

ИННОВАЦИОННАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА



Проект 1: инновационная среда университета в регионе и эффективное управление

Цель: развитие инноваций и инновационных образовательных программ на основе интеграции образования, науки и бизнеса для организации подготовки и переподготовки кадров по широкому спектру специальностей и направлений.

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

Э. П. СЫСОЕВ

НАНОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

В двух частях

Часть 1

Пленки, покрытия, мембраны

Владимир 2008

УДК 666.3(075.8)

ББК 35. 42 я 73

C95

Рецензенты:

Заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор
зав. кафедрой технологии машиностроения
Владимирского государственного университета
В. В. Морозов

Доктор технических наук, профессор
зав. кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров
Российского химико-технологического университета
им. Д. И. Менделеева
А. В. Беляков

Печатается по решению редакционного совета
Владимирского государственного университета

Сысоев, Э.П.

C95 Нанокерамические материалы : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1. Пленки, покрытия, мембраны / Э. П. Сысоев ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2008. – 90 с.
ISBN 978-5-89368-857-3

Данное пособие – составная часть теоретического курса «Нанокерамика» и логическое продолжение выпущенных в 2005 – 2007 гг. учебных пособий «Нанокерамика» (Ч. 1 – 3). В нем представлен обзор получения и исследования в мировой практике и России свойств пленок, покрытий и мембран наноразмерной величины из различных оксидов.

Подготовлено для студентов специальности 240304 – химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов всех форм обучения, а также для бакалавров, магистров, аспирантов и инженеров, работающих в области производства силикатных материалов и желающих повысить свой научный уровень.

Ил. 101. Табл. 6. Библиогр.: 36 назв.

УДК 666.3(075.8)

ББК 35. 42 я 73

ISBN 978-5-89368-857-3

© Владимирский государственный
университет, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК, ПОКРЫТИЙ И МЕМБРАН НАНОРАЗМЕРНОЙ ВЕЛИЧИНЫ	15
1.1. Плазменное нанесение покрытий на наноразмерные порошки	15
1.2. Получение электрофоретическим осаждением покрытий из наноразмерных суспензий SiO_2 , полученных золь-гель способом.....	15
1.3. Получение и свойства тонких наногидроксиапатитовых покрытий на титане	16
1.4. Наноразмерные гидроксиапатитовые биокерамические нанопокрyтия.	17
1.5. Получение концентрированной суспензии Al_2O_3 с нанесенным на него нано- SiO_2	21
1.6. Получение золь-гель способом нанокристаллических пористых пленок TiO_2 и их структура	24
1.7. Механизм роста наноразмерного SiC и устойчивость к окислению алмазных частиц с покрывным слоем	27
1.8. Стабилизация тетрагонального ZrO_2 в окисляемых нанокomпозиционных покрытиях Zr-Si-N	33
1.9. Влияние структуры кристалла и размера частиц на характеристики толстых пленок нанокристаллического In_2O_3 с добавкой олова (ITO).....	33
1.10. Получение и спекание в плазме искрового разряда материалов на основе Si_3N_4 , покрытого наноразмерным TiN	38
1.11. Получение гетерогенной нуклеацией с последующим ростом зерен мелкозернистых порошков муллита с покрытием	38
1.12. Новый способ получения толстопленочного чувствительного керамического материала	41
1.13. Нанокomпозиционные слои керамических оксидов и металлов, полученные реактивным напылением потока газа	45
1.14. Лазерное плакирование наночастиц Al_2O_3 на полученные плазменным напылением керамические покрытия	46
1.15. Нуклеация и рост кристаллических нанопленок анатаза (TiO_2) на хлопковой ткани при низкой температуре.....	49
1.16. Высокоскоростное химическое осаждение из паровой фазы пленок нанокристаллического SiC радиочастотной термической плазмой	51
1.17. Осаждение в кипящем слое атомного слоя Al_2O_3 на тонкозернистые частицы Ni	51
1.18. Рост нанометрического биокomпозиционного покрытия фосфат Са/пористый Al_2O_3 на подложке Al-Ti.....	53

1.19. Получение монодисперсной суспензии из наночастиц BaTiO_3 и электрофоретическое осаждение тонких пленок.....	56
1.20. Влияние подачи шихты и параметров напыления на эффективность осаждения и микротвердость плазмонапыленных покрытий ZrO_2	58
1.21. Выращивание из водного раствора пленок ZnO с контролируемой морфологией.....	60
2. СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК, ПОКРЫТИЙ И МЕМБРАН НАНОРАЗМЕРНОЙ ВЕЛИЧИНЫ	63
2.1. Характеристики покрытий Al_2O_3 -3 масс. % TiO_2 , полученных плазменным напылением наноструктурированных порошков	63
2.2. Микроструктура варисторов, полученных из наночастиц ZnO , плакированных V_2O_5	63
2.3. Влияние растворов прекурсора на сегнетоэлектрические свойства полученных золь-гель способом тонких пленок титаната Pb , модифицированного La (PLT).....	66
2.4. Фазовый переход и физические характеристики нанозернистой керамики BaTiO_3 , синтезированной из нанопорошков с нанесенным на их поверхность покрытием	69
2.5. Исследование процесса стабилизации диспергирования наносодержащих керамических покрытий	71
2.6. Влияние тонких покрытий муллита на стабильность спеченного Si_3N_4 в окружающей среде	72
2.7. Характеристики поверхности раздела в никелевых композиционных покрытиях с наночастицами оксидной керамики.....	74
2.8. Диэлектрические свойства тонких пленок $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, полученных золь-гель способом	75
2.9. Проводящие полипирроловые покрытия на волокнах муллит/ Al_2O_3 для электрофоретического осаждения оксидных матриц	78
2.10. Фазовый состав наноструктурированного покрытия ZrO_2 , полученного плазменным напылением на воздухе	81
2.11. Наноразмерный порошок BaTiO_3 с нанесенным на него покрытием SiO_2	81
2.12. Характеристика тонких пленок гафната-титаната Pb , полученных химическим осаждением из раствора.....	82
2.13. Электрические и пирозлектрические свойства высокоориентированных в (001)-направлении тонких пленок $(\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24})\text{TiO}_3$, полученных золь-гель способом	84
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	87
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	87

ПРЕДИСЛОВИЕ

Благодаря развитию нанотематики, в последнее время под нанотехнологией понимают методы создания наноматериалов, наноустройств и способы оперирования с нанобъектами. С помощью нанотехнологий получают частицы вещества, размер которых составляет несколько нанометров. В нанотехнологиях применяют методы, позволяющие создавать объекты в тысячи и миллион раз меньшие, чем видит глаз человека. В настоящее время результаты исследований в этой области внедряются в производство.

По американским прогнозам, мировой рынок нанотехнологической продукции через 10 – 15 лет составит около одного триллиона долларов, при этом доля наноматериалов в этом весьма значительна (около 340 млрд). Обоснование работоспособности наноматериалов становится таким образом одной из важнейших проблем наноструктурного материаловедения.

Знание вопросов нанотехнологий и специфики получения указанных нанокристаллических технологий позволит находиться в центре передовых направлений. Изложенный в пособии материал логически и технологически связан с другими дисциплинами специальности 240304. Цель данного издания – ознакомить студентов, аспирантов и специалистов с последними достижениями в области керамических технологий XXI в., а задача заключается в повышении уровня подготовки специалистов.

В процессе изучения учебного пособия с методической точки зрения рекомендуется ознакомиться с публикациями в обзорных номерах журнала «Успехи химии» за 2003 – 2005 гг.

Специфика данного издания заключается в том, что краткие переводы с английского языка работ авторов, указанных в списке литературы, электронный набор и сканирование иллюстраций материала выполнены автором предлагаемого пособия.

Автор выражает благодарность сотруднику кафедры ХТСК ВлГУ Юрию Юрьевичу Михайлову за большую помощь, оказанную при подготовке рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] показано, что получением тонких пленок, в том числе и нанометровых размеров, давно и плодотворно занимается субмикронная технология, поскольку тонкая пленка чаще всего – основа для получения двумерной структуры с помощью литографических методов. Это совершенно естественно, так как в микроэлектронике получение сплошной однородной пленки не может являться самоцелью, поскольку необходимо получать на поверхности какую-либо структуру, соответствующую определенному элементу электронной техники. Необходимо оговорить, какие пленки следует причислять к наноструктурным и наноразмерным. Если с субмикронными пленками все ясно (это все пленки с размерами менее микрона), то диапазон нанометровых размеров охватывает множество пленок с различными свойствами. Возможно, что к наноразмерным пленкам целесообразно причислять плоскостные структуры, у которых доля поверхностных атомов или молекул преобладает над долей атомов или молекул, принадлежащих объему.

Получение наноразмерных и наноструктурных пленок связано с еще более жесткими требованиями к чистоте и структурному совершенству материалов, чем в случае субмикронных структур. Те недостатки, с которыми можно мириться в объемных образцах или тонких пленках, совершенно нетерпимы в наноразмерной пленке толщиной в несколько атомных слоев, поскольку примеси, инородные включения или структурные несовершенства изменяют ее физические и эксплуатационные свойства.

Известно, что чем выше структурное совершенство, однородность и гомогенность получаемых материалов (т.е., чем меньше содержится в них неконтролируемых примесей или структурных дефектов), тем лучше их механические и электрофизические свойства. В связи с этим решение задачи максимально возможного повышения чистоты материала и уменьшения структурной неоднородности представляет интерес не только для профессиональных материаловедов, но и для специалистов в области электроники, микро- и наноэлектроники, нанотехнологии, космических технологий, судостроения, авиации, медицины и многих других областей человеческой деятельности.

Однако для получения наноразмерных и наноструктурных пленок особую важность имеет даже не столько решение проблем чистоты или структурного совершенства материалов, сколько возможность создания наноразмерного изображения на поверхности наноразмерной пленки. Для микроэлектроники структурирование состояло в создании изображения на поверхности пленки и последующем переносе рисунка на структуру пленки (удаление материала). Для нанотехнологии единственный путь структурирования – создание пленок, состоящих из прецизионно-локализованных групп атомов и, в идеале, из отдельных строго и упорядоченно-локализованных атомов.

В настоящее время единственный метод, с помощью которого удалось добиться подобного результата, – применение туннельно-зондовых технологий. Прежде всего, это туннельно-зондовый массоперенос. Процесс осуществляется в сканирующем туннельном микроскопе (или аналогичном устройстве) и заключается в создании в туннельном промежутке между иглой-зондом и подложкой условий для эмиссии отдельных атомов с поверхности зонда. Возможна также реализация осадений атомов или молекул из объема окружающей среды под воздействием туннельного тока. Конкуренсных методов у туннельно-зондовых технологий для создания наноразмерных структур пока не имеется и в ближайшее время не предвидится.

Однако туннельно-зондовые методы не имеют фактического значения ни в настоящее время, ни в сколь угодно далекой перспективе, так как являются методами индивидуальной обработки, нанотехнологическим аналогом электронной литографии с помощью остро сфокусированного пучка электронов. Однако то, что допустимо для электронной литографии, совершенно неприемлемо для нанотехнологических методов.

В указанной работе рассмотрен простой пример. Имеется операционное поле размером в 1 см^2 . Если учесть, что объем атома примерно равен 10^{-24} см^3 , то он занимает площадь порядка 10^{-16} см^2 . Если время непрерывной работы туннельно-зондовой системы принять за 100 ч, то тогда для заполнения заданной площади необходимо в 1 с обеспечить высаживание на поверхность подложки 10^{16} атомов в строго индивидуальном порядке (чтобы реализовать принцип атомной сборки), что абсолютно нереально. Для локализации одного атома необходимо отпозиционировать зонд-иглу или зонд-нанотрубку и

произвести эмиссию атома с поверхности зонда строго определенным импульсом напряжения и туннельного тока. За 100 ч работы подобной установки (или любой другой, обеспечивающей принцип индивидуальной атомной сборки) на операционном поле в 1 мм^2 необходимо высадить 10^8 атомов/с, а на поле в $1 \text{ мкм}^2 - 10^2$ атомов/с, что представляется также весьма утопичным.

Таким образом, применение индивидуальных методов создания структуры (топологии, рисунка) в нанотехнологии бесперспективно с точки зрения практической применимости. Необходимо разрабатывать групповые методы структурирования наноразмерных пленок, которые позволяли бы за один цикл обработки создавать регулярную упорядоченную структуру одновременно на всей площади обрабатываемого образца.

Согласно классической теории конденсации, при осаждении тонких пленок на поверхность подложки на первой стадии процесса происходит зародышеобразование, причем центры зародышеобразования – отнюдь не те локальные участки подложки, на которые попали первые осажденные атомы или молекулы, а неоднородности и нерегулярности поверхностного слоя подложки (примеси, дефекты, вакансии, дислокации и пр.). Вследствие миграции по поверхности подложки даже при комнатной температуре атомы локализуются на этих нерегулярностях структуры.

Следовательно, на первый взгляд достаточно на поверхности подложки создать упорядоченную и должным образом структурированную систему дефектов или структурных неоднородностей, например вакансий, чтобы получить адекватно структурированную наноразмерную пленку. Однако такое решение является паллиативным, поскольку переносит проблему создания прецизионного структурно наноразмерного рисунка с пленки на подложку. В связи с этим применение директивных методов не имеет перспективы, наиболее целесообразно воспользоваться процессами самоорганизации, самосогласования и самокоррекции вновь получаемых наноразмерных структур.

Для того чтобы система перешла в особый режим, при котором образуются пространственно-организованные структуры, необходимо, чтобы внешнее воздействие достигло некоторого критического значения. Такое утверждение находится в полном согласии с принципами самоорганизации и физики открытых систем, начало которым

положили работы Пригожина и Стенгерса. В случае структур Белосова – Жаботинского – это определенное значение концентрационного потока реагентов, в случае ячеек Бенара – градиента температур. Общее свойство самоорганизующихся систем – самосогласованность микрообъектов системы. Такое поведение называется когерентным и требует специфических динамических связей внутри системы.

Самоорганизованные структуры возникают в открытых системах, т.е. системах, подвергающихся воздействию извне притока вещества или энергии через границы системы, однако это условие обязательно, но не достаточно. Необходимо обеспечить определенную мощность воздействия, оно должно быть очень интенсивным, чтобы обеспечить переход системы в особую, нелинейную область, называемую областью, удаленной от равновесия. Процесс самоорганизации – переход от беспорядочного движения, хаотического состояния через нарастание флуктуации к новому порядку.

Наиболее простыми случаями, когда формируются неравновесные состояния твердого тела, являются процессы, происходящие при взаимодействии излучения с веществом, находящимся в радиационном поле. В этом случае реализуется классическая открытая система, подвергающаяся притоку энергии извне. Простейший вид такого воздействия – это облучение потоком заряженных частиц или высокоэнергетичных квантов электромагнитного поля. При этом в объеме облучаемого вещества в результате внешнего воздействия создаются дефекты, однако, вследствие происходящих в твердом теле процессов они исчезают, в результате чего реализуется баланс этих процессов.

При облучении сплава Fe – Cr ионами аргона с энергией 20 кэВ вместо имевшей место гладкой и однородной поверхности образуется упорядоченная структура, состоящая из двух систем полос, напоминающих цепи из пересекающихся звеньев, природа которых пока не ясна. Такая пространственно-организованная структура имеет характерные размеры порядка 3 мкм, однако при анализе в электронном микроскопе с увеличением в 45000 обнаружено, что она сама состоит из ряда организованных структур с характерными размерами 500 – 1000 Å. Подобное превращение однородной системы в неоднородную наблюдали и в других пространственно-организованных структурах. При этом в облученном материале наблюдается иерархия самоорганизованных структур и их упорядочение на различных масштабных уровнях, т.е. такие системы можно отнести к фрактальным.

Лазерная обработка используется для модифицирования свойств металлических поверхностей и создания пространственно-организованных структур, которые формируются, начиная с некоторого количества импульсов. Если при облучении потоком заряженных частиц в материале образуются области, в которых вещество находится в различных состояниях, то при лазерном воздействии на материал посылается мощный пучок когерентного светового излучения, но каждый квант не в состоянии сместить атом из положения равновесия, так как энергия смещения составляет примерно 14 эВ. Лазерное излучение одного лазера в состоянии подействовать только на электроны твердого тела, которые вносят изменение в состояние ионов и атомных остовов. В данном случае имеется несомненное доказательство существования коллективных эффектов и при образовании пространственно-упорядоченных структур явно проявляется когерентное поведение системы. Ответ на вопрос, каким образом система накапливает необходимую энергию и переходит к когерентному поведению, требует специального исследования и может быть получен в рамках теории ВР.

Когда характерные размеры системы оказываются сравнимыми с масштабом когерентности электронной волновой функции, проявляется квантовый размерный эффект: свойства системы становятся зависимыми от ее формы и размеров. Способность современной полупроводниковой технологии производить структуры, в которых реализуется квантовый размерный эффект, делает реальным исследование поведения подобных систем пониженной размерности (с почти двумерным, одномерным и даже нульмерным характером электронных состояний) и открывает широкие перспективы их использования в электронике и оптоэлектронике.

Основная проблема, возникающая при анализе воздействия структурированного электромагнитного (ЭМ) поля на процессы зародышеобразования и роста пленок в твердотельной структуре, – определение возможности реализации подобных процессов под влиянием других физических воздействий. Исследования в этом направлении ведутся достаточно интенсивно и эффективно.

Показано, что приложение сосредоточенной механической нагрузки в виде алмазной иглы приводит к переструктуризации мате-

риала. За счет воздействия инициируемых нагрузкой механических напряжений наблюдается интенсивная миграция дефектов из зоны обработки. Особо интересным представляется тот факт, что после снятия нагрузки структурные дефекты возвращаются в зону воздействия.

Как показали исследования, проведенные методом катодолюминесценции, скорость убегания дефектов весьма значительна и достигает нескольких миллиметров в секунду. Интересны в этом плане работы по анализу процессов термодиффузии (возникновение градиента концентраций за счет градиента температур), возникающей как в жидких, так и в твердых телах и инициирующей процессы самоорганизации. Явление термодиффузии относится к так называемому классу перекрестных эффектов, когда градиент одного свойства вызывает градиент, а следовательно, и поток другого свойства. Наиболее известные из них – термоэлектрические – эффект Пельтье и термо-ЭДС. Объяснение этим эффектам может быть получено на основании теории Онзагера, согласно которой поток какого-либо свойства линейно зависит от всех термодинамических сил, действующих в системе. В случае векторных потоков эти силы всегда оказываются связанными с градиентами свойств.

Одна из наиболее привлекательных для технологии идей – идея управления механическим поведением твердых тел и их структурой с помощью электрического поля, так называемый электропластический эффект, впервые описанный Дюфором. Поскольку кристалл содержит дефекты различных типов, которые искажают идеальную структуру, то отдельные микрообъемы кристалла не идентичны друг другу. Поэтому можно предположить, что строгое равновесие зарядов в локальной области вблизи дефекта не выполняется. В этом случае можно ожидать, что электрические поля в диэлектриках и электрические токи в проводниках будут оказывать воздействие на области кристалла, содержащие дефекты, и электрическое воздействие может эффективно менять характер пластической структуры кристаллов.

В объеме всего кристалла всегда соблюдается электронейтральность, но его отдельные микрообъемы могут обладать некомпенсированным зарядом (к примеру, если в решетку NaCl внедрится двухзарядный ион Ca). Требование электронейтральности вызывает необходимость появления в одной из позиций решетки вакансию, которая обладает эффективным отрицательным электрическим зарядом. При

этом возникает локальная электрическая неоднородность. Поскольку с физической точки зрения металл можно уподобить электронной жидкости, в которую погружены положительно заряженные ионы, образующие кристаллическую решетку, то пропускание электрического тока через такую жидкость существенно влияет на динамику процессов пластической деформации. Впервые проявления такого эффекта наблюдались в опытах по движению дислокаций в монокристаллах цинка. В этом случае также наблюдается ускорение движения дислокаций. Полагают, этот эффект вызван движением электронов при протекании тока и передаче электронами части энергии дислокациям. Этот эффект получил название электронного ветра.

Более близки к обсуждаемым вопросам по достигнутым результатам эксперименты по получению различных структурных и морфологических преобразований и модификаций, использующие электрические поля высокой напряженности, реализуемые, в частности, в сканирующих электронных микроскопах. С помощью туннельного зонда в сканирующем туннельном микроскопе можно не только исследовать рельеф поверхности, но и осуществлять модифицирование этого рельефа и производить его структурные преобразования. Туннельный зонд представляет собой игольчатый электрод с радиусом острия порядка 10 нм. Межэлектродный зазор между игольчатым электродом и подложкой составляет 1 нм и менее. Поэтому в межэлектродном пространстве легко создавать электрические поля высокой напряженности, порядка 10^8 В/см. Эти поля вызывают столь большие электростатические силы, что возможна локальная пластическая деформация одного из электродов и другие эффекты. Возможно также осуществление локального глубинного модифицирования полупроводниковых материалов с образованием в локализованной области видоизмененной структуры, отличающейся от основной химическим строением и типом проводимости.

Подобные эксперименты проводились не только на полупроводниковых подложках, но и на металлических. На воспроизводимость и интерпретацию результатов измерения в туннельном микроскопе может оказывать существенное влияние структура острия игольчатого зонда, так как с размером, формой и химической природой острия связано не только разрешение, но и наблюдаемая структура поверхности.

Весьма интересные результаты получены при взаимодействии высокоэнергетического рентгеновского излучения с полупроводнико-

выми кристаллами. Показано, что воздействие рентгеновского излучения на полупроводниковые кристаллы могут приводить к обратимым и необратимым изменениям структурных параметров, а также электрофизических и оптических характеристик. Исследования полупроводниковых соединений $A^I B^{VI}$ и твердых растворов на их основе показывают наличие долговременной структурной релаксации, которая наблюдается после воздействия на образец рентгеновского облучения и сопровождается изменением электрофизических и оптических характеристик.

Применение низкоэнергетического электромагнитного излучения (микроволнового) привело к возникновению целого научного направления – микроволновой химии, которая возникла на стыке физики и химии. Она включает в себя химические превращения с участием твердых диэлектриков и жидкостей, связанных с энергией микроволнового поля (СВЧ колебаний). Микроволновое (МВ) излучение способно в сотни раз ускорять многие химические реакции, эффективно удалять влагу из твердых, в том числе и высокопористых препаратов, модифицировать свойства различных сорбентов.

Воздействие МВ излучения обусловлено действием двух факторов. Во-первых, при наложении МВ поля движение диполей (полярных молекул или иных обособленных групп атомов) приобретает определенную ориентацию, связанную с характером налагаемого поля. Когда интенсивность МВ поля уменьшается, возникшая ориентация либо исчезает и хаотичность движения молекул восстанавливается, либо происходят соответствующие структурные преобразования. Второй фактор обусловлен направленной миграцией ионов, присутствующих, к примеру, в растворе под воздействием внешнего поля. Поскольку глубина проникновения МВ излучения в объем образца зависит от значения тангенса диэлектрических потерь и различна для разных материалов, то это делает МВ излучение весьма перспективным для обработки тонкопленочных структур.

Воздействие МВ излучения может приводить к деструкции молекул и появлению в облучаемом образце повышенной концентрации свободных радикалов. Однако к настоящему времени теория взаимодействия МВ излучения с диэлектриками не позволяет даже приблизительно сказать, будет или не будет наблюдаться заметное поглощение МВ поля диэлектриком. В кристаллогидратах центрами поглоще-

ния СВ энергии выступают протяженные дефекты. Около этих дефектов формируются зоны дегидратации. Так как граница между исходным и обезвоженным веществом представляет собой протяженный дефект, то распространение зоны дегидратации носит фронтальный характер. Установили, что небольшое дозированное воздействие СВ поля малой мощности на частицы или кластеры, не приводящее к разогреву образца и изменению его химического состава, приводит к нетермическому отжигу части объемных дефектов микрочастиц, т.е. к чисто полевому воздействию на структуру вещества, приводящему к его переструктуризации. Проблема подбора оптимальных параметров генерируемого СВ поля, его структуры, частотных и амплитудных характеристик и соответствия их резонансным частотам процессов структуризации вещества исключительно актуальна, и ее решение позволит вплотную приблизиться к решению задачи синтеза твердых структур с заданными характеристиками.

