трения в нано-

кристаллическом материале /В.Г. Кульков // Журнал технической физики. – 2007. – Т.77, № 3. – С. 43-48.

247. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика / И. Дьярмати // Научн. изд. – М.: Мир. –1974. – 304 с.

248. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes / L. Onsager // Phys. Rev. –1931. – № 37. – P. 405-426; II – № 38. – P. 2265-2279.

249. Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана / К. Черчиньяни // Научн. изд. – М.: Мир. –1978. – 495 с.

250. Базаров И.П. Статистическая теория твердых и жидких кристаллов / И.П. Базаров, Э.В. Геворкян // Научн. изд. – М.: МГУ. – 1983. –261 с.

251. Константинова Т.Е. Эволюция дислокационной структуры металлических систем в условиях высоких давлений / Т.Е. Константинова // Физика и техника высоких давлений. – 2009. – Т.19, № 1. – С. 7-30.

252. Гуткин М.Ю. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько // Научн. изд. – Санкт-Петербург: Янус. – 2000. – 178 с.

253. Овидько И.А. Наномеханика квантовых точек и проволок / И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман // Научн. изд. – Санкт-Петербург: Янус. – 2004. – 165 с.

254. Наймарк О.Б. О термодинамике структурно-скейлинговых переходов при пластической деформации твёрдых тел / О.Б. Наймарк, Ю.В. Баяндин, В.А. Леонтьев, С.Л. Пермяков // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, № 5. – С. 23-29.

255. Мещеряков Ю.И. Динамическая пластичность и прочность структурно-неоднородных материалов / Ю.И. Мещеряков // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, № 6. – С. 5-21.

256. Теплякова Л.А. Формирование масштабно-структурных уровней локализации пластической деформации в металлических нанокристаллах / Л.А. Теплякова, Э.В. Козлов // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, № 6. – С. 57-66.

257. Socolar J.E.S. Phonons, phasons, and dislocations in quasicrystals / J.E. S. Socolar, T.C. Lubensky, P.J. Steinhardt // Phys. Rev. B. –1986. – V. 34, № 5. – P. 3345-3360.

258. Lubensky T.C. Symmetry, elasticity, and hydrodynamics in quasiperiodic structures / T.C. Lubensky // In book: Introduction to Quasicrystals. – Boston: Academic Press. –1988. – P. 199-280.

259. Овидько И.А. Дефекты в конденсированных средах: стеклах, кристаллах, квазикристаллах, магнетиках, сверхтекучих жидкостях / И.А. Овидько // Научн. изд. – Ленинград: Знание. – 1991. – 247 с.

260. Хирт Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте // Научн. изд. – М.: Атомиздат. – 1972. – 600 с.

261. Йошида С. Оптико-интерферометрические исследования деформации и разрушения на основе физической мезомеханики / С. Йошида // Физическая мезомеханика. – 1999. – Т.2, № 4. – С. 5-12.

262. Toyooka S. Dynamic observation of localized strain pulsation generated in the plastic deformation process by electronic speckle pattern interferometry / S. Toyooka, R. Widiastuti, Q. Zhang, H. Kato // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – V.40. – P. 873-876.

263. Панин В.Е. Поверхностные слои нагруженных твердых тел как мезоскопический структурный уровень деформации / В.Е. Панин // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т.4, № 3. – С. 5-22.

264. Тойоока С. Исследование элементарных процессов пластической деформации с помощью динамической электронной спекл-интерферометрии / С. Тойоока, В. Маджарова, К. Жанг, Супрапеди // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т.4, № 3. – С. 23-27.

265. Осадько И.С. Микроскоп ближнего поля как инструмент для исследования наночастиц / И.С. Осадько // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, № 1. – С. 83-87.

266. Неволин В.К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии / В.К. Неволин // Учебн. изд. – М.: МГИЭТ. – 1996. – 91 с.

ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Терминология

Адаптация (*adaptation*) – приспособление к изменившимся внешним условиям.

Адгезия (*adhesion*) – слипание поверхностей разнородных тел (фаз) за счёт действия поверхностных сил или других механизмов сцепления.

Аморфное состояние (*amorphous state*) – состояние конденсированного вещества, в котором присутствует ближний и отсутствует дальний порядок (трансляционная симметрия и пространственная периодичность в размещении частиц вещества), получаемое, например, высокоскоростным охлаждением жидкости.

Анизотропия свойств (*anisotropy of properties*) – изменение механических, акустических, оптических, электромагнитных и других физических свойств образца по различным направлениям.

Арматура (*accessories*, *fittings*) – наполнитель матрицы в композитном материале, обеспечивающий сопротивление нагрузкам.

Армирование (*reinforcement*) – процесс введения в полимерную, или металлическую матрицу инертного наполнителя в виде частиц, волокон или слоёв с целью изменения её механических свойств.

Бинодаль (*binodal*) – граница, разделяющая метастабильные и стабильные состояния вещества.

Вакансия (*vacancy*) – пустой узел кристаллической решётки.

Включения (*inclusions*) – нестехиометрические соединения (нитриды, оксиды, бориды и т.п.) с присутствием в них структурных вакансий.