Наиболее привлекательно с практической и технологической точек зрения – создание на поверхности подложки максимально свободного от примесей и структурных несовершенств и неоднородностей переходного тонкопленочного слоя и выращивание на его поверхности наноразмерной и наноструктурированной пленки. Поскольку на поверхности подложки при этом не имеется (в идеале) примесей и структурных несовершенств, а миграция атомов по поверхности в поисках нерегулярностей структуры продолжает существовать, то необходим некий физический агент, который реализовал бы на поверхности подложки в создаваемой пленке требуемую неоднородность какого-либо параметра.

Естественно, что эта неоднородность должна иметь строго упорядоченную структуру и соответствовать тому локальному распределению атомов на поверхности, которое необходимо. Подобный процесс будет полностью соответствовать принципам реализации группового метода обработки, поскольку позволит на всей поверхности пленки за один цикл получить требуемую регулярную структуру, состоящую из локальных упорядоченных групп различных атомов. Необходимо заметить, что если структурные несовершенства (дислокации, вакансии, дефекты) являются значительными и протяженными нарушениями структуры поверхности, то примеси как центры локализации процесса зародышеобразования – всего лишь незначительные нарушения волновой регулярности структуры твердого тела, выходящей на поверхность.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК, ПОКРЫТИЙ И МЕМБРАН НАНОРАЗМЕРНОЙ ВЕЛИЧИНЫ

1.1. Плазменное нанесение покрытий на наноразмерные порошки

В Рижском технологическом университете (Латвия) [2] плазменным напылением в сочетании с химическим осаждением оксидов получили гомогенные нанокпозиционные материалы $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ с использованием спекающих добавок Al_2O_3 и Y_2O_3 . Полученные порошки исследовали рентгеновской дифракцией (XRD) и просвечивающей электронной микроскопией (TEM) чистого Al_2O_3 . Микроскопией, протонной корреляционной спектроскопией и электрокинетическим методом титрования исследовали влияние особенностей полученных методом горячего прессования нанокпозиционных материалов на их технологичность. Оба способа позволили получить частицы с покрытием и бимодальным распределением частиц при среднем размере частиц 40 – 70 нм, но при этом их характеристики поверхности и фазовый состав были различны. Свойства поверхности нанокпозиционных материалов, полученных с помощью плазмы, были сходны свойствам частиц чистого Si_3N_4 , а химическое осаждение оксидов на наночастицы $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ способствовало получению характеристик поверхности, подобной Si_3N_4 .

1.2. Получение электрофоретическим осаждением покрытий из наноразмерных суспензий SiO_2 , полученных золь-гель способом

Золь-гель способ – перспективный способ получения гибридных покрытий на металлах с использованием низких температур для уплотнения покрытий, однако этим способом невозможно получить покрытия толщиной > 2 мкм. В Мадридском институте керамики (Испания) [3] установили, что введение наночастиц в золь позволило полу-

чить более толстые покрытия. Исследовали возможность получения толстых покрытий золь-гель способом методом электрофоретического осаждения (EPD), для чего промышленные наночастицы распускали в катализированном кислотой золе SiO_2 , стабильность которого значительно возростала при добавлении тетраметиламмониевого гидроксида до $\text{pH} = 6,0$. Покрытия получили на нержавеющей стали марки AISI 304. Исследовали устойчивость полученных покрытий к воздействию агрессивной среды (морская вода). EPD позволило получить покрытие толщиной 5 мкм, обладающее хорошей устойчивостью к коррозии. Стабильность полученных суспензий возростала в 15 раз по сравнению со стабильностью, полученной при использовании кислотных суспензий.

1.3. Получение и свойства тонких наногидроксиапатитовых покрытий на титане

В университете Sichuan (Китай) [4] использовали методику получения покрытий окунанием для синтеза гидроксиапатитовых покрытий из органических золь-гелей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и неорганических золь-гелей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Особенности морфологии, распределение кристаллитов по размерам и наличие микродеформаций в покрытии исследовали сканирующей электронной микроскопией и рентгеновской дифракцией. После обжига при $400\text{ }^\circ\text{C}$ на покрытии титана начинала появляться структура апатита. Дифракционные пики показали, что средний размер кристаллитов возростал, а микродеформация снижалась по мере повышения температуры обжига. При $400 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ влияние температуры обжига на средний размер кристаллитов и деформацию в обоих типах покрытий было обычным. Виды прекурсоров для получения гидроксиапатитовых покрытий значительно влияли на величину агрегирования частиц нанопокровтий, размеры которых составили $25 - 40\text{ нм}$ при использовании органических золь-гелей и $\sim 100\text{ нм}$ в случае неорганического золя. Исследование морфологии поверхности раздела между покрытием и титаном показало, что гидроксиапатитовое нанопокровтие толщиной 2 мкм в случае органических золь-гелей и 5 мкм для неорганического золя были однородны и не повреждены. Влияние температуры обжига на агрегирование частиц по размерам в обоих типах покрытий было не очевидным.

1.4. Наноразмерные гидроксиапатитовые биокерамические нанопокрyтия

В центральном южном университете Changsha (Китай) [5] исследовали микроструктуру и фазовый состав гидроксиапатитового биокерамического покрытия при низком соотношении Са/Р, полученном электроосаждением с последующим гидротермальным синтезом и прокаливанием при 700, 800 и 900 °С. В табл. 1, на рис. 1 – 7 приведены параметры эксперимента и анализ покрытий, исследованных сканирующей электронной микроскопией (SEM), а также рентгеновским анализом.

Таблица 1. Параметры эксперимента

Образцы	Напряжение, В	Температура осаждения раствора, °С	Температура гидротермальной обработки, °С	Температура прокаливания, °С
1	4	25	-	-
2	4	25	150	-
3	4	25	150	700
4	4	25	150	800
5	4	25	150	900
6	4	25	200	-

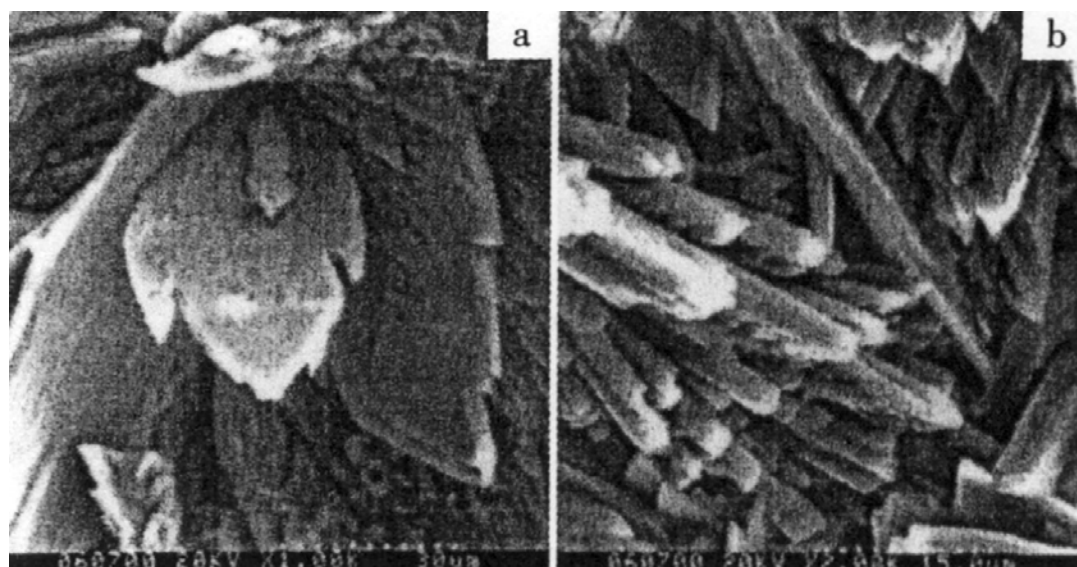


Рис. 1. Результаты SEM электроосажденного покрытия (4 В, 25 °С, 60 мин): а – температура гидротермальной обработки 150 °С; б – температура прокаливания 700 °С

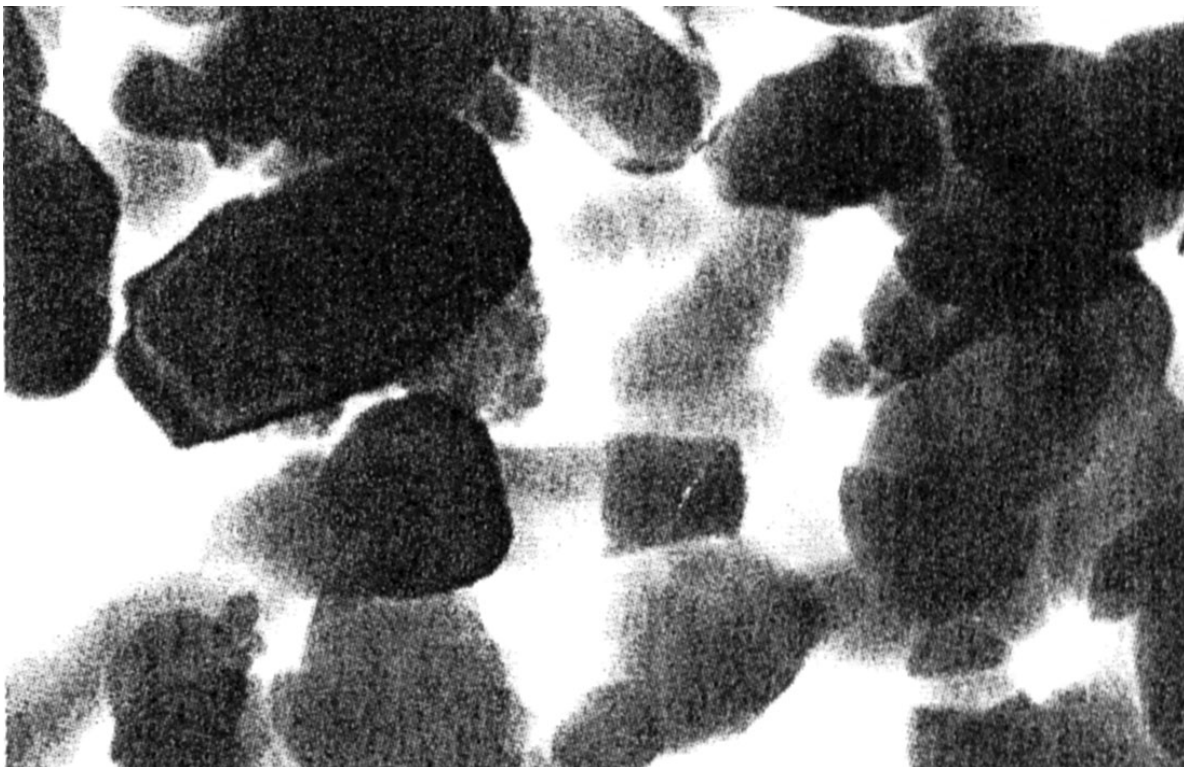


Рис. 2. Результаты TEM порошка с электроосажденным покрытием

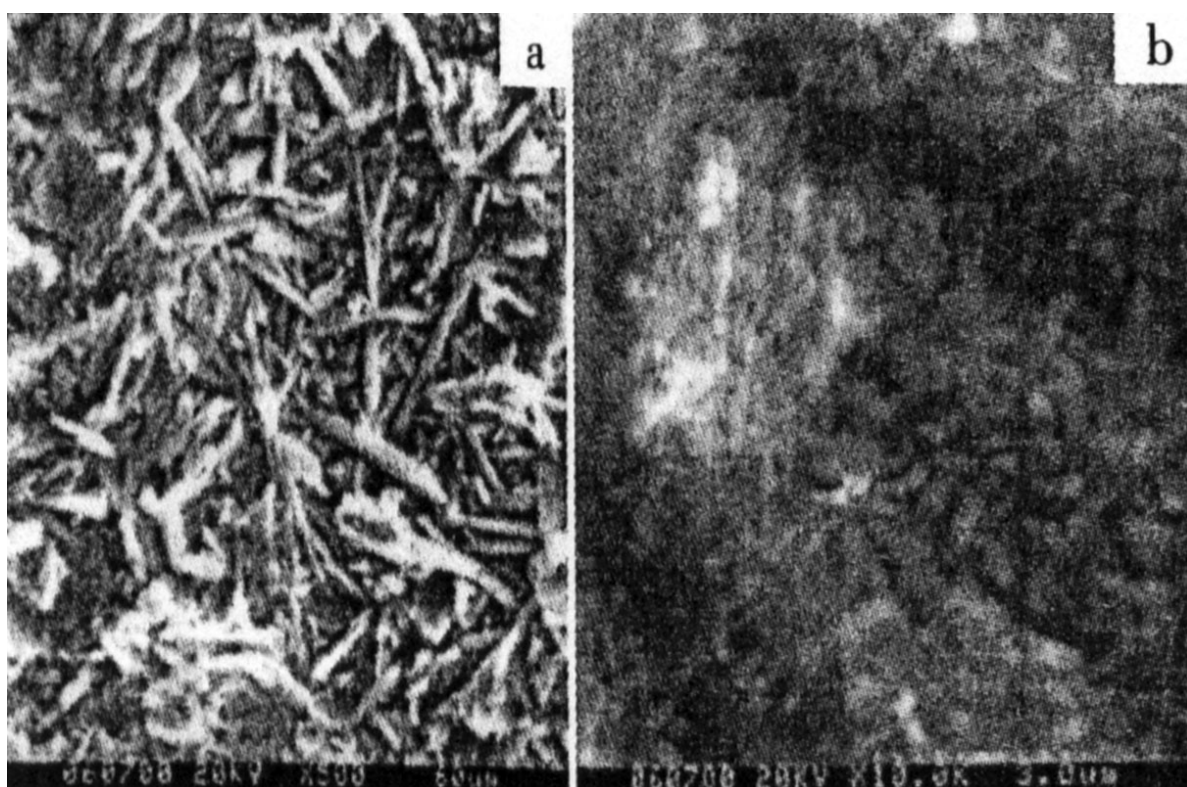


Рис. 3. Результаты SEM покрытия после 4 ч гидротермальной обработки: а – при 150 °С; б – при 700 °С

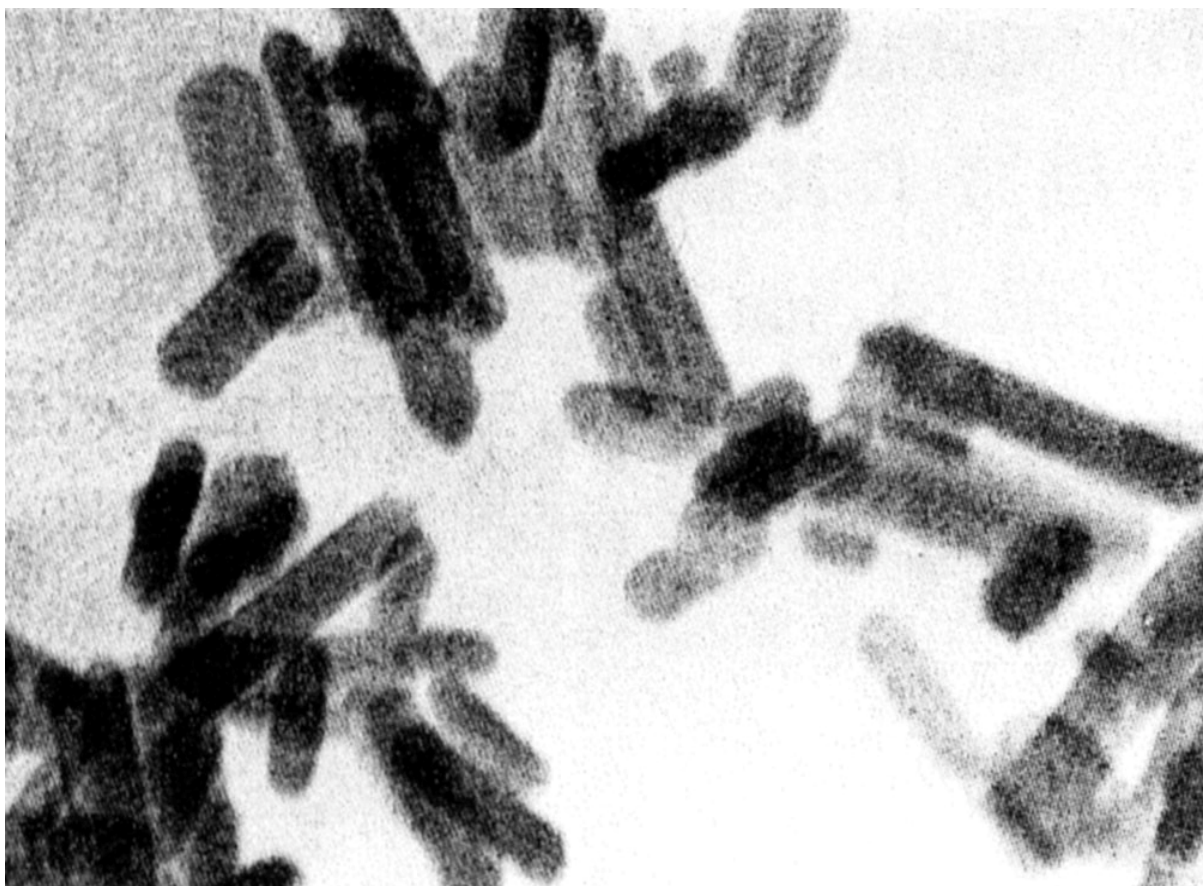


Рис. 4. Результаты ТЕМ гидротермально синтезированного порошка с покрытием (4 ч, 200 °С)

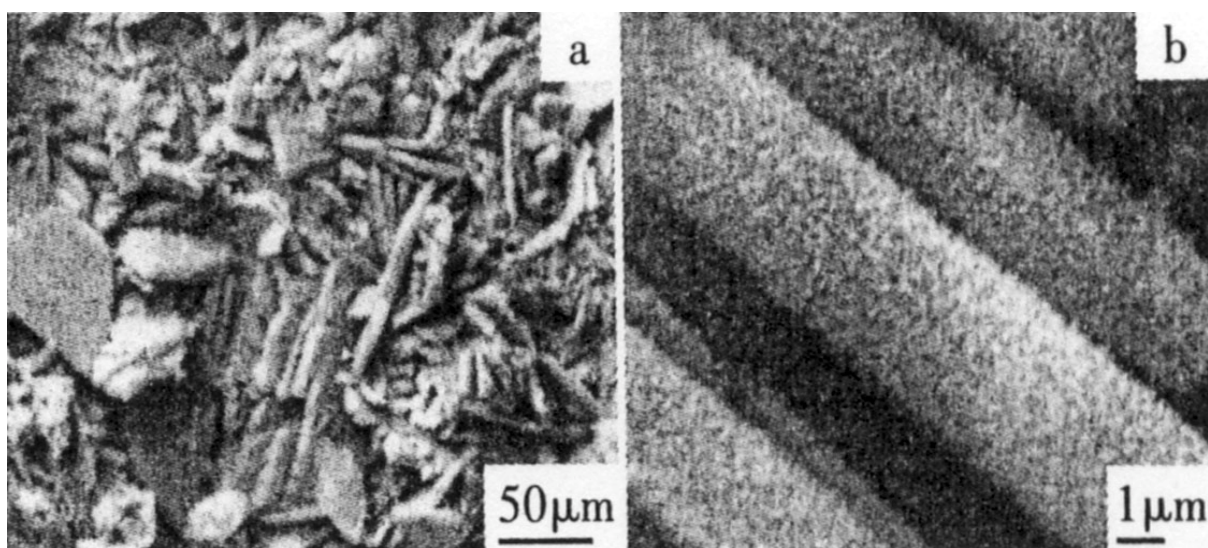


Рис. 5. Микрофотография покрытия после прокаливания при 700 °С (а, б –при разном увеличении)

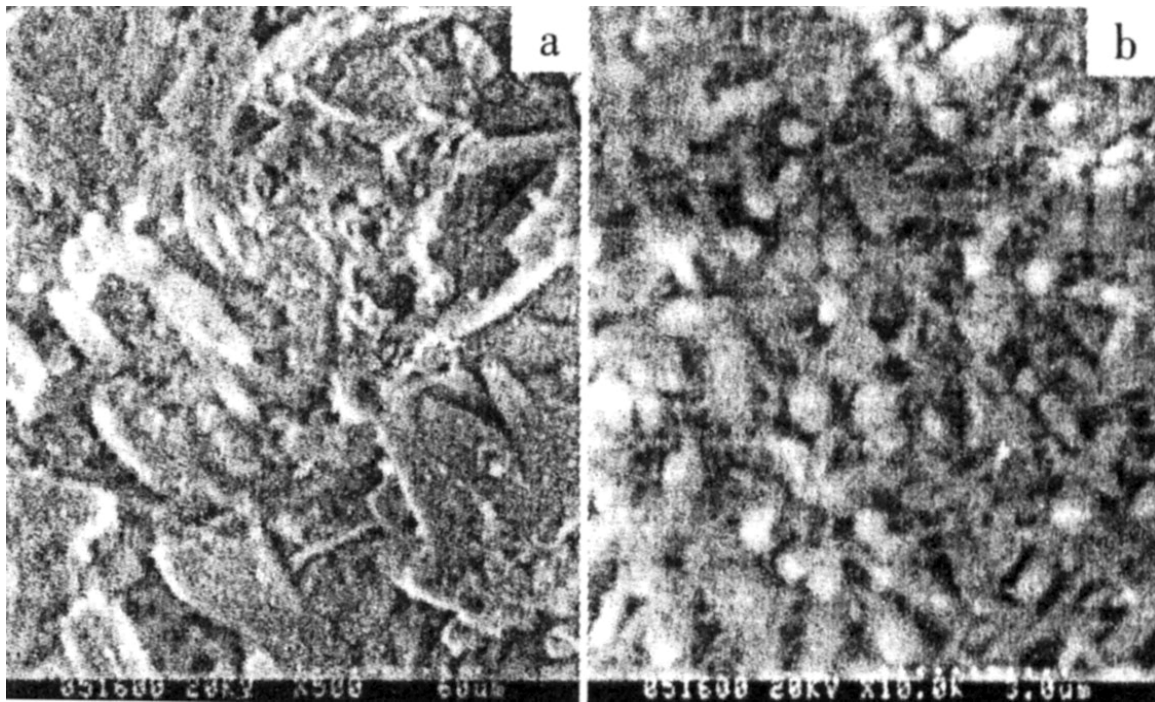


Рис. 6. Микрофотография покрытия после прокаливания при 800 °С (а, б – при разном увеличении)



Рис. 7. Микрофотография покрытия после прокаливания при 900 °С

Результаты испытаний показали на наличие смешанных покрытий пластинчатой и лентоподобной форм гидроксиапатита и CaHPO_4 , полученных на поверхности титана в растворе при 25 °С и напряжении 4 В (при соотношении $\text{Ca/P} = 1,3$). После 4 ч гидротермальной обработки в растворе при 150 и 200 °С при $\text{pH} = 12,0$ полученное нанопокрывание было составлено из гидроксиапатита игольчатой формы (при соотношении $\text{Ca/P} = 1,61$). С увеличением температуры рост кристаллов не наблюдали, но степень кристаллизации возрастала. После прокаливания при 700 °С фазовый состав покрытия не изменялся, но ввиду потери воды происходило агрегирование частиц. После прокаливания при 800 и 900 °С часть гидроксиапатита переходила в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при объемном соотношении 90:10 и 76:24 соответственно, при этом кристаллы оформлялись в виде пластинчатых и лентоподобных частиц. С увеличением температуры агрегирование становилось все более отчетливым. Полученное нанопокрывание биофазного материала способствовало росту кости.

1.5. Получение концентрированной суспензии Al_2O_3 с нанесенным на него нано- SiO_2

В технологическом университете Zhejiang (Китай) [6] микрокомпозиционную систему из Al_2O_3 , покрытого нано- SiO_2 , получили из золя SiO_2 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, свойства которых представлены в табл. 2 и 3, а схема получения шликера на их основе с последующим литьем геля приведена на рис. 8.

Таблица 2. Состав и размер частиц порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Химический состав, %				Размер, мкм
Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	
99,3	0,079	0,029	0,216	1,68

Таблица 3. Состав и свойства золя SiO_2

SiO_2 , масс. %	Na_2O , масс. %	pH	Плотность, г/см^3	Вязкость, $\text{МПа}\cdot\text{с}$	Размер частиц, нм
30,3	0,1	9,0	1,2	5,8	8 – 20

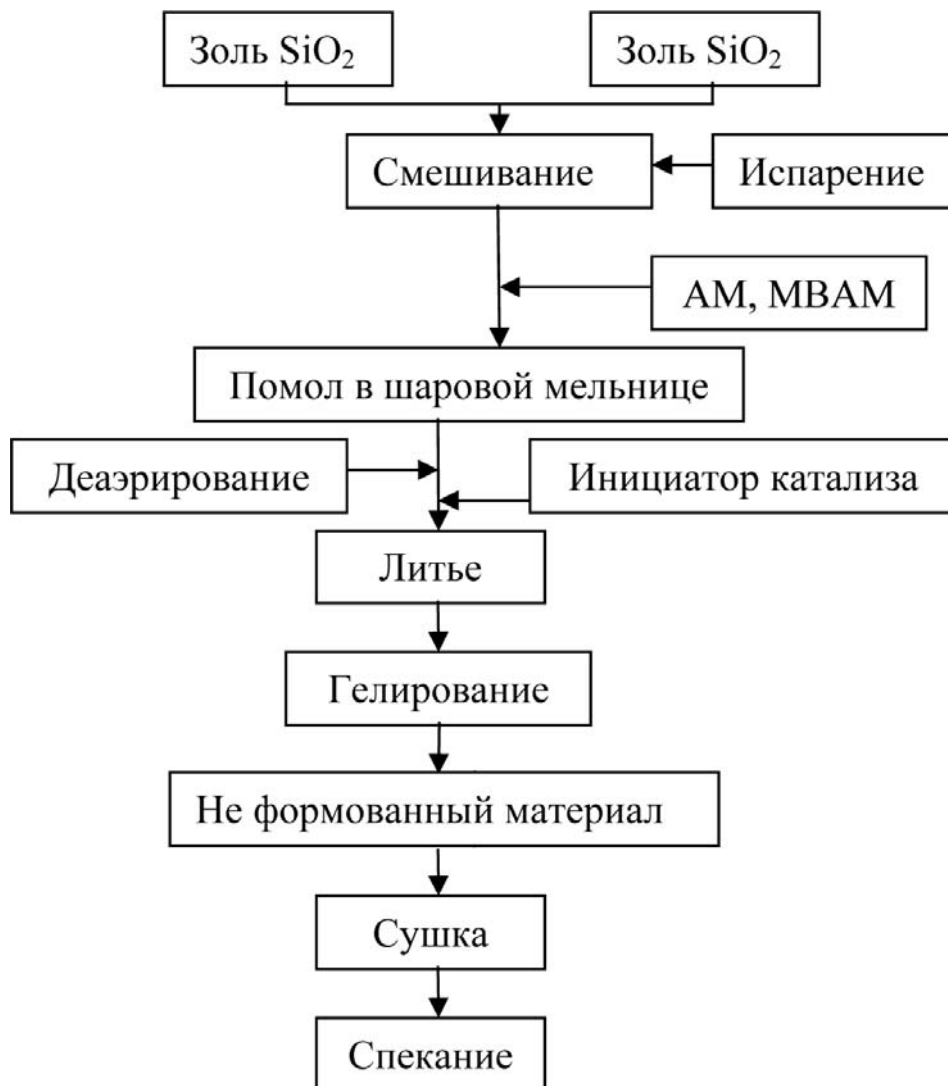


Рис. 8. Схема получения шликера из Al_2O_3 , покрытого нано- SiO_2

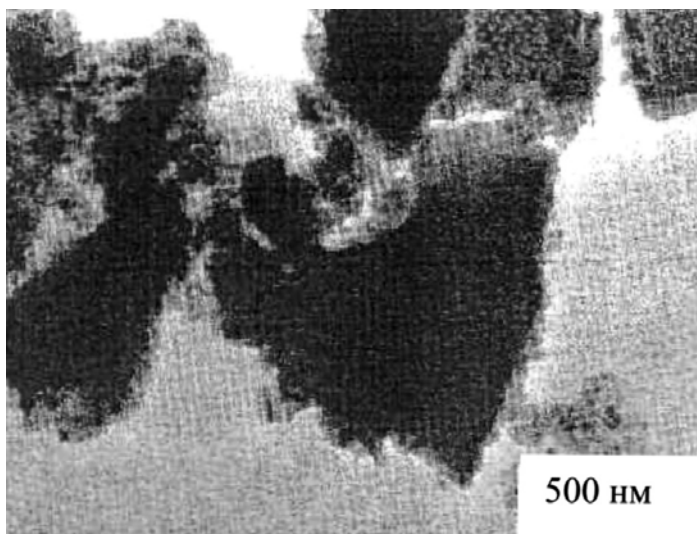


Рис. 9. Микрофотография частиц Al_2O_3 , покрытых нано- SiO_2

На рис. 9 – 12 приведены фотографии частиц Al_2O_3 , покрытых нано- SiO_2 , результаты ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием и зависимость вязкости от рН и содержания твердой фазы.

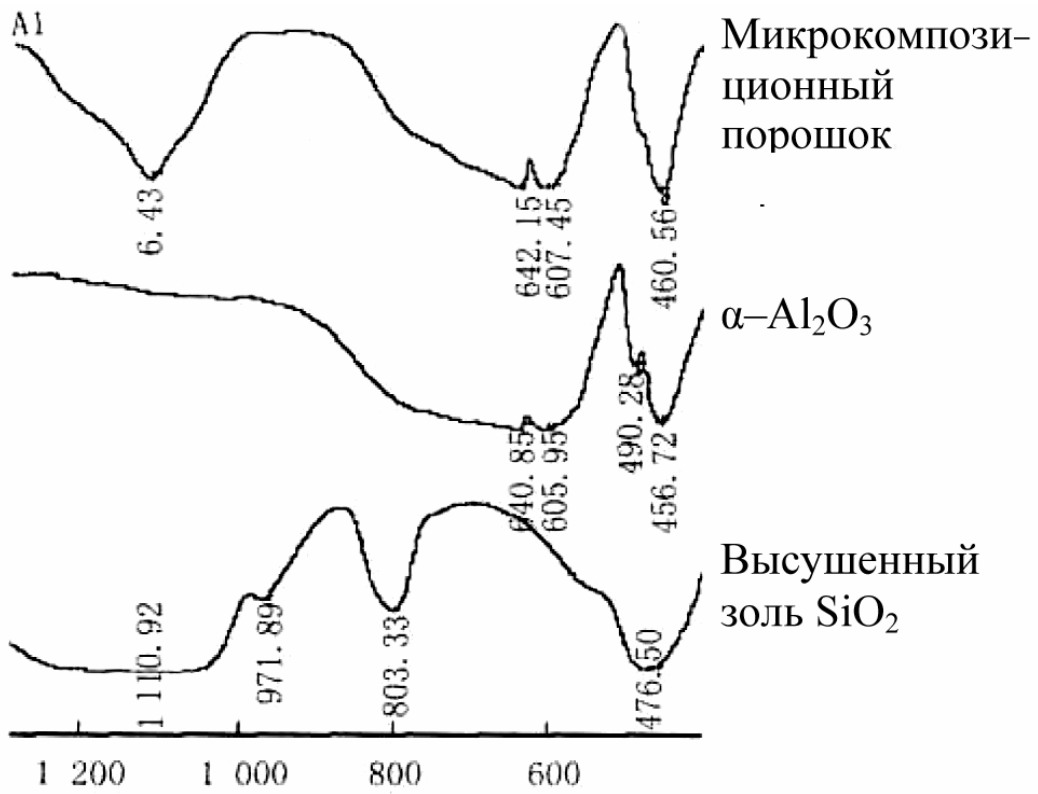


Рис. 10. ИК-спектры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, золь SiO_2 и микрокомпозиционного порошка

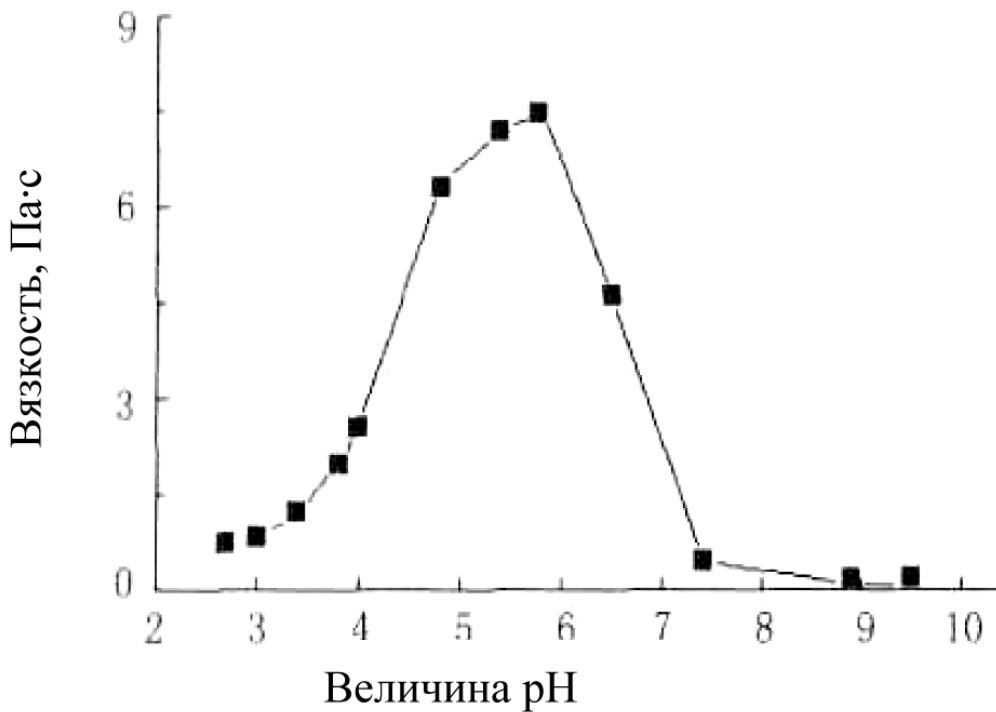


Рис. 11. Зависимость вязкости от величины pH для шликера из частиц Al_2O_3 , покрытых нано- SiO_2

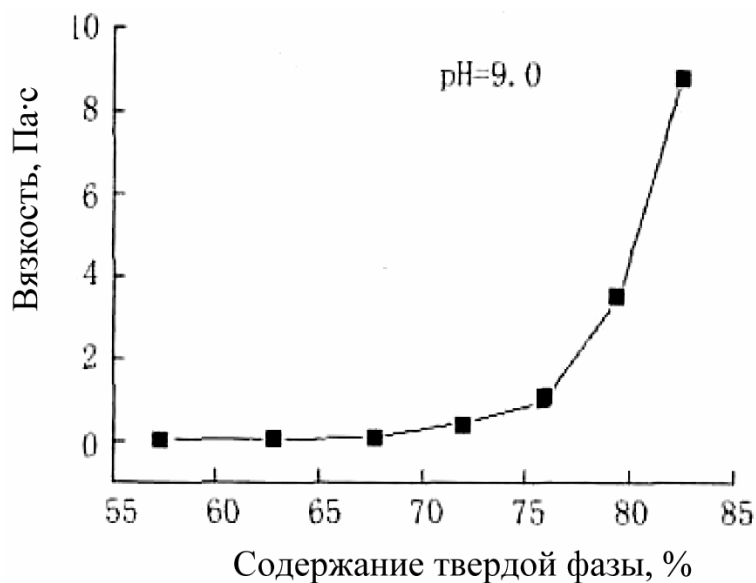


Рис. 12. Зависимость вязкости от содержания в шликере твердой фазы

В данной работе для получения соответствующих свойств полуфабриката особое внимание уделили получению концентрированной суспензии с низкой вязкостью и высоким содержанием твердой фазы. По данным просвечивающей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием установили, что на поверхности частиц Al_2O_3 после диспергирования Al_2O_3 в 30,3 масс. % золя SiO_2 происходило образование нанопокрyтия SiO_2 толщиной 30 – 50 нм и образование связи Si-O-Al-O. Частицы Al_2O_3 с нанопокрyтием SiO_2 оптимально диспергировались в суспензии при pH = 9,0 и при вязкости < 945 мПа·с. Суспензию с содержанием твердой фазы > 76 % получили за счет электростатических и пространственных эффектов адсорбции отрицательно заряженных коллоидных частиц SiO_2 . Литьем гелей, содержащих только 7,7 масс. % мономера (добавки), получили бездефектные полуфабрикаты с прочностью при изгибе 5,85 МПа при относительной плотности 62 %.

1.6. Получение золь-гель способом нанокристаллических пористых пленок TiO_2 и их структура

В Китайском университете Tianjin [7] золь-гель способом на стеклянных подложках получили пористые пленки нанокристаллического TiO_2 , используя в качестве прекурсора $Ti(OC_4H_9)_4$ и полиэтиленгликоль

(PEG) в качестве органической темплаты. На рис. 13 приведена модель получения коллоида TiO_2 -PEG.

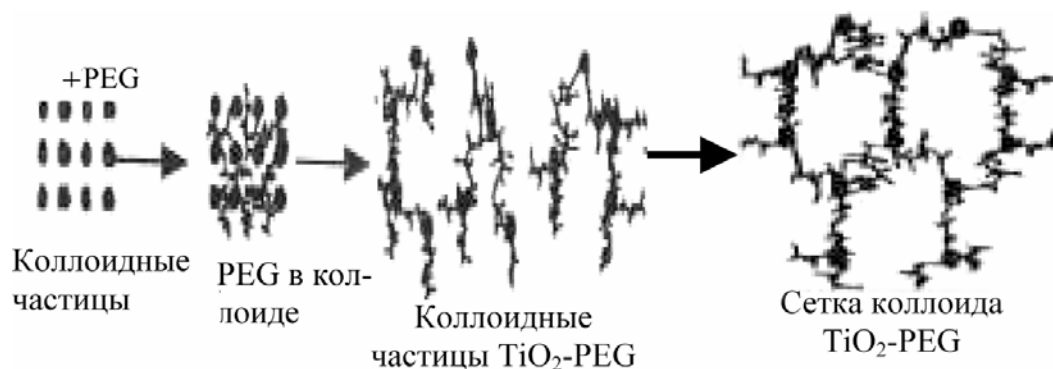


Рис. 13. Схема получения PEG в коллоиде TiO_2

Результаты термообработки и исследования морфологии поверхности пленок, а также химических и физических изменений, происходящих при золь-гель процессе, приведены на рис. 14 – 17.

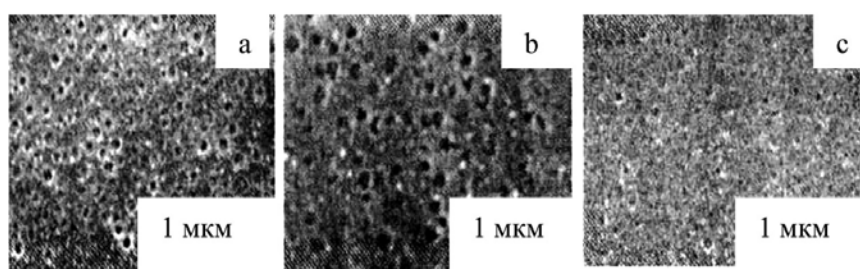


Рис. 14. Результаты сканирующей микроскопии пленок TiO_2 при различных отношениях $n(\text{H}_2\text{O})/n[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$:
 a – $n(\text{H}_2\text{O})/n[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4] = 1$; b – $n(\text{H}_2\text{O})/n[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4] = 2$;
 c – $n(\text{H}_2\text{O})/n[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4] = 3$

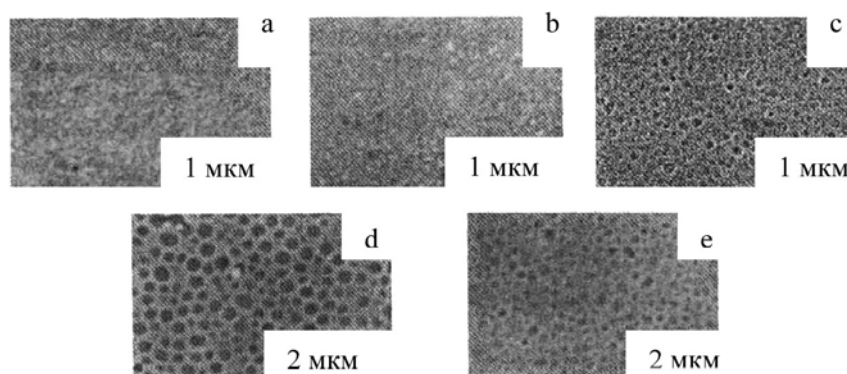


Рис. 15. Результаты сканирующей микроскопии пористых пленок TiO_2 ($550\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч) при различном содержании PEG и при различных скоростях нагрева: a – без PEG, $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$; b – 1,0 г в 100 мл золя, $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$; c – 2,0 г в 100 мл золя, $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$; d – 4,0 г в 100 мл золя, $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$; e – 4,0 г в 100 мл золя, $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

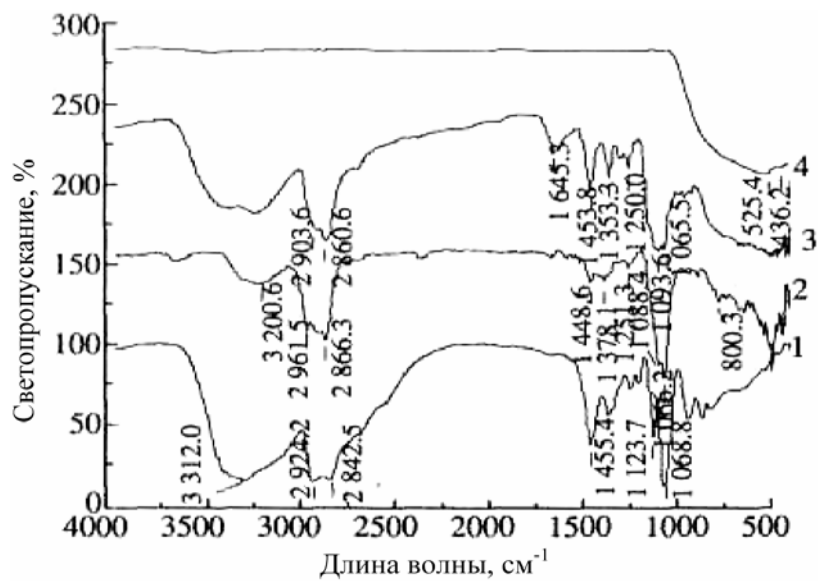


Рис. 16. ИК-спектры коллоидного титана, ксерогеля и порошков TiO_2 : 1 – $NH(C_2H_4OH)_2$; 2 – коллоид; 3 – ксерогель; 4 – порошки

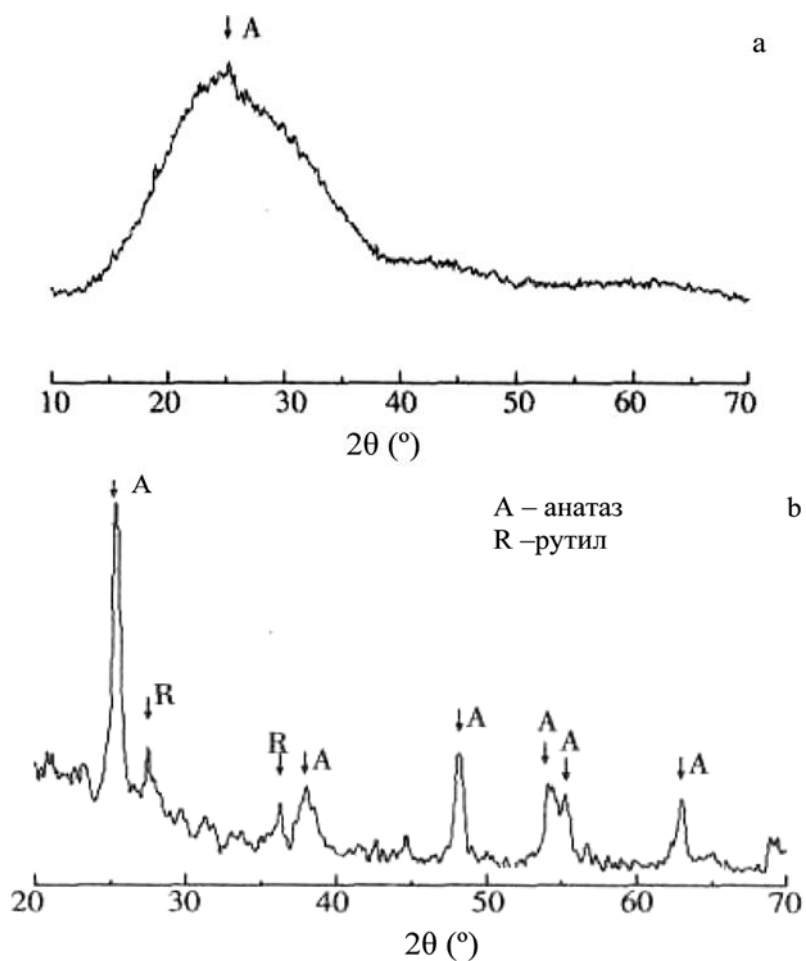


Рис. 17. Результаты рентгеновской дифракции пленки и порошка TiO_2 : а – пленка TiO_2 ; б – порошок TiO_2

Экспериментальные результаты показали, что размер пор нанокристаллических пористых пленок составил 50 – 500 нм, при этом размер пор контролировался количеством PEG и соотношением $n(\text{H}_2\text{O})/[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$. Скорость нагрева оказывала решающее влияние на получение совершенной пористой структуры.

1.7. Механизм роста наноразмерного SiC и устойчивость к окислению алмазных частиц с покрывным слоем

В научно-исследовательском институте сварки г. Osaka (Япония) [8] исследовали процесс нанесения покрытия SiC на частицы алмаза. Схема процесса представлена на рис. 18.

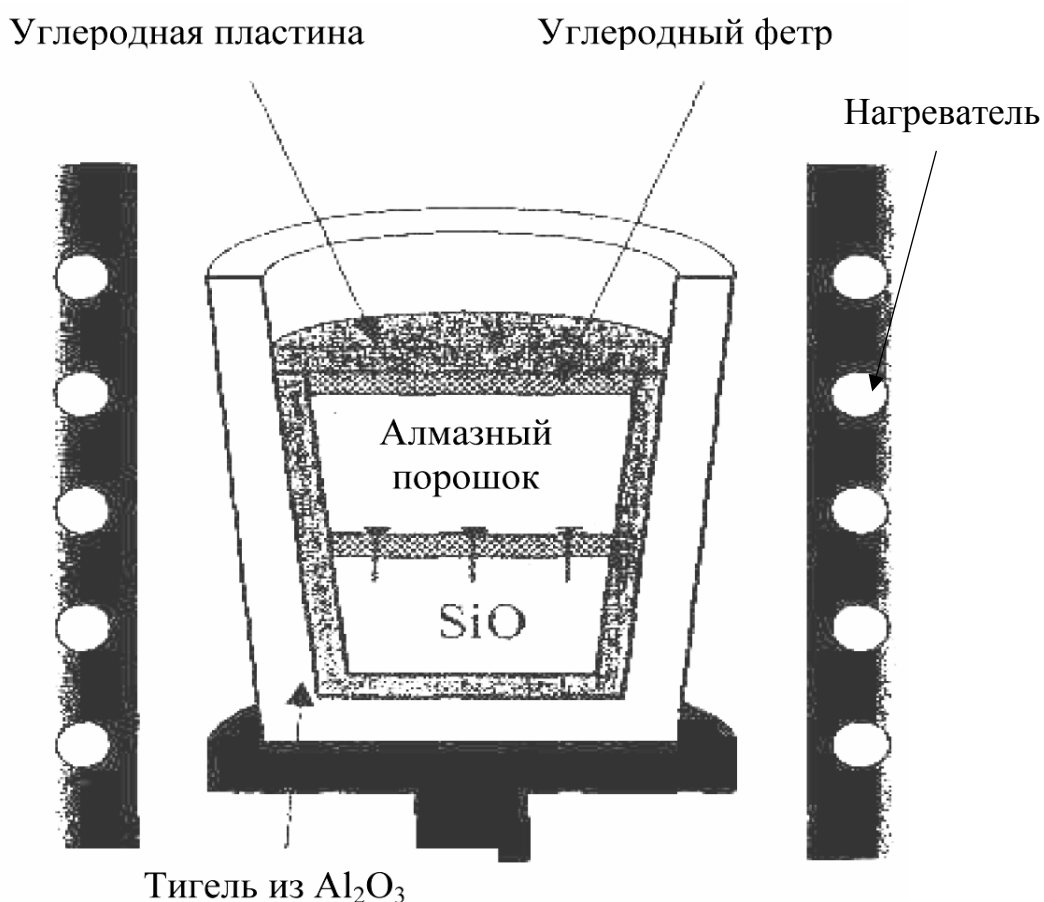


Рис. 18. Схема получения покрытия SiC на частицах алмаза

Порошки алмаза с размером частиц 20 – 30 мкм через углеродный фетр укладывали в тигле из Al_2O_3 на порошок SiO и в течение

1 – 90 мин нагревали при 1250 – 1450 °С под давлением 0,03 Па. Морфологию поверхности алмазных порошков после нанесения на них покрытия исследовали сканирующей электронной микроскопией, а толщину слоя SiC и устойчивость покрытия к окислению – термогравиметрией и дифференциально-термическим анализом. Результаты определений приведены на рис. 19 – 26.