Гистерезис (*hysteresis*) – сохранение “памяти” о приложенном внешнем напряжении после его снятия.

Деформация (*deformation*) – изменение первоначального положения атомов при воздействии внешних напряжений (если после снятия напряжений атомы возвращаются в исходные положения, то деформация называется *упругой*, в противном случае – *пластической*).

Диализ (*dialysis*) – процесс отделения определённого компонента от других составляющих жидкого раствора.

Дислокация (*dislocation*) – нарушение кристаллической решётки вещества; линия, вблизи которой наблюдается поле упругих деформаций; основной носитель пластической деформации.

Диффузия (*diffusion*) – случайные блуждания частиц в направлении градиента потенциала какого-либо поля.

Длина волны Ферми (*Fermi wave length*) – нижняя граница длин электронных волн.

Длина фазовой когерентности (*phase coherence length*) – расстояние, на котором электронная волна сохраняет свою фазу (имеет “фазовую память”).

Жидкий кристалл (*fluid crystal*) – мезофаза между твёрдым и изотропным жидким состояниями, имеет определённый порядок в расположении частиц и обладает текучестью.

Зонд (*probe*) – устройство, предназначенное для регистрации информативного сигнала в сканирующих или силовых микроскопах.

Инвар (*invar*) – сплав **36N**: сплав железа **Fe** с никелем **Ni** ($36\,\%$).

Интерфейс (*interface*) – поверхность раздела двух систем.

Интрузия (*intrusion*) – вдавленный участок на поверхности материала после деформации образца.

Квантовое материаловедение (*computational material science*) – исследование свойств различных материалов на основе первых принципов (*ab initio*) электронной теории металлов.

Кластер (*cluster*) – группа тесно связанных между собой малого числа ($10^3 ... 10^5$) атомов, молекул или ультрадисперсных частиц.

Композит (*composite*) – материал, который состоит из двух или более фаз с чёткими межфазными границами.

Конструкционные композиты (*engineering composites*) – материалы, состоящие из матрицы и армирующих элементов в виде листов, волокон или частиц; используются для создания конструкций с различными функциональными характеристиками.

Коррозия (*corrosion*) – процесс протекания физико-химико-биологических реакций, в результате которых изменяются объёмные и поверхностные характеристики изделия.

Коэффициент линейного расширения (*coefficient of linear expansion*) – изменение длины материала, происходящее при увеличении температуры на один градус ($\alpha = \frac{1}{L}\frac{\partial L}{\partial T}$, L – длина, T – температура).

Локальность (*locality*) – характерный размер области исследуемого образца, из которой с требуемой вероятностью получают определённую долю аналитического сигнала (метрологическая характеристика, применяемая в методах локального химического анализа и исследования поверхности объекта).

Люминесценция (*luminescence*) – процесс поглощения энергии веществом с последующим её излучением в видимом (почти видимом) диапазоне волн.

Макромасштаб (*macroscale*) – диапазон линейных размеров свыше ***1 мм***.

Материал (*material*) – физическая основа деталей и изделий, имеющая определённые физико-химические характеристики.

Матрица (*mould*, *die*) – основа композитного материала, обеспечивающая сопротивление распространению трещин.

Мезомасштаб (*mesoscale*) – диапазон линейных размеров от ***0,1*** до ***1 мм***, соответствующий пределу возможностей невооружённого глаза человека.

Мембрана (*membrane*) – плёнка со сквозными каналами, диаметр которых не превышает ***10 нм***.

Метод закалки из расплава (*melt quenching*) – высокоскоростное охлаждение расплава металла или сплава.

Микромасштаб (*microscale*) – диапазон линейных размеров от ***1*** до ***1000 мкм***.

Модель (*módel*) – копия оригинала, в которой отражены его самые существенные качества (идеализированные представления об устройстве, структуре и свойствах).

Модуль упругости (*modulus of elasticity*) – отношение напряжения или создаваемой нагрузки к натяжению или деформации при обратимом деформировании.

Нано- (*nano-*) – приставка к словам для обозначения дольных единиц ($1\ нм = 10^{-9}\ м$), для указания на принадлежность объекта исследования к определённому классу (например, объект хотя бы с одним с характерным линейным размером из диапазона $1...100\ нм$) или процесса и явления к определённой области технологии или науки.

Нановолокно (*nanofibre*) – одномерный нанообъект.

Нанодиапазон (*nanoscale*) – диапазон линейных размеров от ***1*** до ***100 нм***.

Нанодисперсный материал (*nanodispersed material*) – дисперсный материал, основная гранулометрическая фракция которого имеет размер не более $10\ нм$.

Нанометр (*nanometer*) – дольная единица длины в Международной системе единиц ***СИ***: $1\ нм = 10^{-9}\ м$.

Нанонаука (*nanoscience*) – область научных исследований, предметом которых являются способы получения, свойства и области применения наночастиц и наноматериалов.

Нанообъект (*nanoobject*) – естественный или искусственно созданный объект, для которого хотя бы один из линейных размеров лежит в интервале $1...100\ нм$.