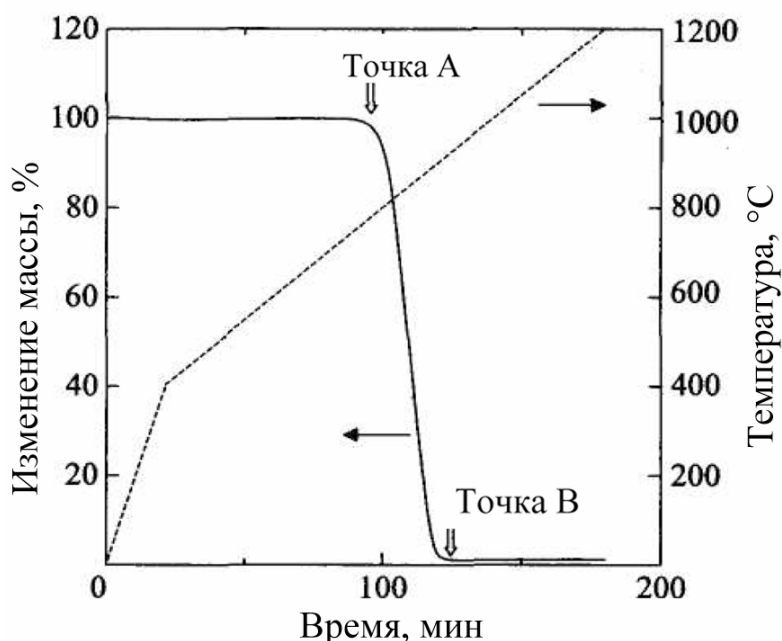


Рис. 19. Типичные кривые термогравиметрии алмазных частиц, покрытых SiC

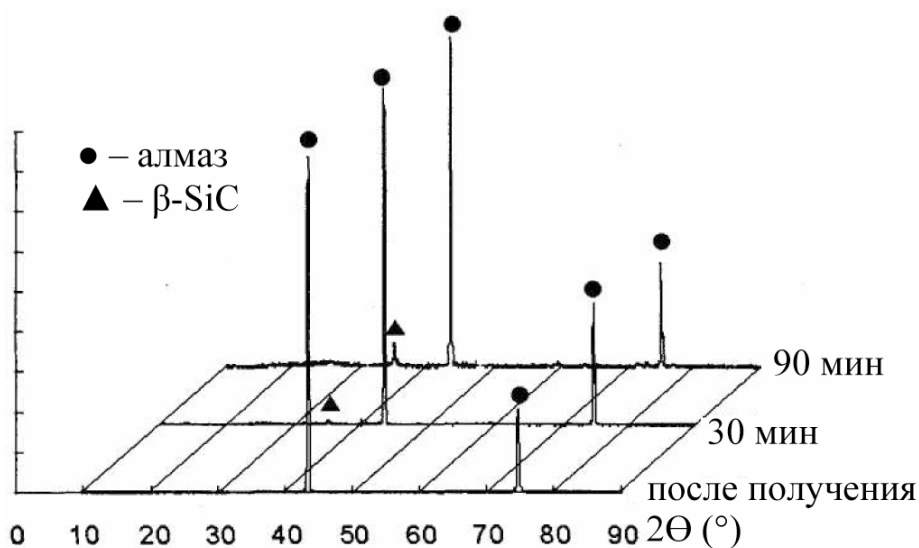
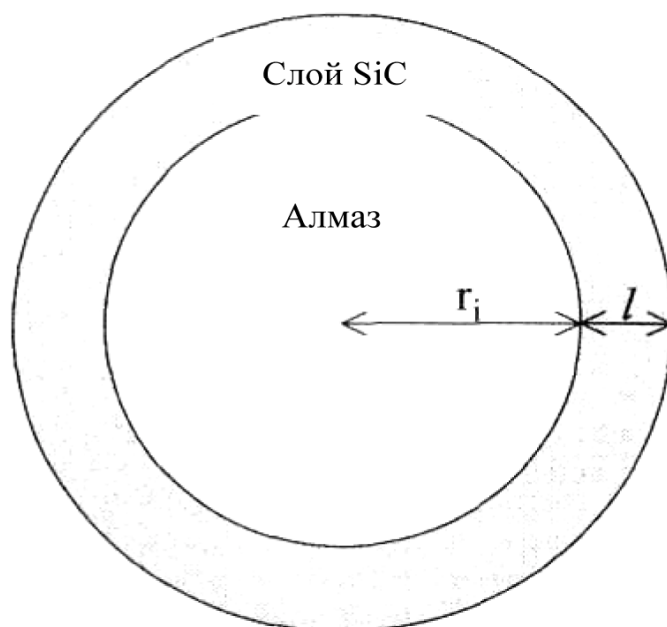
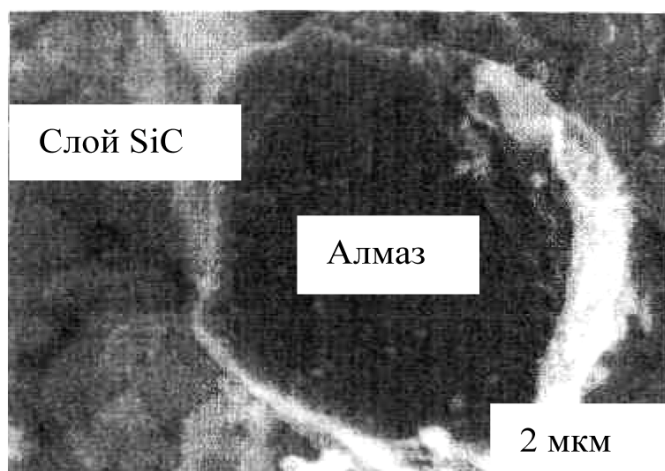


Рис. 20. Результаты рентгеновской дифракции алмазных частиц и алмазных частиц с нанесенным на них покрытием SiC

По полученным результатам разработали модель структуры, включающей алмазную сферу, покрытую однородным слоем SiC. Схема модели представлена на рис. 21.



*Рис. 21. Модель алмазной частицы с покрытием SiC по результатам сканирующей электронной микроскопии:
 r_i – радиус частицы алмаза; l – толщина слоя SiC*

Процесс роста слоя SiC разделялся на две стадии: на первой происходило образование слоя SiC толщиной ~ 15 нм за счет реакции между паром SiO и алмазными частицами; на второй – осаждение наноразмерных гранул SiC на слое SiC за счет реакции между паром SiO и CO. Величина кажущейся энергии активации образования слоя SiC на частицах алмаза составила 100 кДж/моль, что служит доказательст-

вом, что процесс получения покрытия SiC был обусловлен парофазовой реакцией, результат которой приведен на рис. 22. На рис. 23 показана зависимость толщины слоя SiC от времени выдержки при различных температурах.

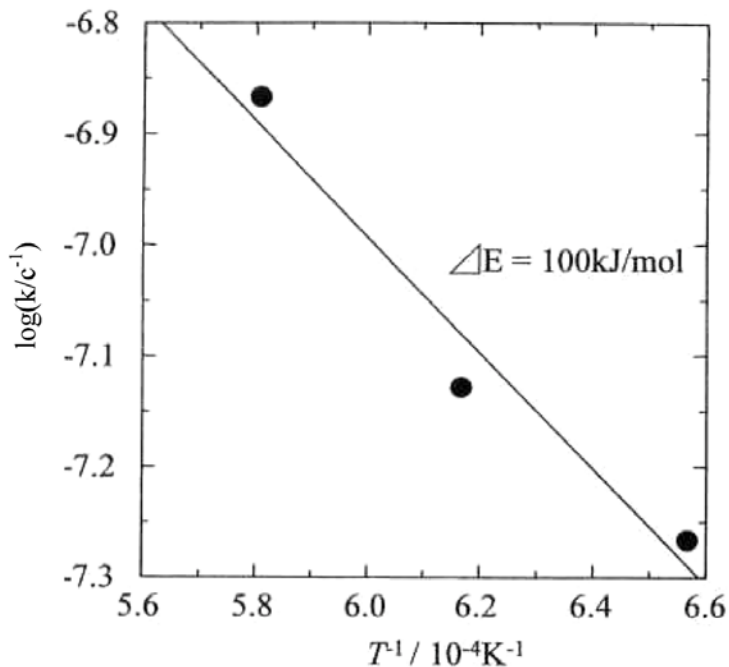


Рис. 22. Величина кажущейся энергии активации реакции между алмазом и газообразным SiO

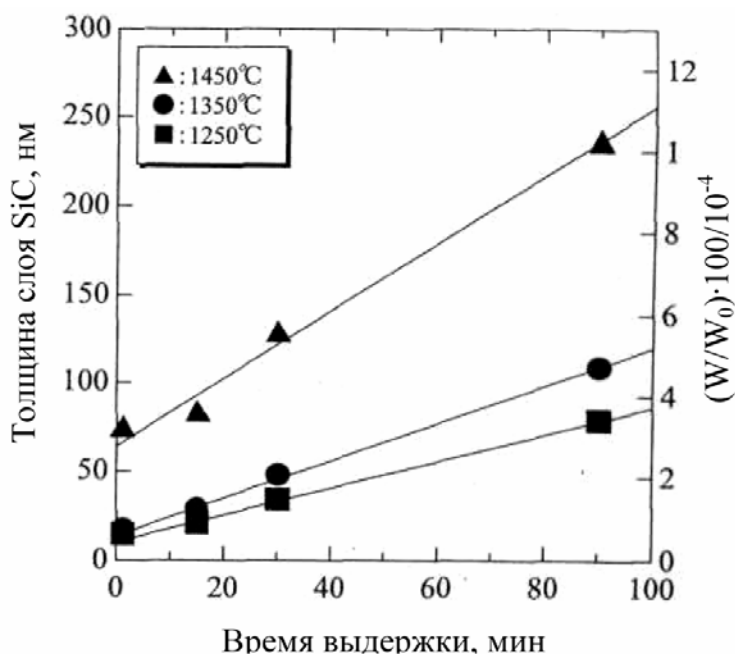


Рис. 23. Зависимость толщины покрытия и привеса массы от времени выдержки при образовании SiC

Устойчивость к окислению частиц алмаза с нанесенными на них покрытиями определялась толщиной слоя SiC, при этом окисление частиц алмаза начиналось при 950 °С, что на 400 °С выше, чем у частиц алмаза без покрытия. На рис. 24 приведены результаты сканирующей электронной микроскопии алмазных частиц с покрытием SiC, обработанных при различном времени выдержки при 1350 °С, а на рис. 25 и 26 – зависимости начальной температуры окисления и изменения массы от времени выдержки.

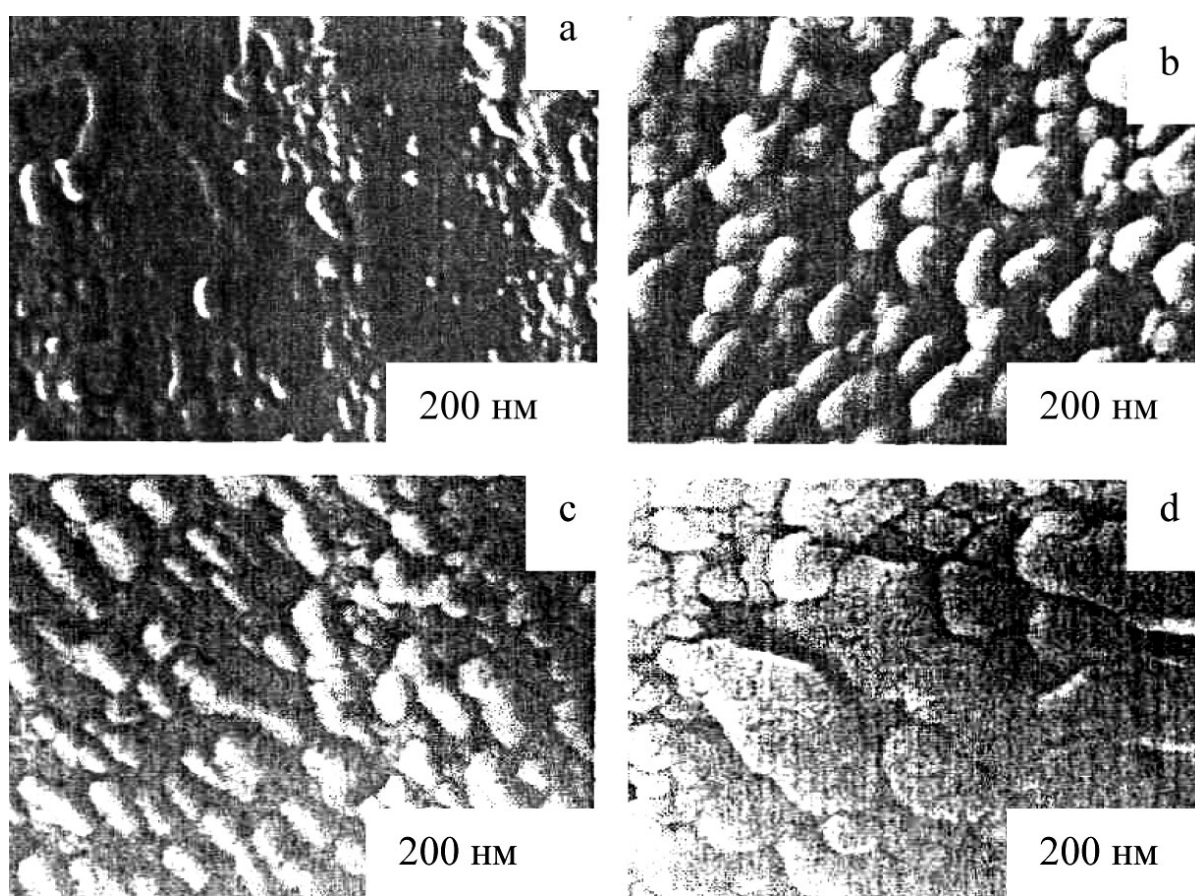


Рис. 24. Микрофотографии алмазных частиц с покрытием SiC после термообработки при 1350 °С: a – 1 мин; b – 15 мин; c – 30 мин; d – 90 мин

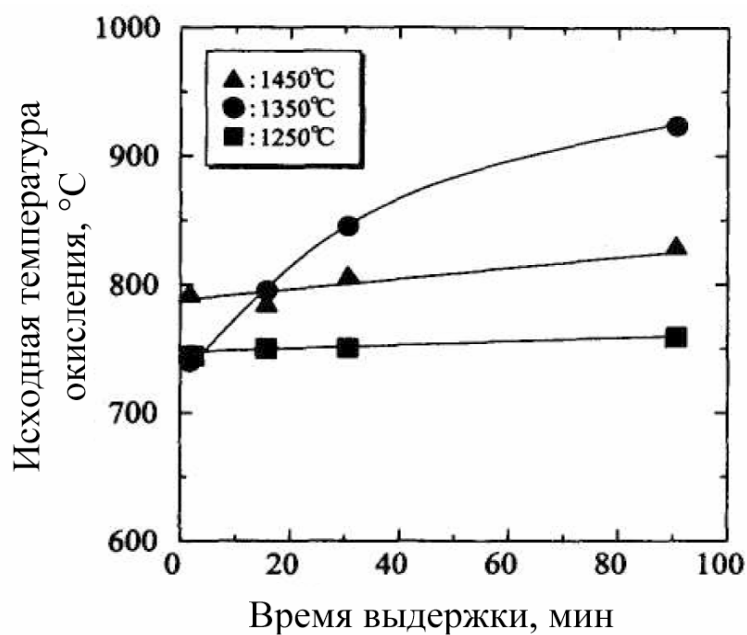


Рис. 25. Исходная температура окисления алмазных частиц с нанесенным на них покрытием SiC

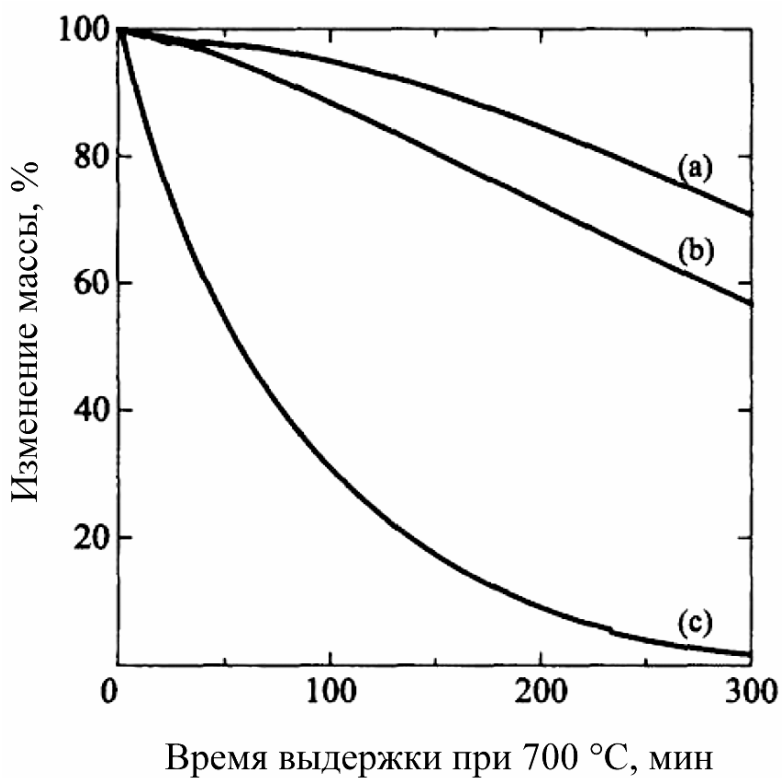


Рис. 26. Кривые термографии: а – для алмазных частиц; б – алмазных частиц с покрытием SiC, термообработанных 30 мин на воздухе при 1350 °С; с – нагретых 90 мин на воздухе при 700 °С

1.8. Стабилизация тетрагонального ZrO_2 в окисляемых нанокпозиционных покрытиях $Zr-Si-N$

Во французском институте FEMTO-ST [9] реактивным напылением композиционных мишеней $Zr-Si$ получили и исследовали рентгеновской дифракцией, микроспектроскопией и разрядной эмиссионной оптической спектроскопией нанокпозиционные покрытия $Zr-Si-N$. Полученные характеристики окисления покрытия $Zr-Si-N$ сопоставили с результатами окисления покрытия ZrN . Введение Si в количестве 3 – 5 ат. % в покрытие на основе ZrN способствовало началу окисления при ~ 100 °С. Структура оксидного слоя сильно зависела от содержания в пленке Si : в пленках ZrN существовала только моноклинная модификация ZrO_2 ; смесь моноклинной и тетрагональной сингоний ZrO_2 была установлена при промежуточной концентрации Si , и только тетрагональная модификация была обнаружена при высоком содержании Si . Стабилизация тетрагональной формы рассмотрена с точки зрения внедрения элементов добавки в оксидный слой, образования внутренних напряжений в окисляющихся пленках и среднего размера кристаллов в зернах ZrO_2 покрытия $Zr-Si-N$, нанесенных на подложки из стали и кремния и окисленных на воздухе при 600 – 750 °С. Полученные напылением и окисленные пленки исследовали XRD и другими методами исследования.

1.9. Влияние структуры кристалла и размера частиц на характеристики толстых пленок нанокристаллического In_2O_3 с добавкой олова (ITO)

Пленки из ITO широко используют в качестве оптических датчиков благодаря их высокой электропроводности и высокой прозрачности в видимой части спектра. Имеются сведения, что тонкие пленки ITO показали хорошую чувствительность к газообразным NO_2 и NO . В связи с недостатком данных по толстым пленкам в национальном университете Kyungpook (Корея) [10] методом соосаждения с нанометрической точностью контролировали структуру кристаллов и размер частиц ITO. Для изучения влияния структуры кристаллов и размера наноразмерных частиц порошка ITO на характеристики сенсор-

ных свойств исследовали два вида сенсорных ИТО, обладающих кубической и ромбоэдрической структурами кристаллов с размером частиц 15 нм, и тремя видами ИТО с размерами частиц 15, 30 и 70 нм при ромбоэдрической структуре кристаллов.

На рис. 27 и 28 приведены результаты рентгеновской дифракции порошков ИТО, синтезированных при различных условиях, и результаты просвечивающей электронной микроскопии этих порошков.

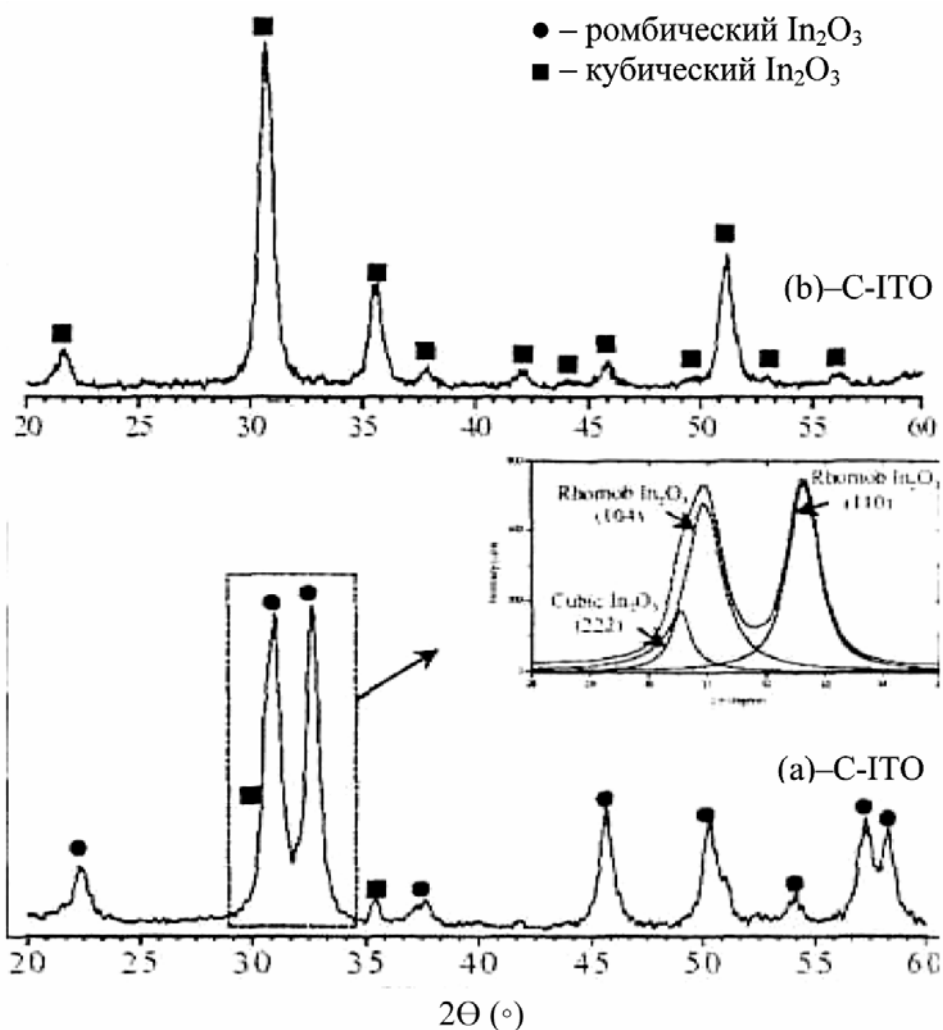


Рис. 27. Результаты рентгеновской дифракции порошков ИТО, синтезированных при различных условиях для получения ромбоэдрической и кубической структур полученных порошков

Из рис. 28 следует, что размеры частиц обоих порошков одинаковы и составляют 15 нм в диаметре. Оказалось, что два нанокристаллических порошка ИТО, имеющих одинаковый размер частиц, обладали различной кристаллической структурой.

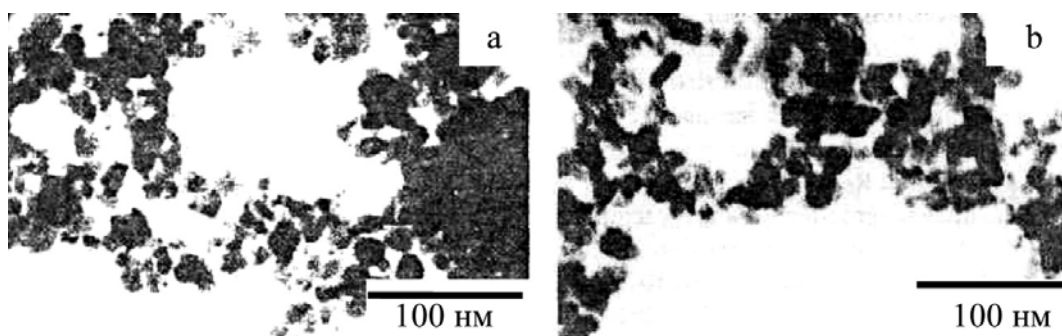


Рис. 28. Результаты просвечивающей электронной микроскопии нанокристаллических порошков: а – R; б – С-ИТО

Величины сопротивлений нанокристаллических толстых пленок ИТО при различных температурах приведены на рис. 29.

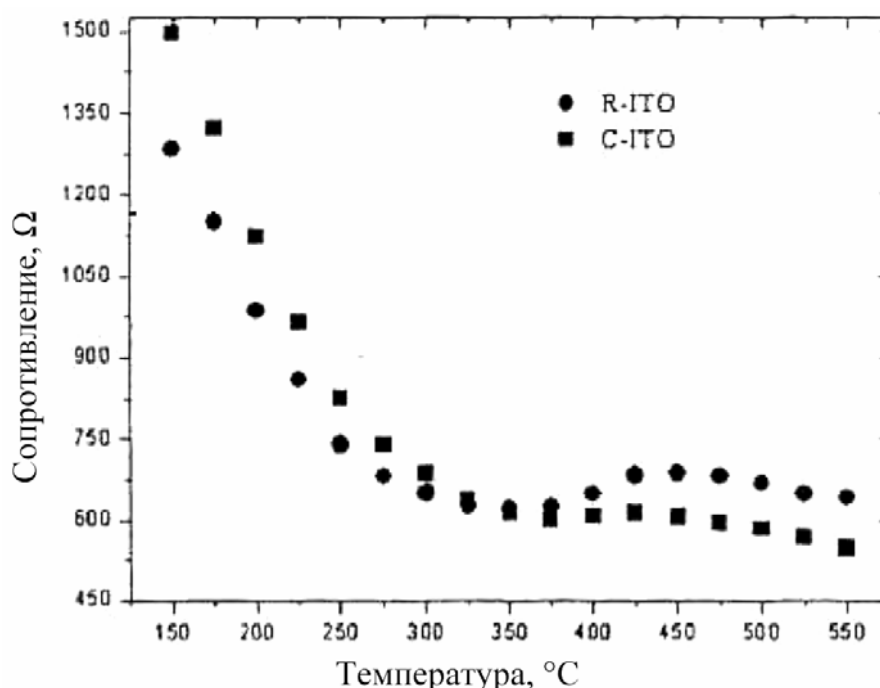


Рис. 29. Сопротивление нанокристаллических толстых пленок R-ИТО и С-ИТО, замеренных при различных температурах в сухом воздухе

Газовую чувствительность пленок исследовали в камере с сухим воздухом (при концентрации влаги < 1 часть/млн) или в среде этанола, разбавленного в сухом воздухе. Сенсорные датчики из ИТО с мелкими размерами частиц обладали лучшей чувствительностью, чем ИТО с большими размерами частиц. На рис. 30, 31 приведены зависимости чувствительности толстых пленок ИТО в сухом воздухе от различных температур и от концентрации газообразного этанола при 350 °C; размер частиц и удельная поверхность порошков ИТО (А, В и С).

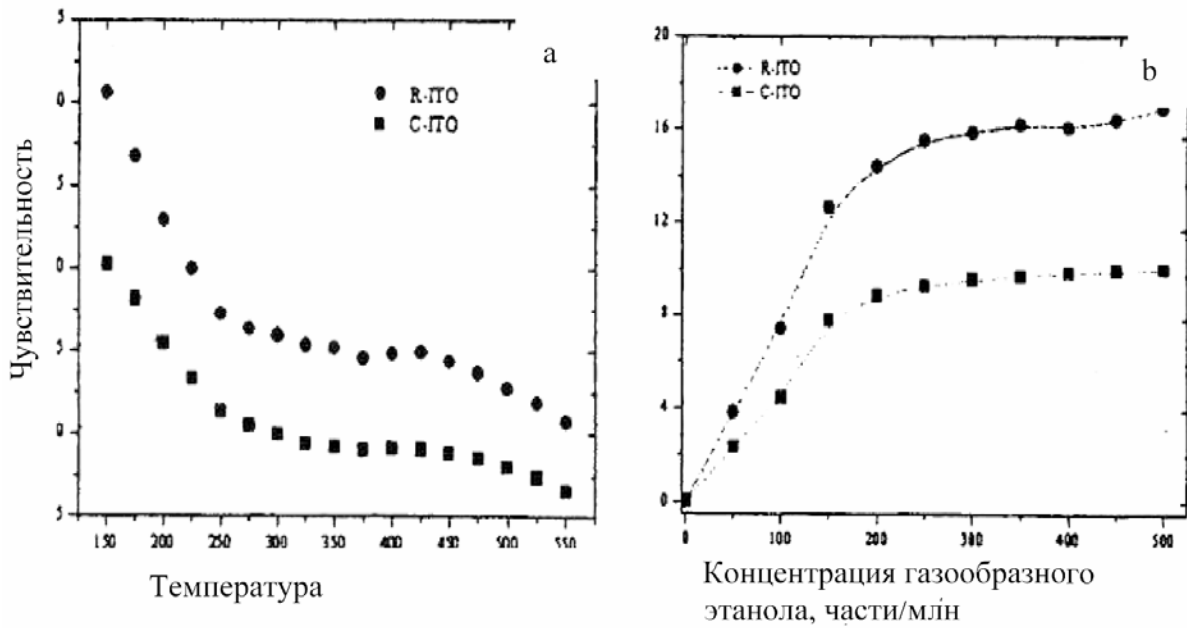


Рис. 30. Зависимости чувствительности толстых пленок ИТО от различных условий: а – чувствительность нанокристаллических толстых пленок R-ИТО и С-ИТО в сухом воздухе при различных температурах при содержании 200 частей/млн газообразного этанола; б – зависимость чувствительности от концентрации газообразного этанола при 350 °С

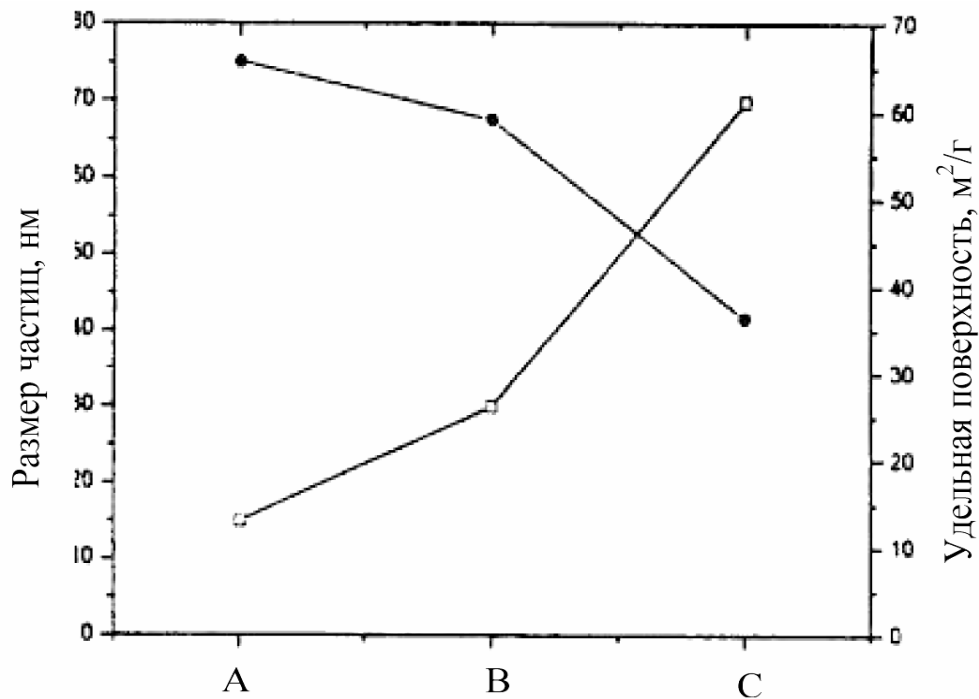


Рис. 31. Размер частиц и удельная поверхность порошков ИТО (А, В и С)

По данным рентгеновской дифракции размеры частиц синтезированных порошков составили соответственно 15, 30 и 70 нм, а величина удельной поверхности, определенная низкотемпературной адсорбцией азота, составила соответственно ($\text{м}^2/\text{г}$) 65,7; 59,1 и 36,4.

На рис. 32 и 33 приведены микрографии порошков ИТО различной зернистости и поверхности толстых пленок ИТО, полученных из этих порошков.

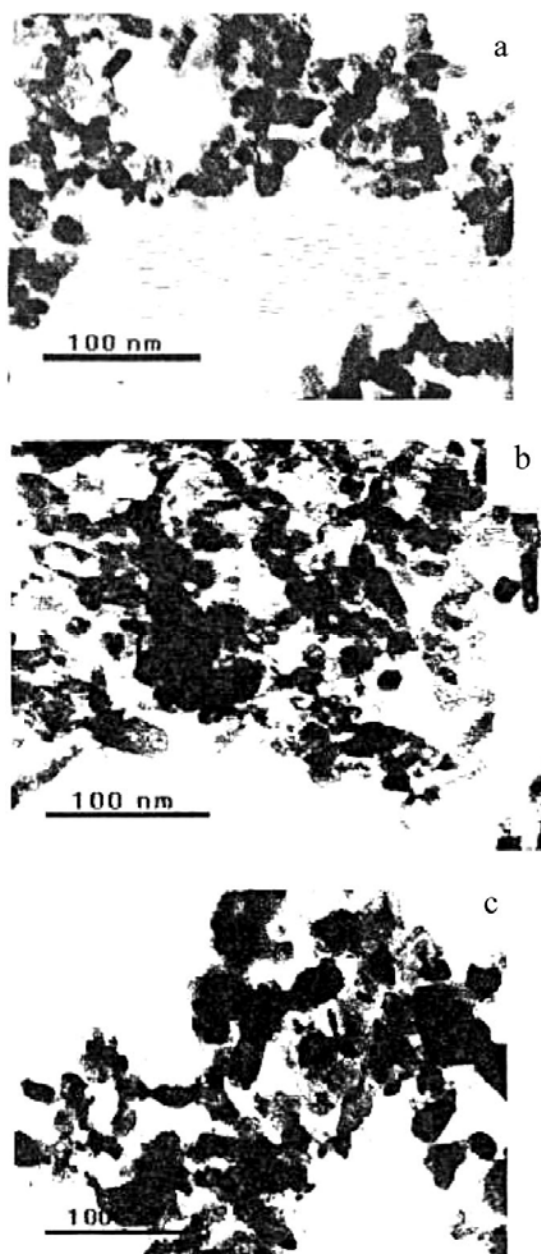


Рис. 32. Микрография трех различных порошков ИТО: а – 15 нм; б – 30 нм; с – 70 нм

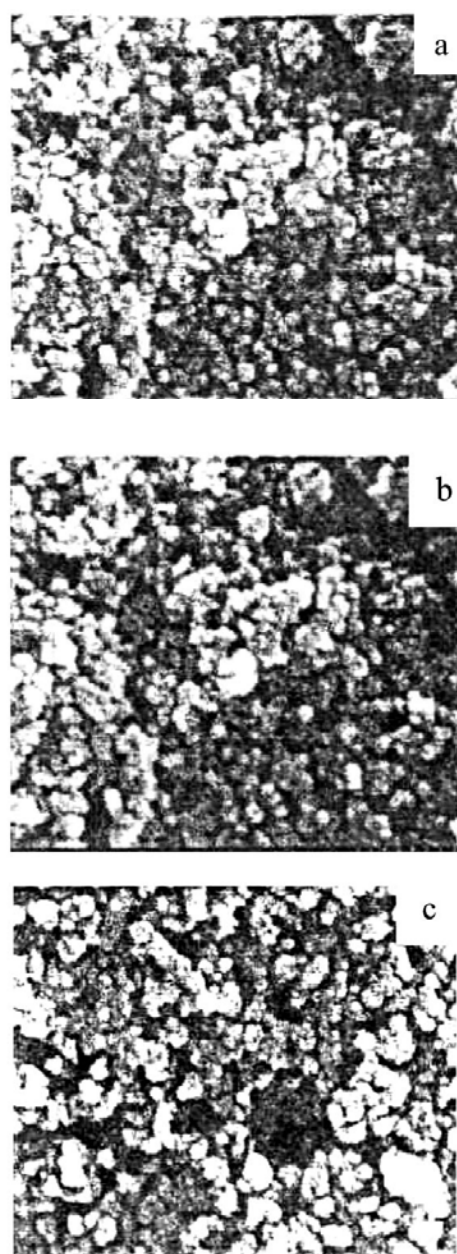


Рис. 33. Результаты SEM поверхности толстых пленок ИТО: а – 15 нм; б – 30 нм; с – 70 нм

Из рис. 32 и 33 видно, что все три вида нанокристаллических порошков ИТО имеют сходную форму, ромбоэдрическую структуру кристаллов, но различный размер частиц. Представленные на рис. 33 поверхности толстых пленок, полученных методом шелкографии, образуют пористую поверхность, способствующую увеличению эффективной площади адсорбции.

1.10. Получение и спекание в плазме искрового разряда материалов на основе Si_3N_4 , покрытого наноразмерным TiN

В японском университете Hokkaido [11] на β -SiAlON и Si_3N_4 наносили покрытие TiN путем осаждения TiO_2 на поверхность частиц в процессе контролируемого гидролиза $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ и последующего азотирования в среде NH_3 . Размер частиц TiN, покрывающих β -SiAlON и Si_3N_4 , составил 10 – 20 нм. Спеканием при 1500 °C в плазме искрового разряда композиционных частиц TiN/ β -SiAlON получили керамику с сетками TiN шириной 0,1 – 0,5 мкм, а при 1600 °C – изолированные зерна TiN размером 0,1 – 2,0 мкм, расположенные в матричном SiAlON. Полученная в плазме искрового разряда керамика TiN/SiAlON имела относительную плотность > 95 %, независимо от количества TiN. Полученная керамика TiN/SiAlON (25 об. %) обладала пониженным электросопротивлением ($\sim 10^{-0,3}$ Ом·см), что позволило использовать ее для электроискровой обработки материалов.

1.11. Получение гетерогенной нуклеацией с последующим ростом зерен мелкозернистых порошков муллита с покрытием

В китайском университете Nanjing [12] для получения композиционных частиц с однородным распределением компонентов использовали гетерогенную нуклеацию с последующим ростом кристаллов. На рис. 34 приведена схема получения порошков муллита, а на рис. 35 показана микрография композиционных частиц.

Мелкие частицы α - Al_2O_3 , обеспечивающие образование центров нуклеации и снижающие кинетический барьер нуклеации в пересыщенном растворе, использовали как центры нуклеации в суспензии пересыщенного золя SiO_2 .

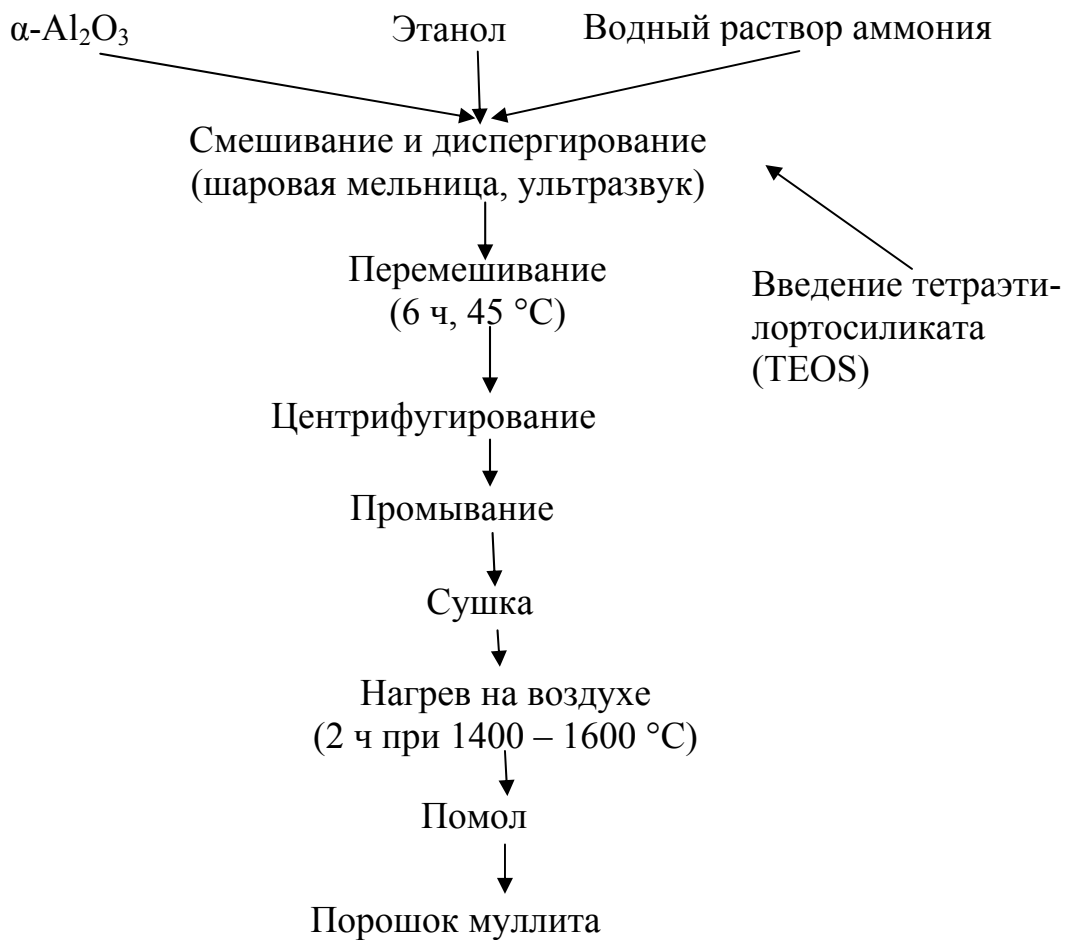


Рис. 34. Схема получения порошков муллита

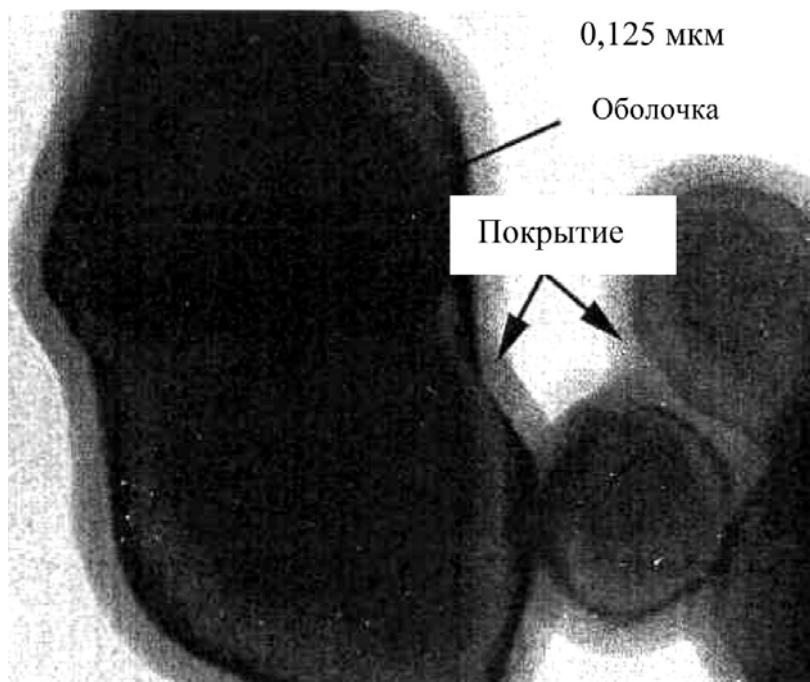


Рис. 35. Микрография композиционных частиц

На рис. 36 приведены данные рентгеновской дифракции исходного материала и композиционных частиц.

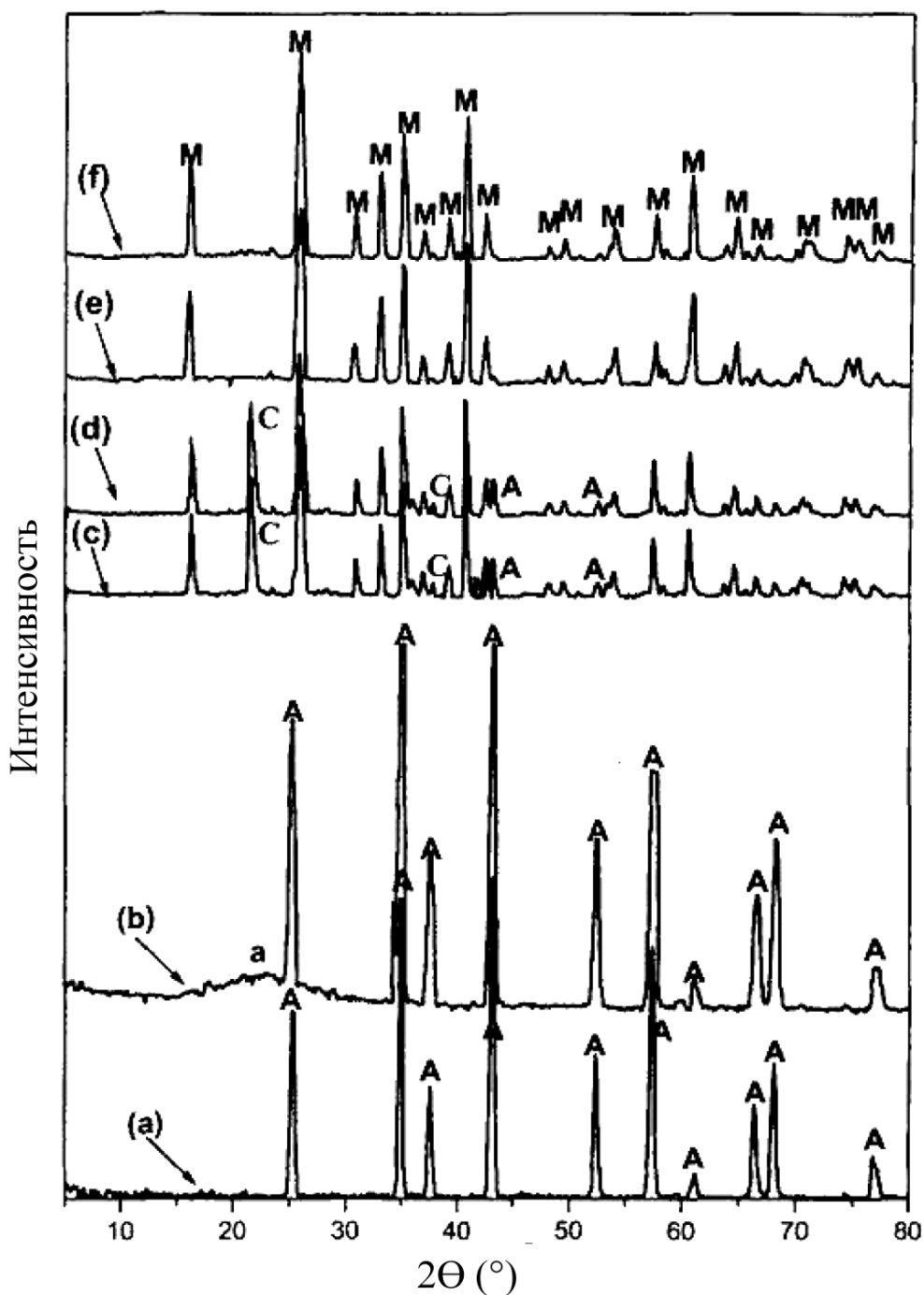


Рис. 36. Результаты рентгеновской дифракции:
a – исходного материала; *b* – композиционных частиц;
c – композиционных частиц, прокаленных при 1400 °С;
d – при 1450 °С; *e* – при 1500 °С; *f* – при 1600 °С; *A* – корунд;
C – кристобалит; *M* – муллит

Сканирующая электронная микроскопия показала, что порошки муллита, прокаленные 2 ч при 1500 °С, после помола состояли из частиц размером 0,3 – 0,7 мкм (рис. 37).