Наноразмер (*nanosize*) – линейный размер из диапазона $1...100\ нм$.

Наночастица (*nanoparticle*) – частица с линейным размером $1...100\ нм$ хотя бы по одной из пространственных осей.

Напряжение (*stress*) – мера внутренних сил, возникающих в материале после приложения внешнего воздействия (например, механическое напряжение $\sigma = \frac{F}{S}$, F – приложенная нагрузка, S – площадь поперечного сечения образца).

Пиннинг (*pinning*) – закрепление движущегося образования неоднородностями вещества (центрами пиннинга).

Плавление (*melting*) – процесс перехода твёрдого тела в жидкое состояние.

Покрытие (*covering*) – толстая плёнка, наносимая на поверхность изделия с декоративной, предохраняющей или функциональной целью.

Полимер (*polymer*) – химическое соединение природного или синтетического происхождения с большой молекулярной массой, состоящее из периодически повторяющихся звеньев, называемых мономерами (полиэтилен, каучук, целлюлоза, и др.).

По́ра (*pore*) – проход, канал, область пространства, не занятая частицами вещества.

Пористость (*porosity*) – отношение объёма пор и пустот к общему объёму материала, выраженное в процентах.

Поток (*stream*, *current*) – направленное перемещение частиц вещества.

Прочность (*strength*) – способность материала противостоять разрушению под действием внешних механических напряжений.

Прочность усталостная (*fatigue strength*) – максимальное циклически прикладываемое напряжение, выдерживаемое испытуемым материалом на протяжении определённого количества циклов перед разрушением.

Растровый оптический микроскоп ближнего поля ((*scanning*) *near-field light microscope*) – сканирующий зондовый микроскоп, в котором в качестве измерительного зонда используется оптический световод, диаметр которого существенно меньше длины волны используемого света.

Релаксация (*relaxation*) – снятие действия напряжений за счёт протекания внутренних процессов.

Самоорганизация (*self-organization*) – процесс перехода от беспорядочного движения и хаотического состояния к новой упорядоченной структуре через нарастание флуктуаций и поддержание возникающей тенденции (*персистентность* системы) в изменении некоторых физических величин.

Самосборка (*self-assembly*) – процесс самоорганизации нанообъектов путём объединения взаимодействующих между собой атомов.

Спинодаль (*spinodal*) – граница, разделяющая нестабильные и метастабильные состояния вещества.

Сплав (*alloy*) – твёрдый раствор химических элементов.

Сопряжённые полимеры (*associated polymers*) – полимеры с чередующимися одинарными, двойными и тройными связями между повторяющимися группами молекул.

Средняя длина свободного пробега (*mean free path*) – среднее расстояние, пробегаемое частицей между последовательными актами рассеяния на других частицах системы.

Сталь (*steel*) – сплав железа с углеродом, содержащий примеси марганца, кремни, фосфора, серы и малого количества газов, поглощённых кристаллической решёткой и связанных в неметаллические включения.

Старение (*ading*) – химические и структурные превращения, происходящие в материале и приводящие к потере его полезных свойств в процессе хранения, переработки и эксплуатации.

Стекло (*glass*) – аморфный изотропный материал, получаемый резким переохлаждением (без кристаллизации) расплавов из неорганических компонентов.

Текучесть (*fluidity*) – поведение материала при пластической деформации.

Теплостойкость (*heat resistance*) – способность материала выдерживать разрушающее действие повышенных температур.

Ткань (*fabric*) – материал из переплетённых нитей с плоской структурой.

Трибология (*tribology*) – наука об износе, истирании и смазке материалов.

Трение внешнее (*friction*) – сопротивление относительному перемещению соприкасающихся тел в направлении, которое расположено в плоскости соприкосновения; зависит от приложенной нагрузки, шероховатости поверхности, температуры, природы и скорости скольжения контактирующих тел.

Трещина (*crack*; *fracture*) – нарушение плотности сформированного материала; разлом поверхности, распространяющийся на всю толщину из-

делия.

Туннелирование (*tunneling*) – процесс проникновения квантовой частицы через потенциальный барьер, высота которого превышает полную энергию частицы.

Ультрадисперсный материал (*ultradispersed material*) – см. ***Нанодисперсный материал***.

"***Умные***" ***композиты*** (*smart composites*) – особым образом структурированные системы, состоящие из подсистем считывания внешнего сигнала (воздействия), его обработки, исполнения некоторого действия (функциональный отклик), механизмов обратной связи, самодиагностирования и самовосстановления (в случае обратимости).

Универсальная баллистическая проводимость (*universal ballistic conductance*) – проводимость, которая не зависит от типа материала и определяется фундаментальными постоянными.

Усталость металла (*metal fatigue*) – процесс постепенного накопления металлом повреждений под действием переменных напряжений, приводящий к изменению структуры и свойств металла, образованию пор и распространению трещин, а в итоге – к разрушению материала.

Устойчивость к воздействию грибков (*fungus resistance*) – сопротивление изменениям в материале, вызванных воздействием биологических деструкторов.