Полученные порошки муллита не агломерировались, поэтому тонкие порошки легко получали помолом в шаровой мельнице. Анализ распределения частиц по размерам показал, что средний диаметр частиц составил 0,53 мкм и почти 80 % частиц порошка имели размер > 1 мкм, что и показано на рис. 38.

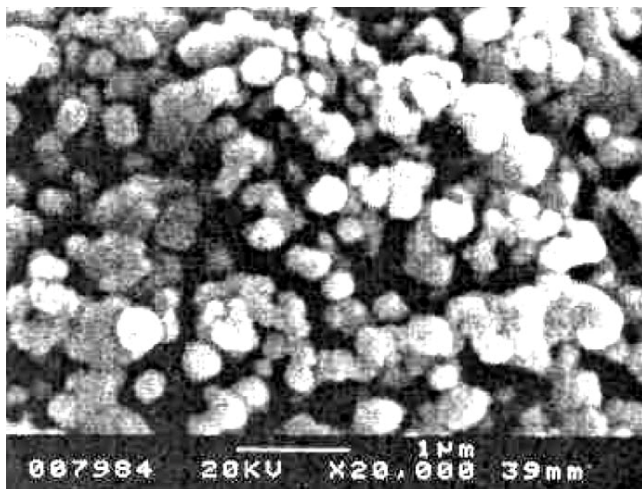


Рис. 37. Результат SEM порошка муллита

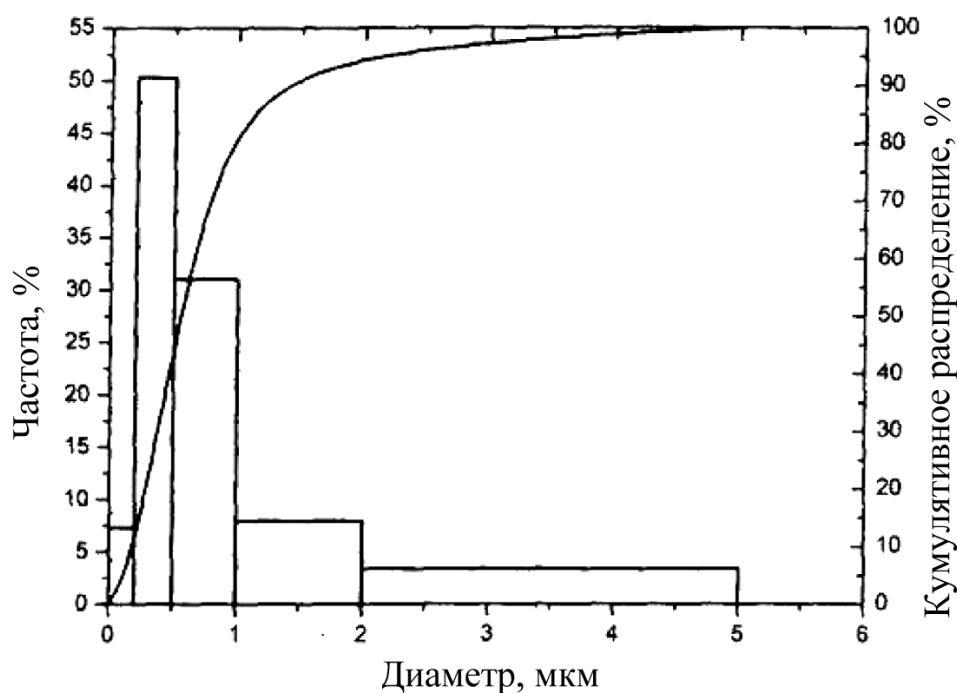


Рис. 38. Гистограмма распределения частиц по размерам порошка муллита

1.12. Новый способ получения толсто пленочного чувствительного керамического материала

В китайском университете Bohai [13] исследовали свойства $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ и $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ – термочувствительных толсто пленочных

материалов с положительным температурным коэффициентом. Вторым материалом использовали для замещения дорогого RuO_2 и порошков серебра. Использование указанных материалов позволило повысить свойства толстых пленок и резко снизить стоимость. Схема получения микропорошков $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ химическим соосаждением приведена на рис. 39.

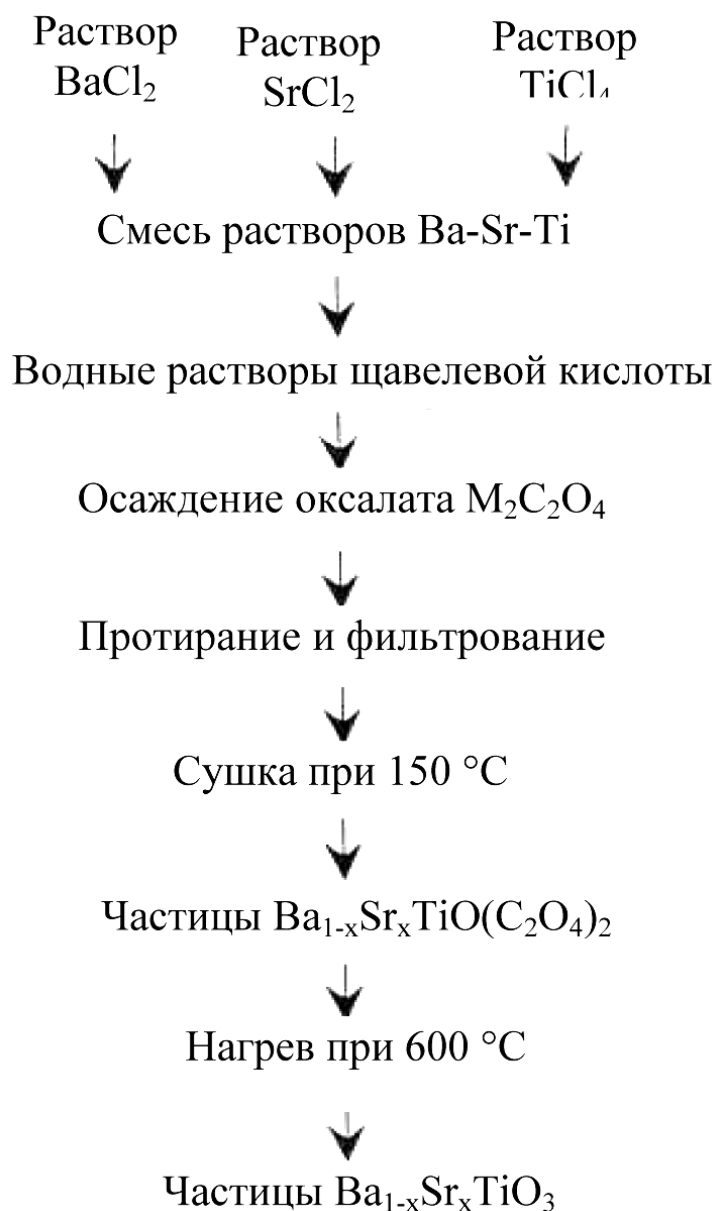


Рис. 39. Схема процесса соосаждения

Результаты исследований показали, что PEG и безводный этанол препятствовали агломерации гранул при получении нанопорошков. Кроме того, PEG с большой молекулярной массой не вреден для здо-

ровья людей. На рис. 40 – 44 приведены микрофотографии микропорошков, схема получения нанопорошков, микрофотографии толсто пленочного материала, кривые зависимости R-T образцов пленки и микрофотография нанопорошков; а в табл. 4 и 5 – характеристики сопротивлений при различных температурах и свойства образцов.

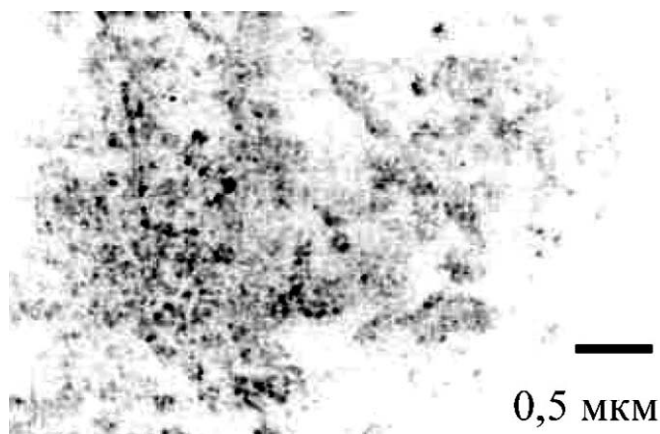


Рис. 40. Результат TEM микропорошков $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

Таблица 4. Свойства образцов $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, обладающих положительным температурным коэффициентом сопротивления

Образцы	x/Па	$T_c(^{\circ}C)$	$\rho_{20^{\circ}}/\Omega \cdot cm$	ρ_{max}/ρ_{min}
1	550	90	0,0158	55
2	650	80	0,0186	85
3	750	70	0,0205	115
4	850	60	0,0225	150

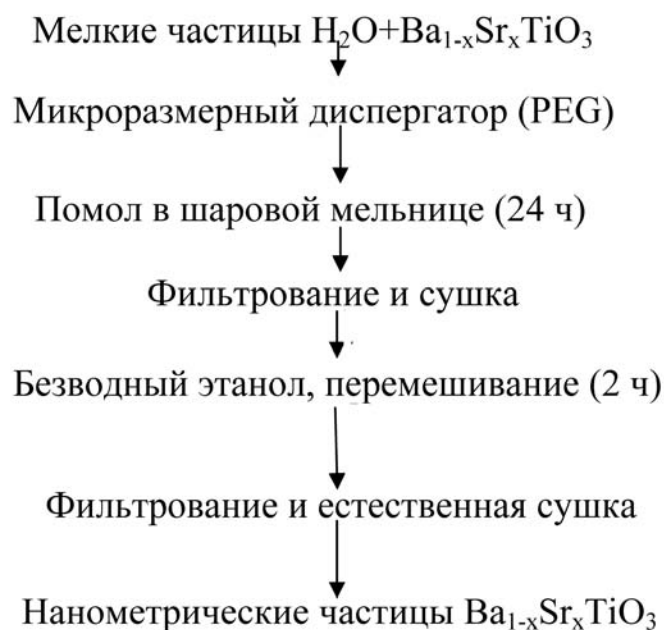


Рис. 41. Схема получения нанопорошков $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

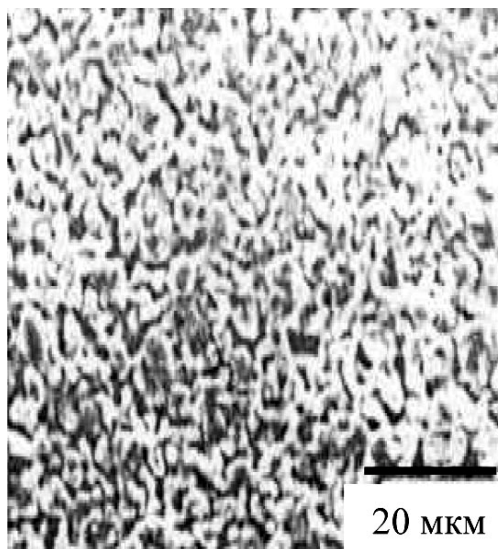


Рис. 42. Микрофотография толстой пленки

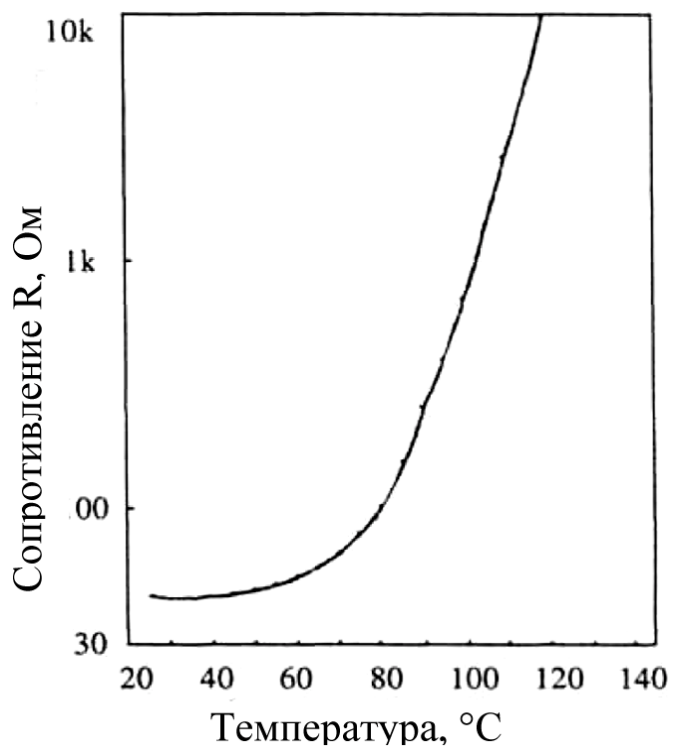


Рис. 43. Характеристики R-T для образца 2

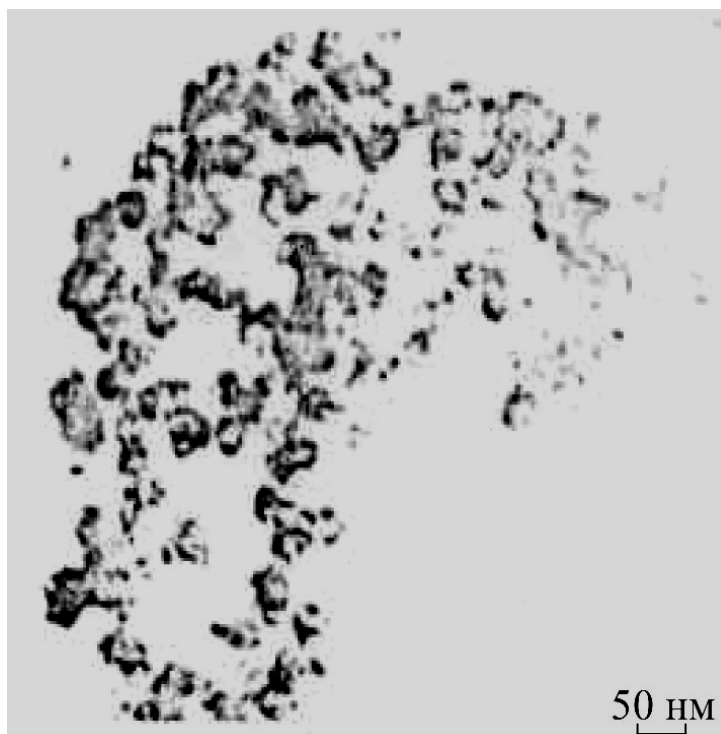


Рис. 44. Микрофотография нанопорошков

Таблица 5. Характеристики сопротивлений R(Ω) синтезированных пленок при различных температурах

T, °C	25	40	50	55	60	65	70
R, Ω	45,5	44,6	46,6	48,9	52,2	57,2	65,1
T, °C	75	80	85	90	95	100	105
R, Ω	77,1	101,6	151,4	255	395	694	1,25kΩ
T, °C	110	120	130	140	150	–	200
R, kΩ	2,5	9,2	32,8	105	380	–	32,5 MΩ

1.13. Нанокпозиционные слои керамических оксидов и металлов, полученные реактивным напылением потока газа

В институте материаловедения в г.Вienroder (Германия) [14] реактивным напылением газового потока получили тонкие нанокпозиционные слои керамических оксидов в сочетании с второй металлической фазой. Две наноразмерные керамические фазы (TiO₂ и Al₂O₃) диспергировали друг в друга соосаждением из двух различных мишеней. В качестве второй фазы для исследования влияния твердых и мягких металлов были выбраны вольфрам и медь. Низкое содержание водорода (1 – 2 ат. %), определенное масс-спектрометрией, служило показателем низкой пористости образцов и указывало на эффективное удаление остаточного газа с поверхности растущих пленок. Рентгеновская дифракция показала, что пленки на основе TiO₂ состояли из зерен рутиловой фазы при среднем размере зерен <10 нм. Механические и трибологические характеристики полученных покрытий толщиной 3 – 4 мкм определили микроиндентором и трением стержня по диску. В случае пленки из TiO₂ пластическая микротвердость составила до 24,1 ГПа и до 14,8 ГПа в случае пленки из Al₂O₃. Для оптимальных составов пленки из TiO₂ величина коэффициента износа при сухом трении сферы из Al₂O₃ составила 0,35·10⁶ мм³/Н·м. У пленки TiO₂ и Al₂O₃ с добавками металла в отсутствие смачивания и наличия трения стержня о диск величина коэффициента износа составила 0,1·10⁶ мм³/Н·м.

1.14. Лазерное плакирование наночастиц Al_2O_3 на полученные плазменным напылением керамические покрытия

В университете аэронавтики и астронавтики Nanjing (Китай) [15] рентгеновской дифрактометрией, сканирующей электронной микроскопией и методами измерения микротвердости исследовали фазовый состав, микроструктуру и микротвердость керамических композиционных покрытий $Al_2O_3+13\% TiO_2$, нанесенных на сталь 45 с последующим лазерным плакированием на него наночастиц Al_2O_3 . Технологические параметры плазменного напыления приведены в табл. 6, а на рис. 45 – 50 показаны результаты рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и потерь массы при износе полученных покрытий.

Таблица 6. Технологические параметры плазменного напыления

Покрытие	Скорость потока Ar, л·ч ⁻¹	Скорость потока H ₂ , л·ч ⁻¹	Напряжение, V	Сила тока, A	Расстояние напыления, мм
NiCrAl	2400	50	55	500	110 – 130
$Al_2O_3+TiO_2$	2400	70	70	600	110 – 130

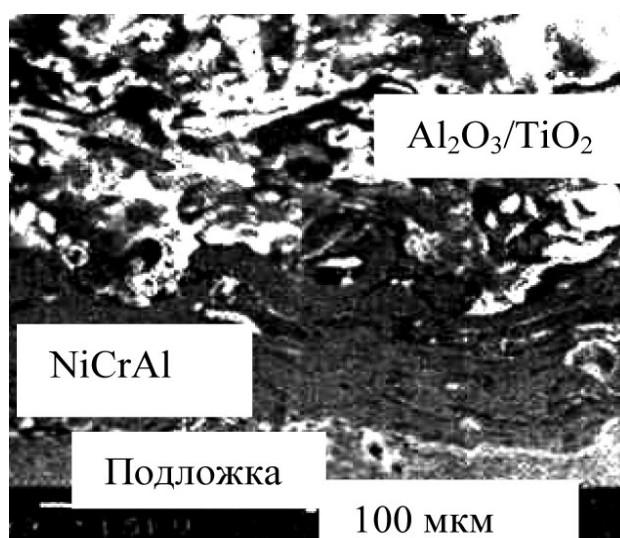


Рис. 45. Морфология поперечного сечения плазмонанпыленного керамического покрытия Al_2O_3/TiO_2

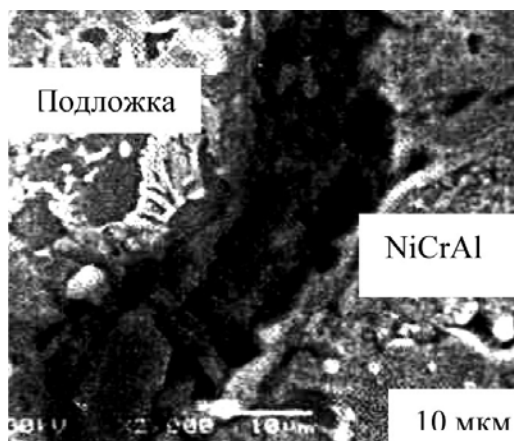


Рис. 46. Морфология поверхности раздела между слоем NiCrAl и матричным плазмонапыленным покрытием

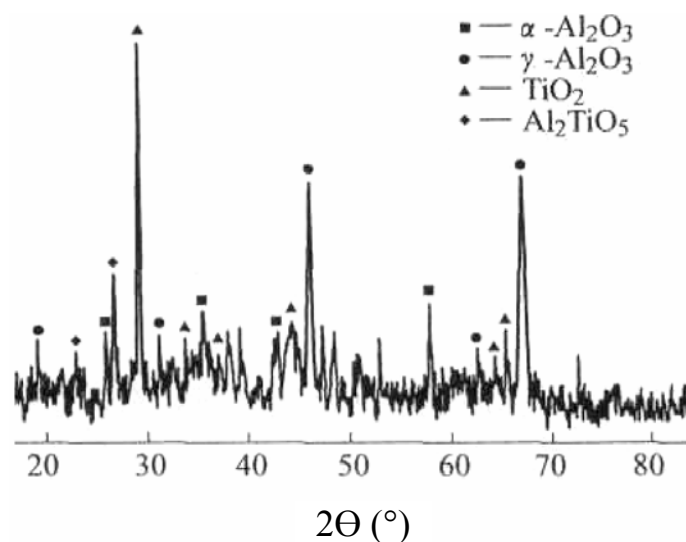


Рис. 47. Результаты XRD плазмонапыленного керамического покрытия Al_2O_3/TiO_2

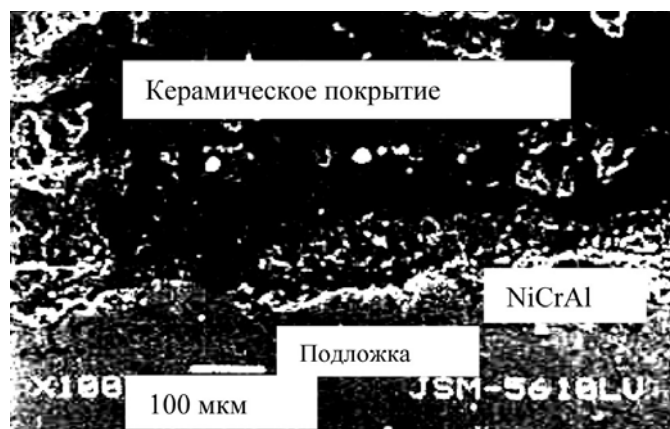


Рис. 48. Морфология поперечного сечения покрытия, плакированного лазером

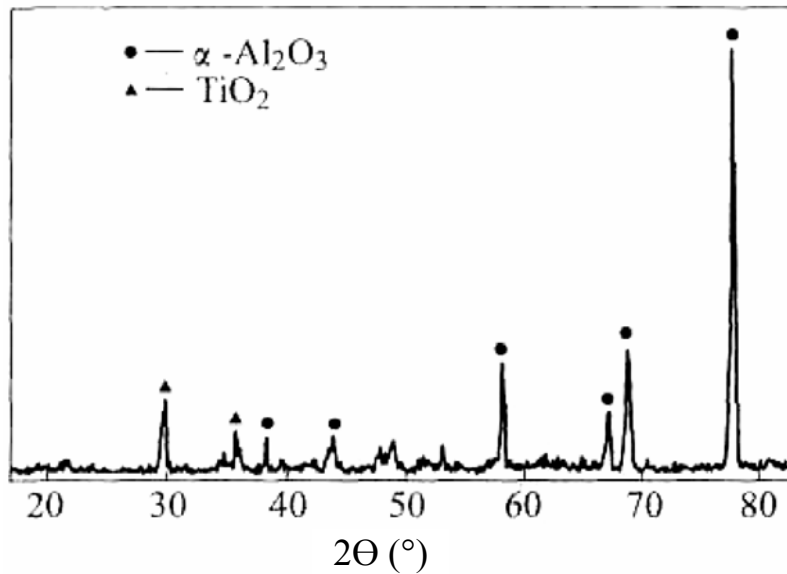


Рис. 49. Результаты XRD покрытия, плакированного лазером

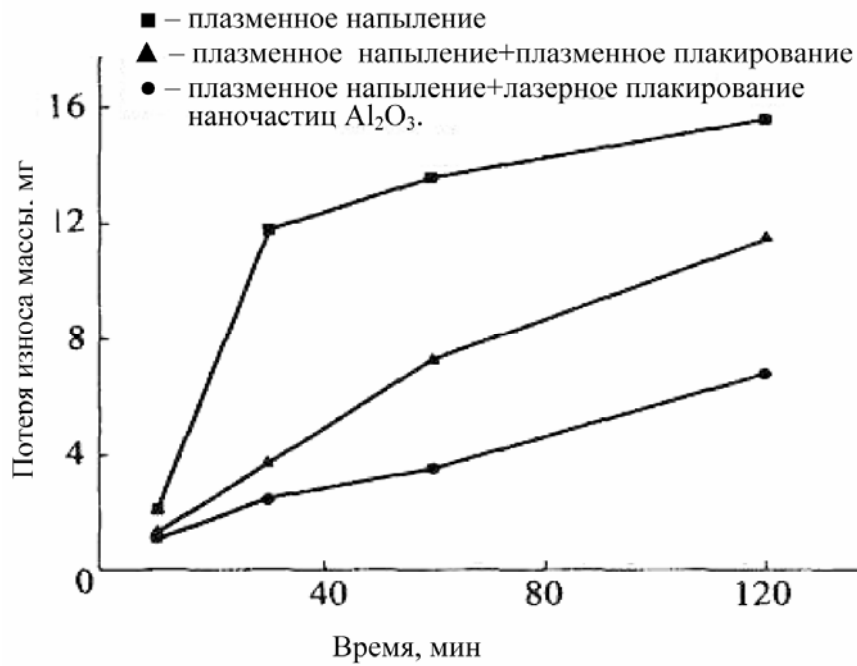


Рис. 50. Зависимость потерь износа массы от времени

В процессе лазерного напыления после лазерного плакирования слоистая структура, полученная в результате плазменного напыления, исчезала, а метастабильная фаза γ - Al_2O_3 трансформировалась в стабильную α - Al_2O_3 и TiO_2 . Керамические покрытия с наночастицами Al_2O_3 , плакированные лазером, обладали более высокой твердостью и лучшей износостойкостью, чем покрытие, полученное плазменным напылением состава $\text{Al}_2\text{O}_3+13\% \text{TiO}_2$.

1.15. Нуклеация и рост кристаллических нанопленок анатаза (TiO₂) на хлопковой ткани при низкой температуре

В политехническом университете Hong Kong (Гонконг) [16] золь-гель способом при обычном давлении и низкой (97 °С) температуре (без введения полиэтиленгликоля) из растворов алкоксидов на поверхности хлопковой ткани получили нанокристаллическое покрытие TiO₂ (анатаза). Покрытие получили классическим гидролизом и реакцией конденсации изопророксида титана с последующей (180 мин) обработкой кипящей водой. Спектро- и микроскопические исследования тонких пленок TiO₂ показали, что после обработки кипящей водой были получены чистые модификации анатаза с размером зерен 20 нм. Покрытия TiO₂ на поверхности хлопковой ткани представляют повышенный интерес для использования в качестве антибактериального фотокатализатора в текстильной промышленности. На рис. 51 – 53 приведены результаты XRD, раман-спектры и высоко-разрешающей просвечивающей электронной микроскопии (HRTEM). Результаты исследований показали наличие однородной дисперсии нанокристаллов в пленке TiO₂.

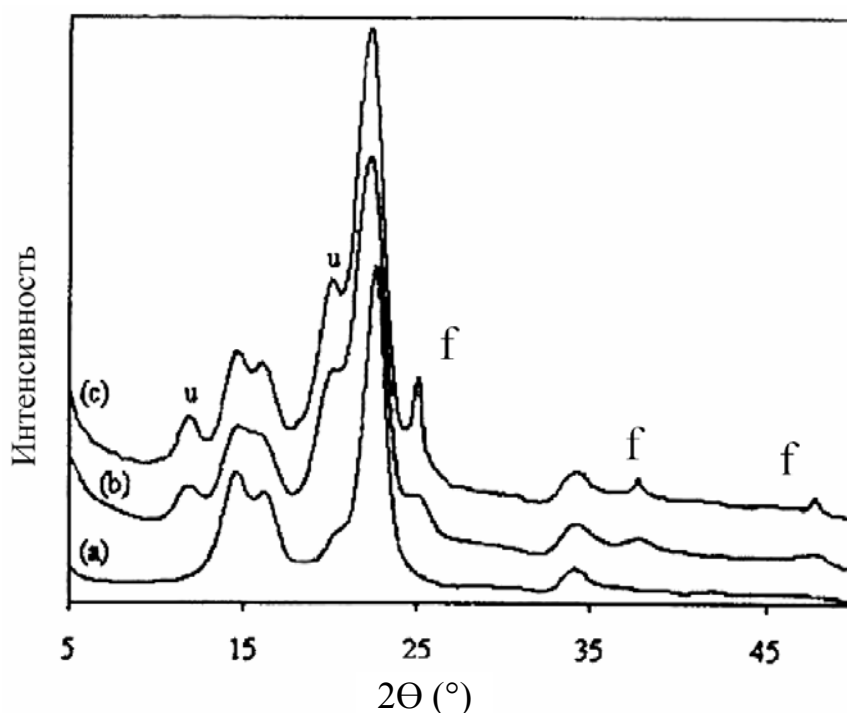


Рис. 51. Результаты XRD: *a* – чистого хлопка; *b* – выращенной пленки TiO₂ на хлопке; *c* – гидротермально обработанной пленки TiO₂ после нанесения на хлопок; *f* – анатаза; *u* – неидентифицированной фазы

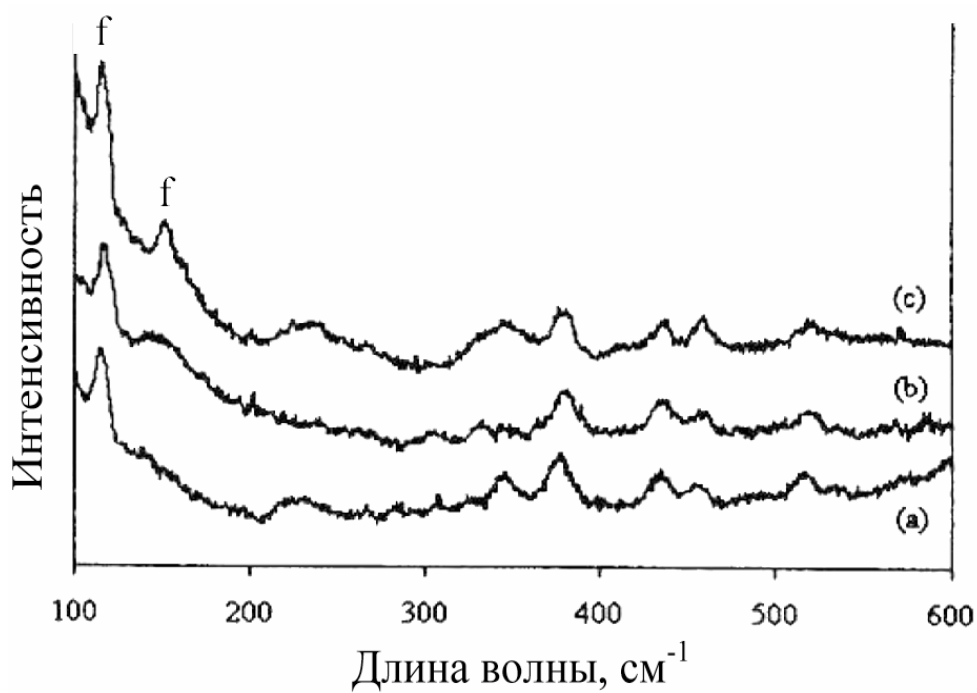


Рис. 52. Раман-спектры: *a* – чистого хлопка; *b* – хлопка, покрытого пленкой TiO_2 ; *c* – гидротермально обработанной пленки TiO_2 на хлопке; *f* – анатаза

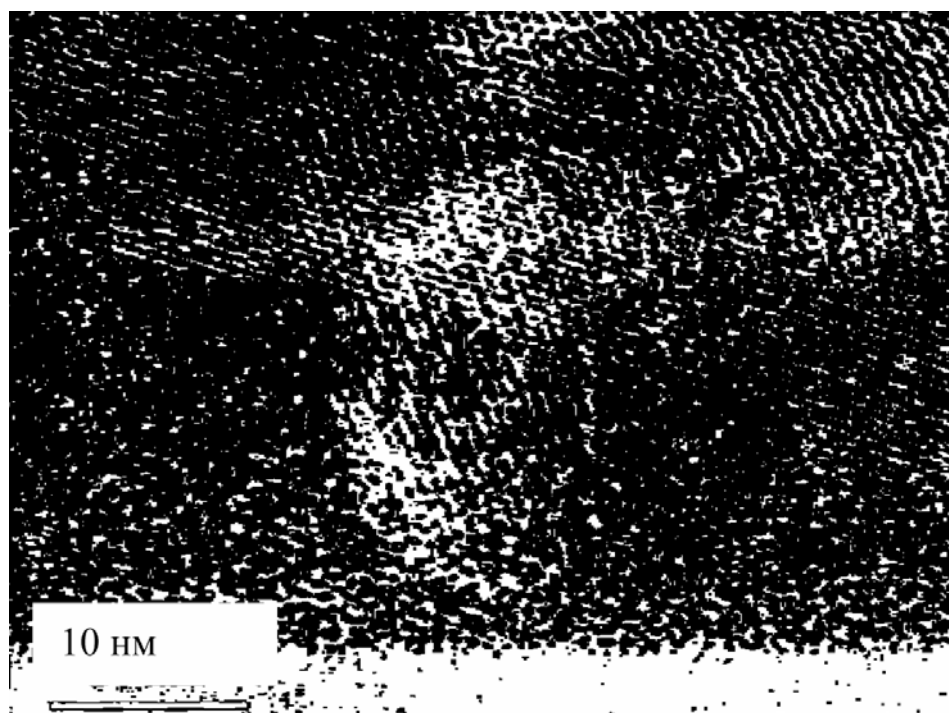


Рис. 53. Электронография пленок: изображение поперечного сечения гидротермально обработанной пленки TiO_2 , нанесенной на подложку Si

1.16. Высокоскоростное химическое осаждение из паровой фазы пленок нанокристаллического SiC радиочастотной термической плазмой

В работе [17] пленки SiC получили химическим осаждением из паровой фазы на подложку диаметром 40 мм радиочастотной термической плазмой со скоростью осаждения до нескольких сотен мкм/час. Первоначально образующееся покрытие представляло собой β – SiC. Морфология полученной пленки характеризовалась столбчатой структурой, заключенной в полусферические поверхности. Средний размер кристаллитов по данным рентгеновской дифракции составил 5 – 100 нм и увеличивался с повышением температуры подложки. Скорость роста пленки линейно росла в зависимости от скорости потока подаваемого прекурсора SiCl_4 и зависела от температуры подложки при температуре свыше 680 – 1215 °С.

1.17. Осаждение в кипящем слое атомного слоя Al_2O_3 на тонкозернистые частицы Ni

В университете штата Колорадо (США) [18] на установке с кипящим слоем, схема которой представлена на рис. 54, под вакуумом и в азоте методом осаждения при 450 К на тонкозернистые (диаметр 150 мкм) частицы Ni наносили покрытия из Al_2O_3 толщиной в атомный слой.

В качестве дозирующих реагентов использовали триметилалюминий и воду. Осаждение пленок Al_2O_3 толщиной на наномет-

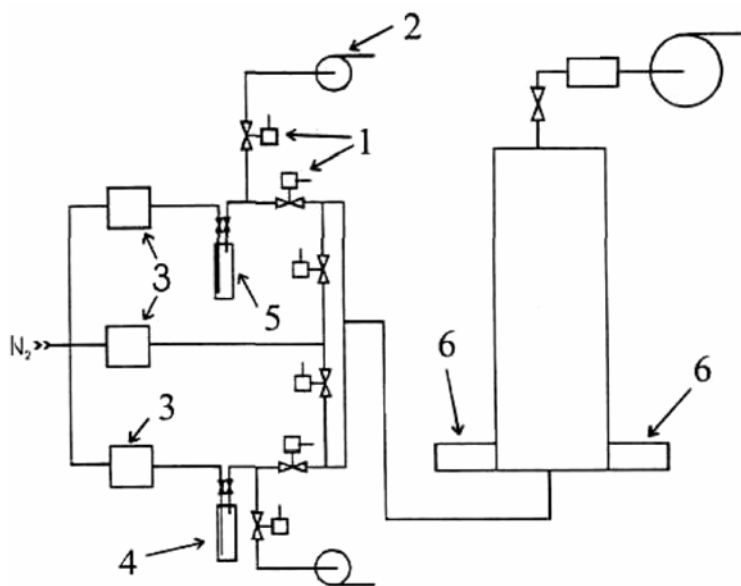


Рис. 54. Схема установки с кипящим слоем для нанесения на частицы Ni атомного слоя Al_2O_3 : 1 – счетчик потока массы; 2 – основной вакуумный насос; 3 – реактор; 4 – порошок в кипящем слое; 5 – распределитель; 6 – дозировочные нагнетательные насосы

рическом уровне исследовали просвечивающей электронной микроскопией, атомно-эмиссионной спектрометрией, рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопией и длинноволновой дисперсионной спектрометрией. Испытания показали, что за один цикл осаждения получали пленку толщиной $\sim 0,1$ нм. Результаты осаждения пленок Al_2O_3 на частицы Ni приведены на рис. 55. После 25, 50, 75 и 100 циклов осаждения толщина полученных пленок составила 3; 4,6; 8,1 и 11,1 нм соответственно.

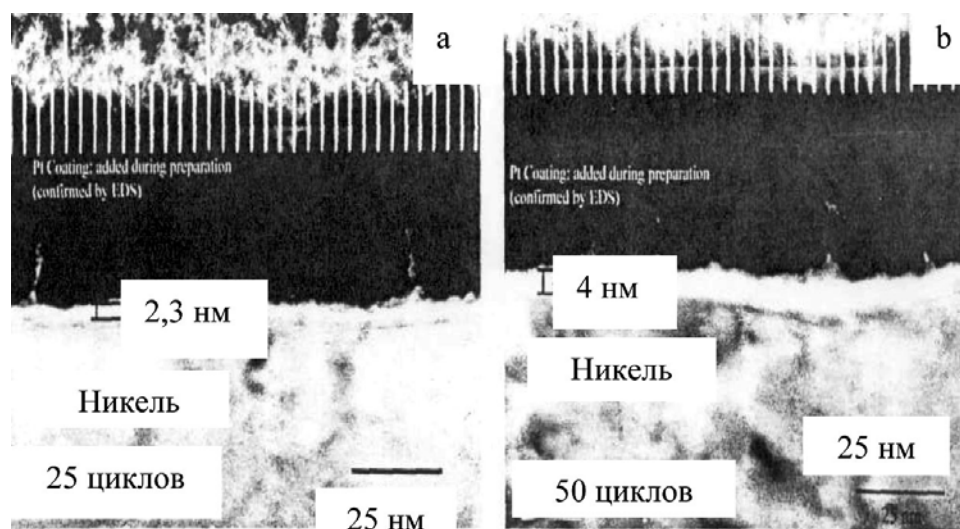


Рис. 55. Данные просвечивающей электронной микроскопии частиц Ni с нанесенными на них слоем Al_2O_3 : а – после 25 циклов толщина покрытия составляет 2,3 нм; б – после 50 циклов толщина покрытия составляет 4,0 нм

Результаты дисперсионной спектроскопии (рис. 56) показали, что поверхности абсолютно всех частиц Ni были покрыты слоем пленки Al_2O_3 .

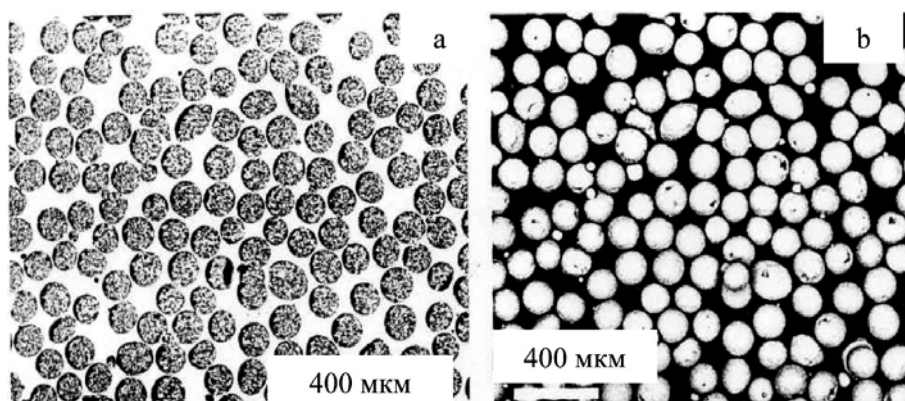


Рис. 56. Результаты спектроскопии: а – частиц алюминия; б – частиц никеля

На рис. 57 приведен характер распределения частиц по размерам (с покрытием и без покрытия).

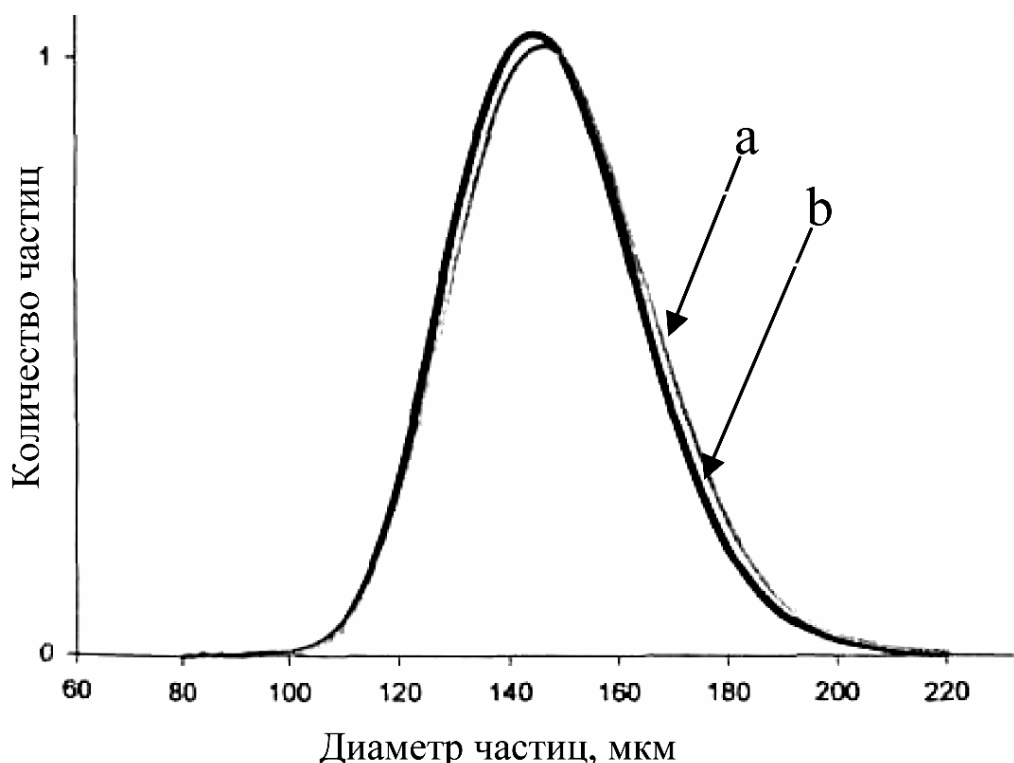


Рис. 57. Характер распределения частиц никеля размером 150 мкм: *a* – без нанесения покрытия; *b* – покрытых частицами Al_2O_3 размером ~100 нм после 100 циклов

1.18. Рост нанометрического биокomпозиционного покрытия фосфат Ca/пористый Al_2O_3 на подложке Al-Ti

В китайском университете Hunan [19] исследовали процесс получения нанокomпозиционных покрытий фосфат Ca/пористый Al_2O_3 на подложке Al-Ti, которые получили физическим осаждением из паровой фазы тонкой пленки чистого Al на медицинском Ti. Обработка подложки гибридной техникой анодирования и гидротермальной термообработкой привела к получению на подложке нанометрического биокomпозиционного покрытия фосфат Ca/пористый Al_2O_3 . На рис. 58 – 62 приведены результаты исследования материалов.