Фильера (*spinnert*) – экструзионное приспособление в виде металлической пластины с множеством мелких отверстий уменьшающегося диаметра, через которые продавливается расплав для получения проволоки или нити, затвердевающих при охлаждении или химическом воздействии.

Фильтр (*filter*) – устройство для задержки нежелательных примесей в фильтруемом веществе.

Фонон (*phonon*) – квант колебаний кристаллической решётки.

Фотон (*photon*) – квант электромагнитного излучения.

Фрактал (*fractional*) – структура, состоящая из частей, которые подобны исходному объекту в целом.

Функциональные композиты (*functional composites*) – материалы, об-

ладающие специфической совокупностью функциональных параметров, которая не может быть реализована для каждого из компонентов композита по отдельности (за исключением механических характеристик).

Эвтектика (*eutectic*) – механическая смесь компонентов в твёрдом растворе.

Экструзия (*extrusion*) – выступ из материала, выдавленного на поверхность образца при деформации.

Эредитарность (*hereditarity*) – наличие у системы “памяти”, последействия, запаздывания, наследственности.

Справочный материал

1. ГРЕЧЕСКИЙ АЛФАВИТ

Обозначение буквы	*Название буквы*	*Обозначение буквы*	*Название буквы*
Α, α	альфа	**Ν, ν**	ню
Β, β	бета	**Ξ, ξ**	кси
Γ, γ	гамма	**Ο, ο**	омикрон
Δ, δ	дельта	**Π, π**	пи
Ε, ε	эпсилон	**Ρ, ρ**	ро
Ζ, ζ	дзета	**Σ, σ**	сигма
Η, η	эта	**Τ, τ**	тау
Θ, θ, ϑ	тета	**Υ, υ**	ипсилон
Ι, ι	йота	**Φ, φ**	фи
Κ, κ	каппа	**Χ, χ**	хи
Λ, λ	ламбда	**Ψ, ψ**	пси
Μ, μ	мю	**Ω, ω**	омега

2. ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Обозначение единицы измерения	*Название единицы измерения*	*Обозначение единицы измерения*	*Название единицы измерения*
А	ампер	**мин**	минута
Бк	беккерель	**лк**	люкс
Вт	ватт	**лм**	люмен
Вб	вебер	**Н**	ньютон
В	вольт	**Ом**	ом
Гн	генри	**Па**	паскаль
Гц	герц	**рад**	радиан
Дж	джоуль	**с**	секунда
кал	калория	**См**	сименс
К	кельвин	**Тл**	тесла
кг	килограмм	**Ф**	фарада
Кл	кулон	**ч**	час
м	метр	**Эв**	электрон-вольт

3. ДЕСЯТИЧНЫЕ ПРИСТАВКИ К НАЗВАНИЯМ ЕДИНИЦ

Множитель	*Приставка*	*Обозначение*		*Пример*
		русское	*мировое*	
10^{-18}	атто	**а**	**a**	$1\,\text{ас} = 10^{-18}\,\text{с}$
10^{-15}	фемто	**ф**	**f**	$1\,\text{фА} = 10^{-15}\,\text{А}$
10^{-12}	пико	**п**	**p**	$1\,\text{пФ} = 10^{-12}\,\text{Ф}$
10^{-9}	нано	**н**	**n**	$1\,\text{нм} = 10^{-9}\,\text{м}$
10^{-6}	микро	**мк**	**μ**	$1\,\text{мкВ} = 10^{-6}\,\text{В}$
10^{-3}	милли	**м**	**m**	$1\,\text{мВт} = 10^{-3}\,\text{Вт}$
10^{-2}	санти	**с**	**c**	$1\,\text{сН} = 10^{-2}\,\text{Н}$
10^{-1}	деци	**д**	**d**	$1\,\text{дПа} = 10^{-1}\,\text{Па}$
10	дека	**да**	**da**	$1\,\text{даСм} = 10\,\text{См}$
10^{2}	гекто	**г**	**h**	$1\,\text{глк} = 10^{2}\,\text{лк}$
10^{3}	кило	**к**	**k**	$1\,\text{кОм} = 10^{3}\,\text{Ом}$
10^{6}	мега	**М**	**M**	$1\,\text{Мкал} = 10^{6}\,\text{кал}$
10^{9}	гига	**Г**	**G**	$1\,\text{ГТл} = 10^{9}\,\text{Тл}$
10^{12}	тера	**Т**	**T**	$1\,\text{ТЭв} = 10^{12}\,\text{Эв}$
10^{15}	пета	**П**	**P**	$1\,\text{ПК} = 10^{15}\,\text{К}$
10^{18}	экса	**Э**	**E**	$1\,\text{ЭДж} = 10^{18}\,\text{Дж}$

4. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Название постоянной	*Числовое значение постоянной*
Магнетон Бора, $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$	$9{,}2740 \cdot 10^{-24}\,\text{Дж/Тл}$
Ядерный магнетон, μ_N	$5{,}0508 \cdot 10^{-27}\,\text{Дж/Тл}$
Постоянная Фарадея, $F = e \cdot N_A$	$96485\,\text{Кл/моль}$
Квант магнитного поля, $\Phi_0 = h/(2e)$	$2{,}0678 \cdot 10^{-15}\,\text{Вб}$
g-фактор электрона, g_e	$2{,}0023$
Постоянная Холла, $R_H = h/e^2$	$25{,}813\,\text{Ом}$

5. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ

Название константы	***Числовое значение константы***
Гравитационная постоянная, G	$\mathbf{6{,}6726 \cdot 10^{-11}}$ **Н · м / кг²**
Постоянная Планка, h	$\mathbf{6{,}6261 \cdot 10^{-34}}$ **Дж · с**
Приведенная постоянная Планка, $\hbar = h/(2\pi)$	$\mathbf{1{,}0546 \cdot 10^{-34}}$ **Дж · с**
Электрическая постоянная, ε_0	$\mathbf{8{,}8542 \cdot 10^{-12}}$ **Ф / м**
Магнитная постоянная, μ_0	$\mathbf{1{,}2566 \cdot 10^{-6}}$ **Н / м**
Скорость света в вакууме, c	$\mathbf{2{,}9979 \cdot 10^{8}}$ **м / с**
Заряд электрона, e	$\mathbf{1{,}6022 \cdot 10^{-19}}$ **Кл**
Масса покоя электрона, m_e	$\mathbf{9{,}1096 \cdot 10^{-31}}$ **кг**
Постоянная тонкой структуры, $\alpha = e^2/(2h\varepsilon_0 c)$	$\mathbf{7{,}2974 \cdot 10^{-3} \approx 1/137}$
Квант вращения, h/m_e	$\mathbf{7{,}2739 \cdot 10^{-4}}$ **м²/с**
Постоянная Больцмана, k_B	$\mathbf{1{,}3807 \cdot 10^{-23}}$ **Дж / К**
Постоянная Авогадро, N_A	$\mathbf{6{,}0221 \cdot 10^{23}}$ **моль⁻¹**
Универсальная газовая постоянная, $R = k_B N_A$	**8,3145 Дж/(К · моль)**

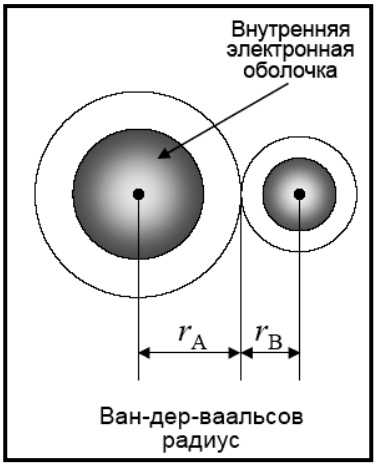
6. ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛИНЫ И ВРЕМЕНА

Название длины или времени	***Числовое значение длины или времени***
Планковская длина, $l_p = \sqrt{\hbar G / c^3}$	$\mathbf{1{,}6161 \cdot 10^{-35}}$ **м**
Классический радиус электрона, $r_e = e^2/(4\pi\varepsilon_0 m_e c^2)$	$\mathbf{2{,}8179 \cdot 10^{-15}}$ **м**
Сечение томсоновского рассеяния, $\sigma = 8\pi r_e^2/3$	$\mathbf{6{,}6525 \cdot 10^{-29}}$ **м²**
Комптоновская длина электронной волны, $\lambda_c = h/(m_e c)$	$\mathbf{2{,}4263 \cdot 10^{-12}}$ **м**
Боровский радиус, $a_B = r_e/\alpha^2$	$\mathbf{5{,}2918 \cdot 10^{-11}}$ **м**
Планковское время, $t_p = \sqrt{\hbar G / c^5}$	$\mathbf{5{,}3906 \cdot 10^{-44}}$ **с**
Характерное время электромагнитных взаимодействий	$\mathbf{\approx 10^{-19}}$ **с**

7. СИЛЫ

Название силы	***Формула***
Закон всемирного тяготения	$F = Gm_1m_2 / r^2$
Сила тяжести	$F = mg$
Закон Кулона	$F = q_1q_2 /(4\pi\varepsilon_0 r^2)$
Сила упругости	$F = -kx$
Сила трения скольжения	$F = -\mu N$
Сила жидкого трения:	$F = -k\lvert \mathbf{v} \rvert^n$ $n = 1$ – *закон Стокса* (*ламинарное* течение) $n = 2$ – *турбулентное* течение
Сила Лоренца	$F = q\mathbf{E} + q[\mathbf{v}\times\mathbf{B}]/c$

8. СИЛЫ ВАН ДЕР ВААЛЬСА



1) **Ориентационное** – между полярными молекулами (диполь-дипольное)
2) **Индукционное** – между полярной и неполярной молекулами (постоянный диполь – наведенный диполь)
3) **Дисперсионное** – между неполярными молекулами (наведенный диполь – наведенный диполь)

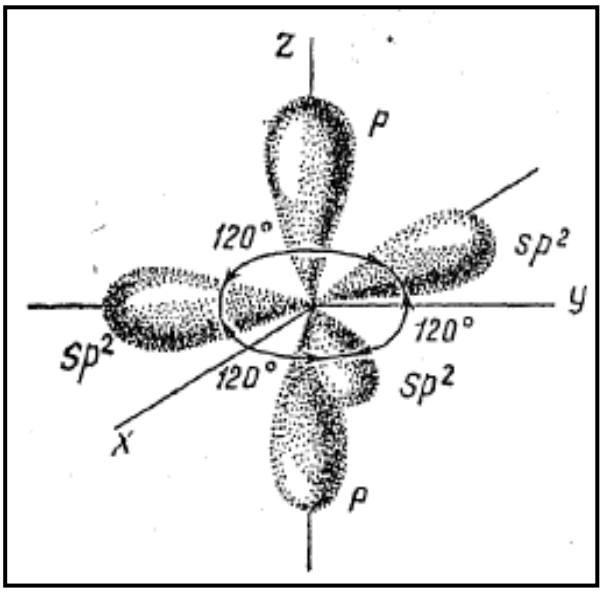
9. ТИПЫ СТАТИСТИК ($\theta = k_B T$)

Название статистики	***Формула***
Статистика *Максвелла-Больцмана*	$f(E) = ge^{-E/\theta}$
Статистика *Ферми-Дирака*	$f(E) = \dfrac{1}{e^{(E-\mu)/\theta}+1}$
Статистика *Бозе-Эйнштейна*	$f(E) = \dfrac{1}{e^{(E-\mu)/\theta}-1}$

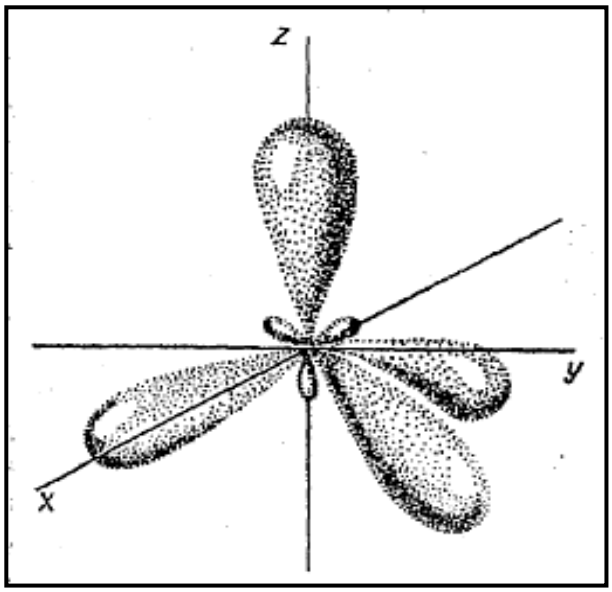
10. КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕХОДА ОТ *СГС* К *СИ*

Величина	Единица СИ	Обозначение единицы СИ	Коэффициенты перехода от СГС к СИ
Сила	ньютон	Н	1 кгс = 9,80665 Н ≈ 10Н
Давление, механическое напряжение	паскаль	Па	1 бар = 10^5 Па = = 10^5 Н/м^2 1 дин/см^2 = 0,1 Па
Энергия, количество теплоты	джоуль	Дж	1 эрг = 10^{-7} Дж 1 кал = 4,1868 Дж
Мощность	ватт	Вт	1 эрг/с = 10^{-7} Вт 1 кал/с = 4,1868 Вт
Теплоемкость	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/(кг·К)	1 эрг/(г·°С) = = 10^{-4} Дж/(кг·К) 1 кал/(г·°С) = = 4,1868 кДж/(кг·К)
Теплопроводность	ватт на метр-кельвин	Вт/(м·К)	1 эрг/(см·с·°С) = = 10^{-5} Вт/(м·К) 1 ккал/(с·м·°С) = = 4,1868 Вт/(м·К)
Магнитный поток	вебер	Вб	1 Мкс = 10^{-2} Вб
Магнитная индукция	тесла	Тл	1 Гс = 10^{-4} Тл = = 1 Вб/м^2
Напряженность магнитного поля	ампер на метр	А/м	1 Э = 79,58 А/м
Индуктивность	генри	Г	1 м^2·кг/(с^{2}А^2) = 1 Г = = 1 Вб/А

11. ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

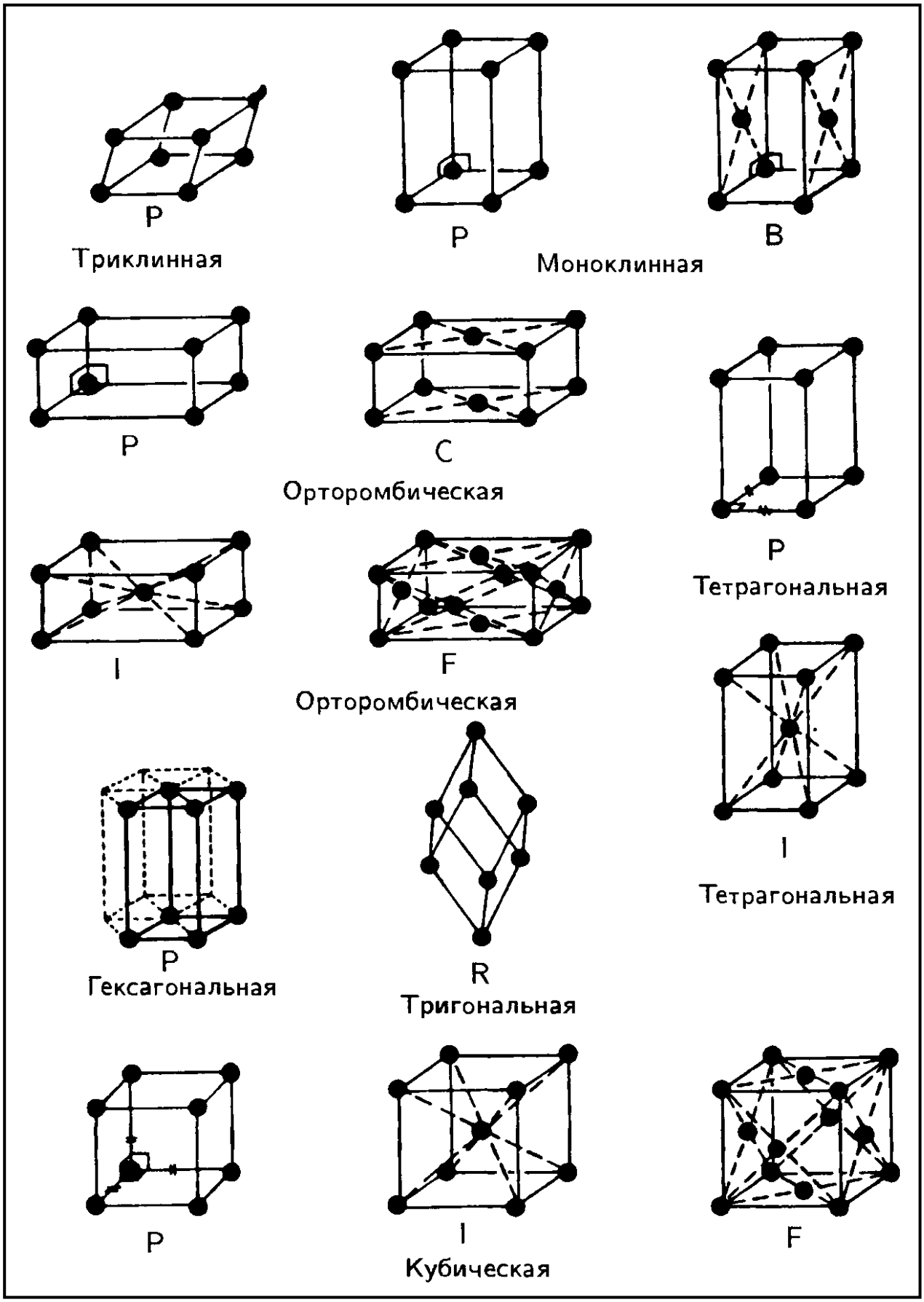


sp^2-*гибридизация*

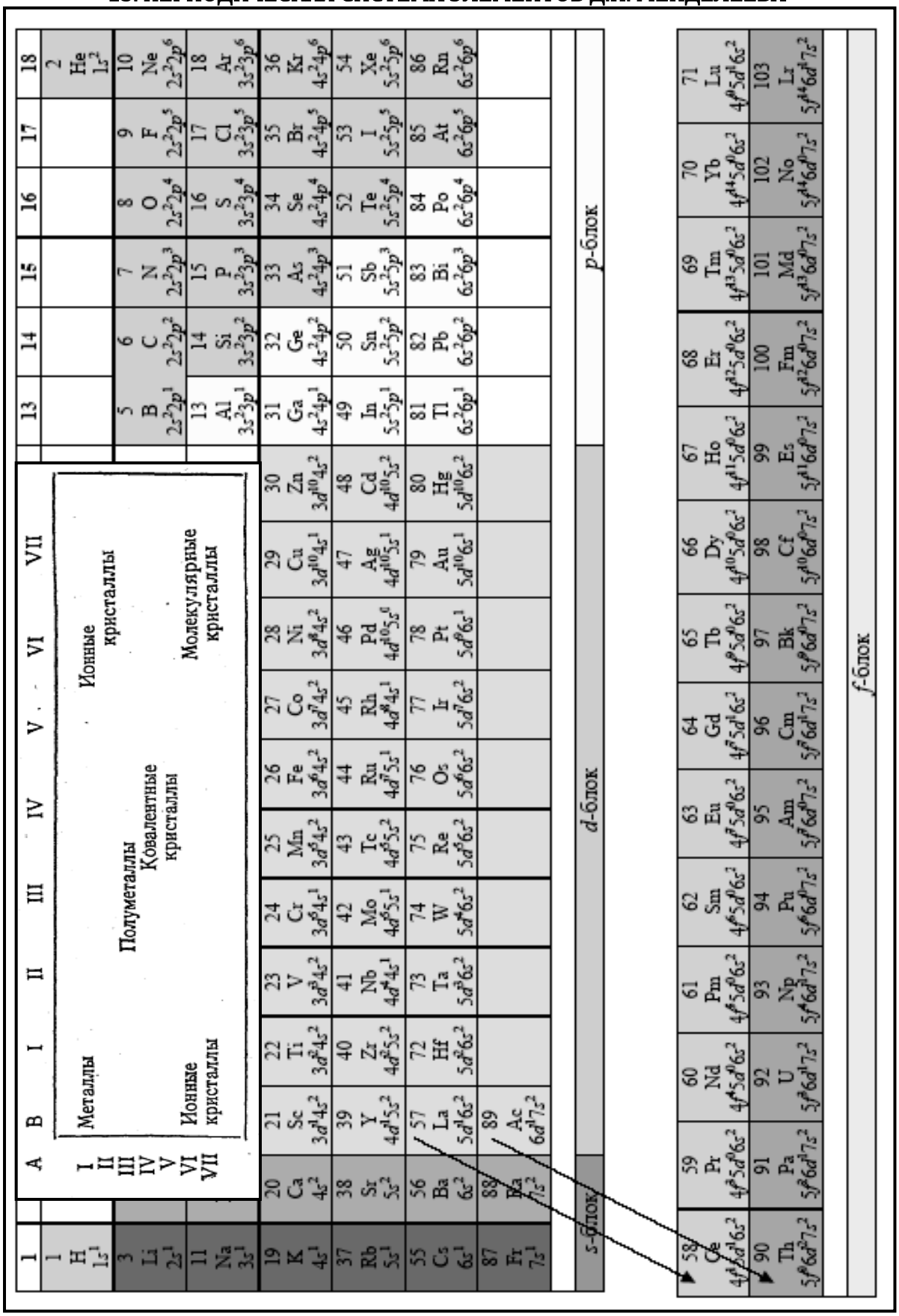


sp^3-*гибридизация*

12. РЕШЁТКИ БРАВЕ



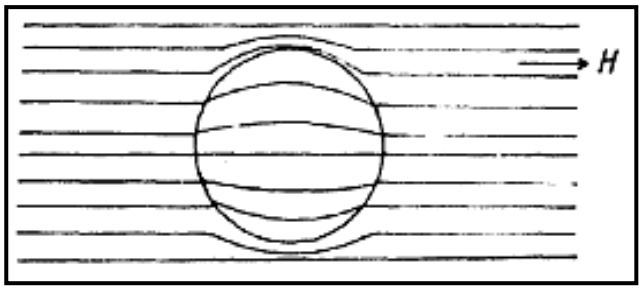
13. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА



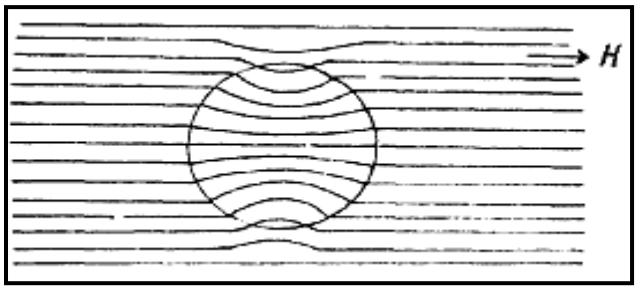
14. ШИРИНА ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения $A^{I}B^{VII}$		Соединения $A^{II}B^{VI}$		Соединения $A^{III}B^{V}$	
LiF	11	ZnO	3,4	AlP	3,0
LiCl	9,5	ZnS	3,8	AlAs	2,3
NaF	11,5	ZnSe	2,8	AlSb	1,5
NaCl	8,5	ZnTe	2,4	GaP	2,3
NaBr	7,5	CdO	2,3	GaAs	1,4
KF	11	CdS	2,45	GaSb	0,7
KCl	8,5	CdSe	1,8	InP	1,3
KBr	7,5	CdTe	1,45	InAs	0,3
KI	5,8	PbS	0,37	InSb	0,2
		PbSe	0,27	β-SiC	2,2
		PbTe	0,33	α-SiC	3,1

15. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЕЩЕСТВА С МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ H



Диамагнетик



Парамагнетик

16. ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ T_g

Стекло	T_g, °C
B_2O_3	250
Пирекс	550
Оконное стекло (Na_2O, CaO, SiO_2)	550
Хрусталь (PbO, SiO_2)	440
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	—50

Авторы: ***Варюхин Виктор Николаевич***,
чл.-кор. НАНУ, д.ф.-м.н., проф.,
директор ДонФТИ им. А.А. Галкина,
зав. каф. «Теоретическая физика и
нанотехнологий»
Терехов Сергей Владимирович,
д.ф.-м.н., доц., в.н.с. отдела высоких
давлений и новейших технологий
ДонФТИ им. А.А. Галкина,

Учебное пособие: **Наноматериалы**.
(**Т.1**. **Физика нанообъектов**)
348 с. (на русском языке)
2016 г.