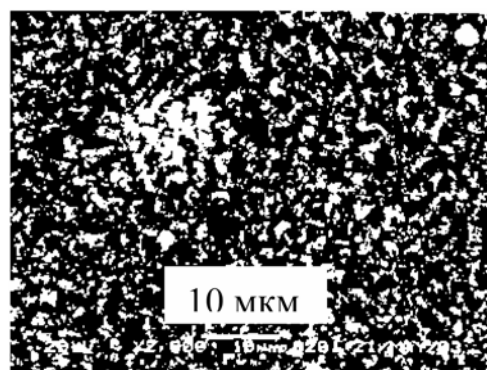


Рис. 58. Микрофотография тонкой пленки Al, осажденной на Ti

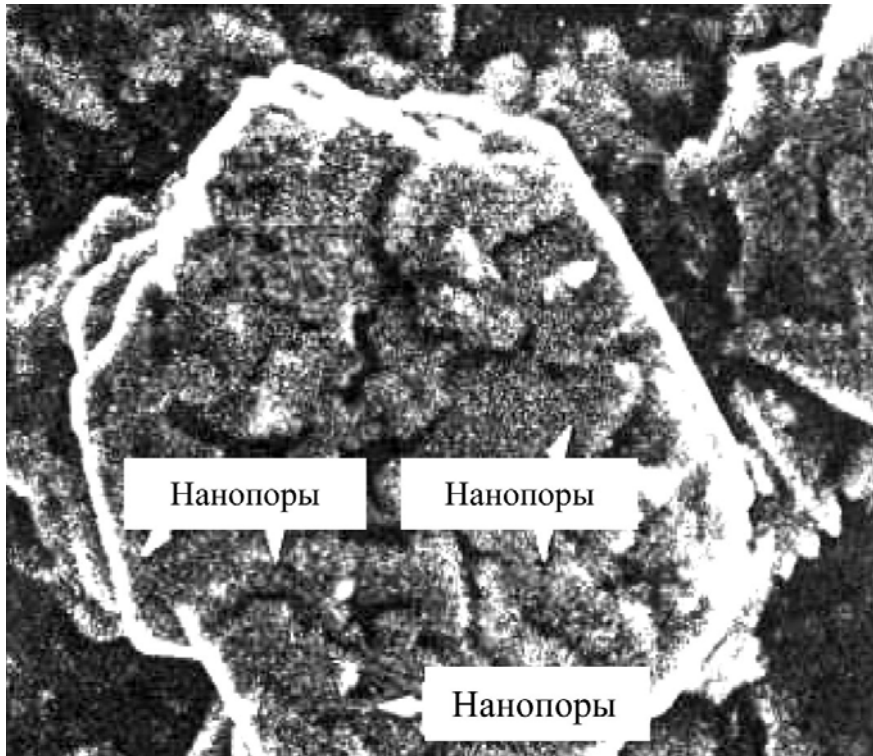


Рис. 59. Микроструктура пористого Al_2O_3 по данным сканирующей электронной микроскопии

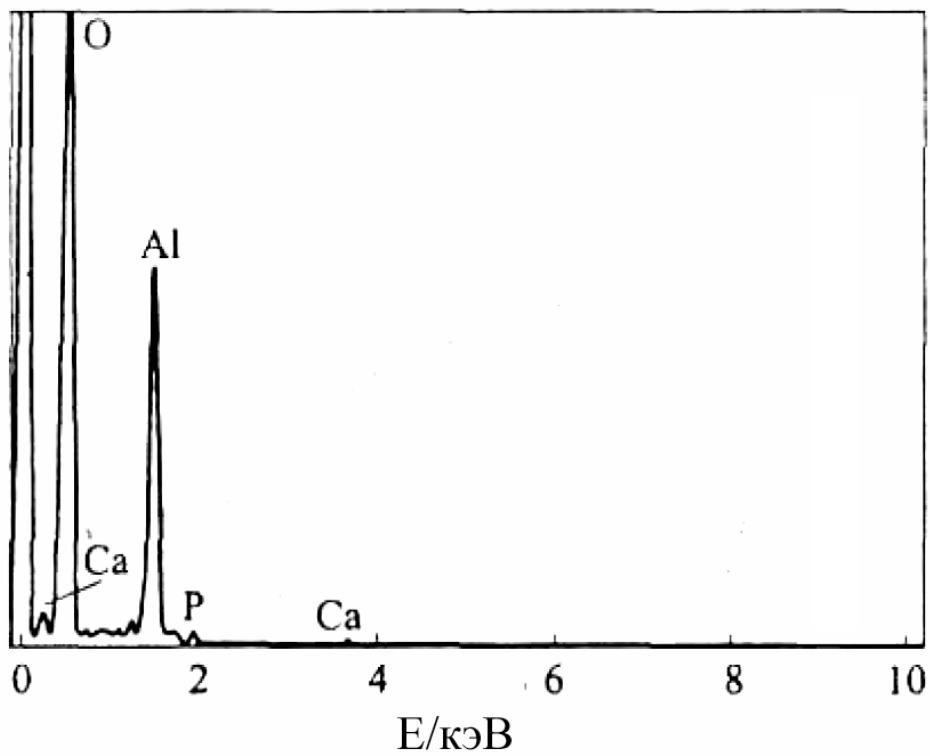


Рис. 60. Результаты элементного анализа анодированного Al_2O_3

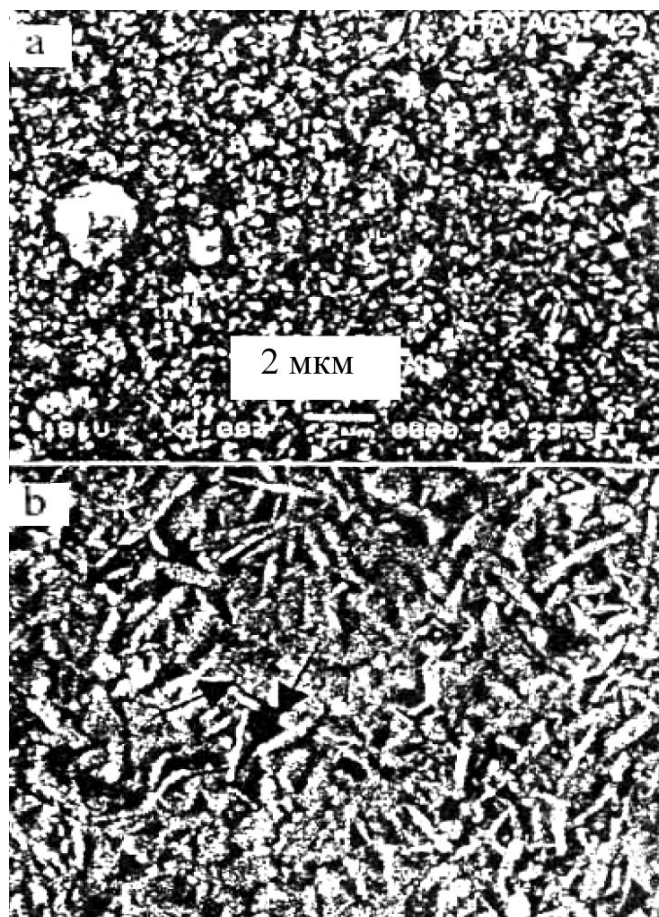


Рис. 61. Микрография биокерамического покрытия фосфата кальция: а – низкое увеличение; б – высокое увеличение

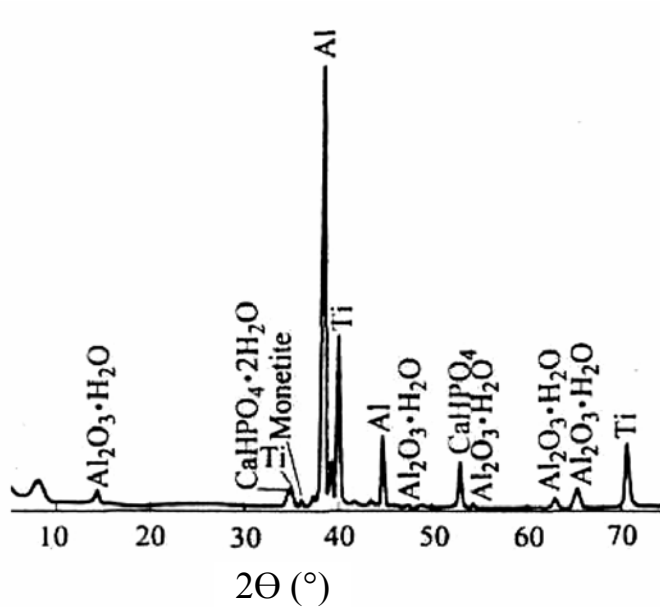


Рис. 62. Результаты рентгеновской дифракции биокерамического покрытия фосфата кальция

По данным исследований установили, что ионы Ca и P внедрялись в анодированный Al_2O_3 и реагировали с образованием $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ после гидротермальной обработки. Фосфат Ca вырастал из пор анодированного Al_2O_3 и покрывал поверхность слоя анодированного оксида Al.

1.19. Получение монодисперсной суспензии из наночастиц BaTiO_3 и электрофоретическое осаждение тонких пленок

В Токийском университете (Япония) [20] прозрачную и стабильную монодисперсную суспензию из нанокристаллического BaTiO_3 получили диспергированием геля BaTiO_3 в смеси растворителя 2-метоксиэтанола и ацетилацетона. Результаты HRTEM показали, что наночастицы BaTiO_3 (BTO) в суспензии имели размер ~ 10 нм с узким распределением зерен по размерам, а данные TEM и XRD подтвердили, что нанокристаллиты BaTiO_3 кристаллизовались в кубической структуре перовскита. Тонкие пленки BaTiO_3 (BTO) с контролируемой толщиной от 100 нм до нескольких микрометров с однородной микроструктурой и очень гладкой поверхностью получили электрофоретическим осаждением на подложках Pt/Ti/SiO₂/Si, для чего эквимольные количества диэтоксидов Ba [$\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$] и тетраизопророксидов Ti [$\text{Ti}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$] растворяли в смеси растворителей

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$. После 24 ч сушки в N_2 раствор прекурсора гидролизовали и помещали на 1 ч в автоклав в среду N_2 при 90°C . Полученный влажный гель вводили в 2-метоксиэтанол, обрабатывали ультразвуком (УЗ), вводили ацетилацетон и получали раствор для электрофоретического осаждения. На рис. 63 – 67 приведены результаты испытаний по электрофоретическому осаждению.

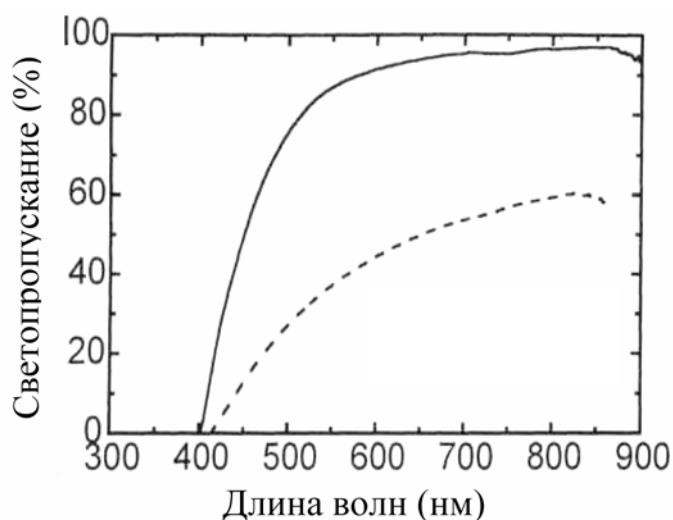


Рис. 63. Зависимость светопропускания от длины волн (— — — метоксиэтанол, - - - - ацетилацетон)

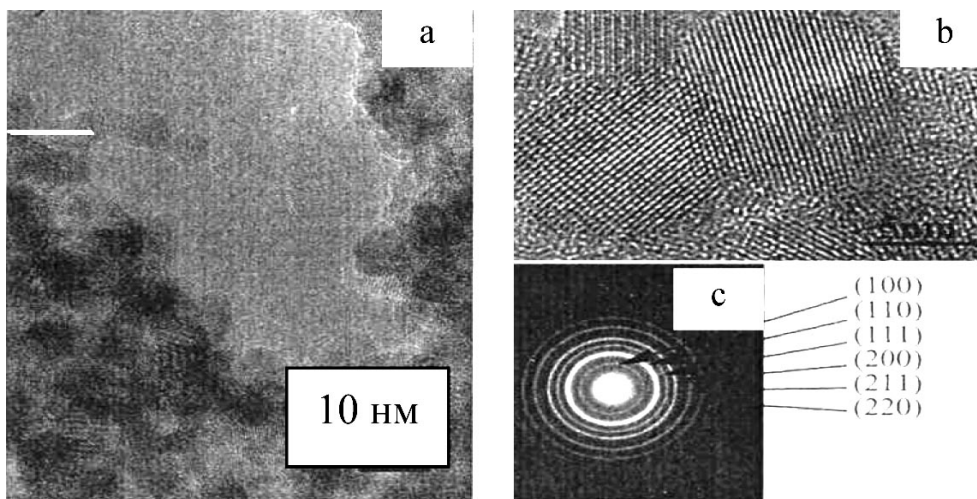


Рис. 64. Высокорастворяющая микрография ТЕМ: а – наночастиц ВТО; б – высокоразрешающее изображение решетки; с – рисунок дифракции электронов

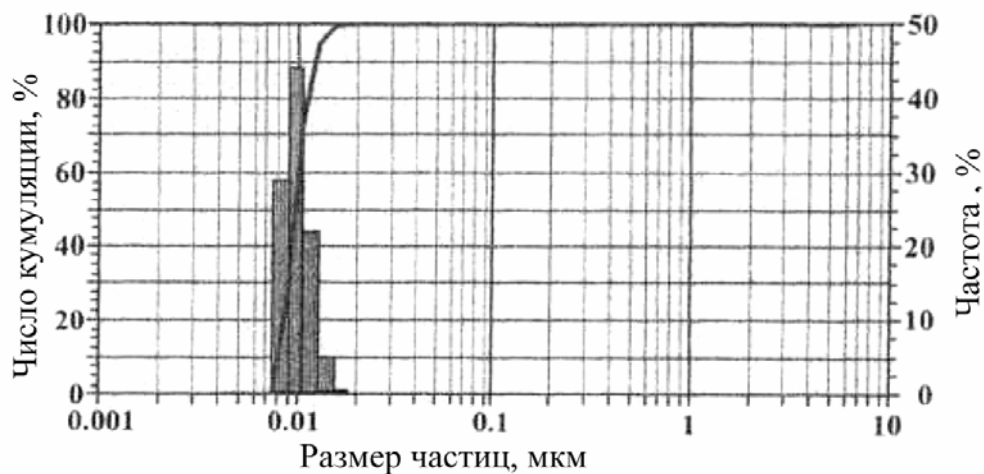


Рис. 65. Распределение наночастиц в суспензии по размерам

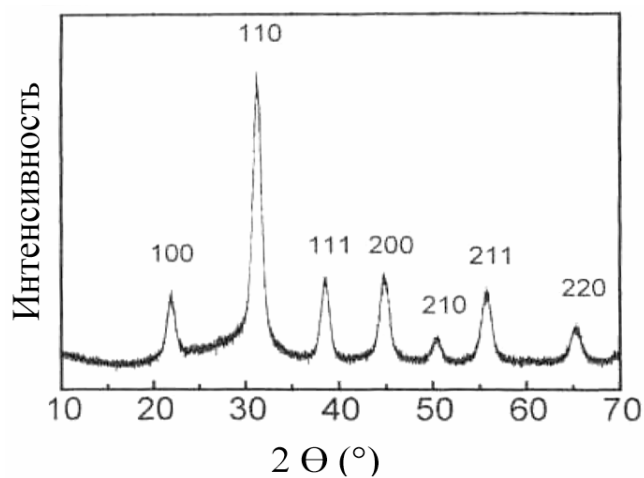


Рис. 66. Результаты XRD нанокристаллитов BaTiO₃ в ВТО суспензии

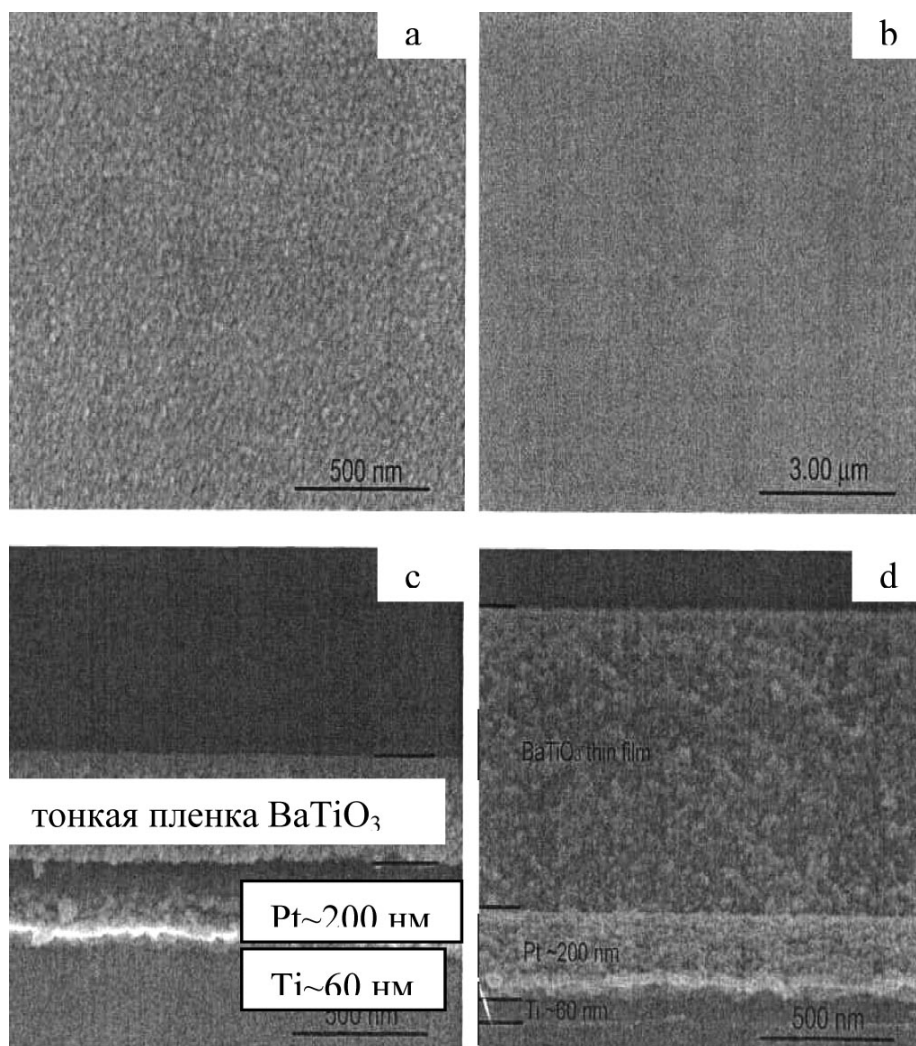


Рис. 67. Эмиссионная SEM тонких пленок ВТО, полученных электрофоретическим осаждением при разных условиях: а – с – 5 V/(10 мин); d – 15 V/(10 мин)

1.20. Влияние подачи шихты и параметров напыления на эффективность осаждения и микротвердость плазмонанпыленных покрытий ZrO_2

В университете Sun Moon (Южная Корея) [21] наноструктурированные и обычные покрытия ZrO_2 получали осаждением с помощью плазменного напыления в атмосфере воздуха (APS) при различных условиях напыления, используя напыление порошков, предварительно высушенных распылительной сушкой и обычных высушенных порошков. На рис. 68 приведена микроструктура использованных порошков.

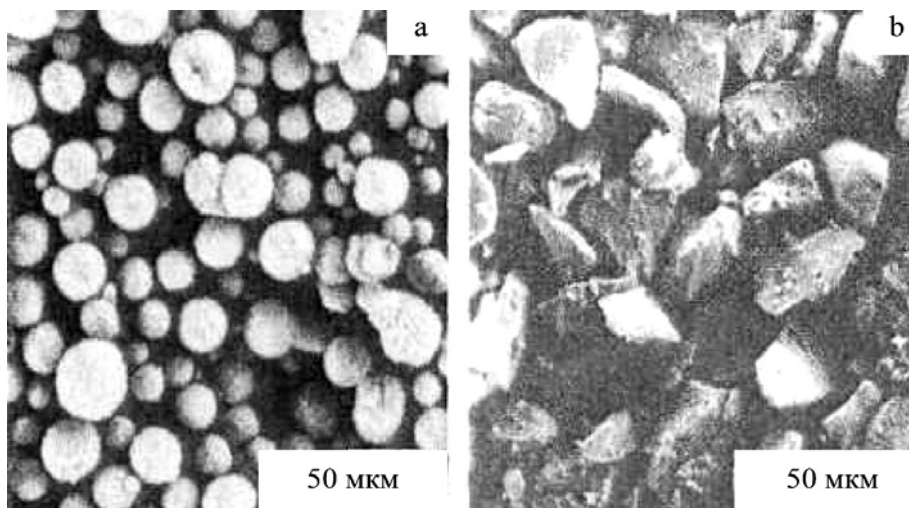


Рис. 68. Микрофотографии по данным SEM:
a – наноструктурированных порошков, полученных
 распылительной сушкой; *b* – обычных порошков

Плазменное напыление обоих типов порошков проводили на установке (плазменная пушка) F4-MB при различных параметрах напыления. Обычные порошки размером 60 – 100 мкм имели тот же химический состав, что и наноразмерные частицы. Обычные порошки получали помолом после спекания, чем и обусловлена их форма на рис. 68, *b*.

На рис. 69 приведено изменение эффективности осаждения двух видов порошка.

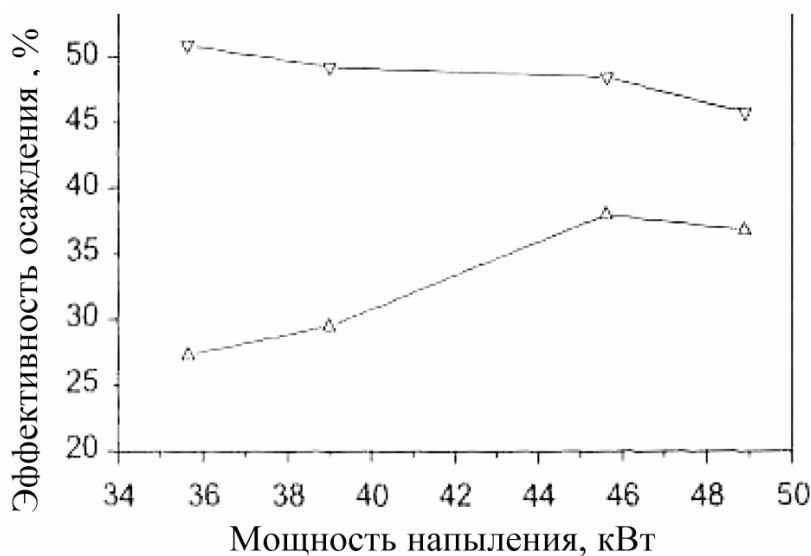


Рис. 69. Влияние мощности напыления и расстояния на эффективность порошков ZrO_2 : Δ – порошок обычный, ∇ – наноструктурированный порошок (полученный распылительной сушкой)

Как следует из рис. 69, оба вида порошков обнаружили различные эффективности осаждения. При этом наноструктурированные порошки, полученные распылением, обладали большей эффективностью осаждения, чем обычные порошки, что важно с экономической точки зрения.

1.21. Выращивание из водного раствора пленок ZnO с контролируемой морфологией

В работе [22] исследовали особенности нового способа получения пленок, основанного на использовании варьирования прочности и удельной адсорбции, для получения ориентированных в *c*-направлении пленок ZnO с контролируемой морфологией в водных растворах. $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в растворе 2-метоксиэтанол-монотиламина. После перемешивания в полученный раствор несколько раз опускали и поднимали стеклянную подложку с последующим 10-минутным нагревом при 500 °С. Этот процесс повторяли несколько раз до получения слоя затравки ZnO требуемой толщины. Для роста пленок ZnO, получали 0,01 – 0,1 М прекурсоры растворов $Zn(NO_3)_2$ и гексаметилентетраамин-нитрата Zn при добавлении NaCl различной концентрации. Подложки, покрытые затравкой ZnO, погружали в раствор $Zn(NO_3)_2$ и гексаметилентетраамин-нитрата Zn с последующей 6-часовой выдержкой в печи при 90 °С. Полученные пленки промывали деионизированной водой и сушили на воздухе. Морфология пленок ZnO, выращенных из растворов прекурсоров различной концентрации, представлена на рис. 70 – 71.

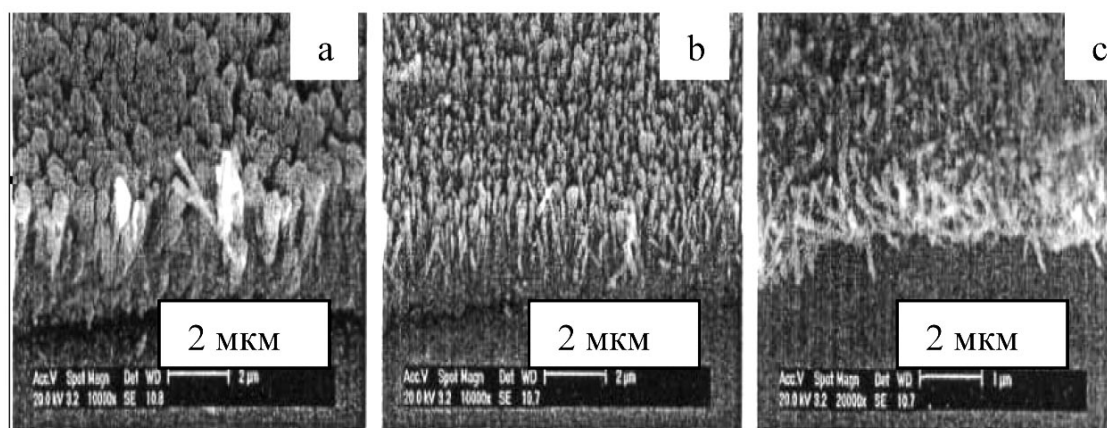


Рис. 70. Результаты SEM прутков ZnO, выращенных из растворов прекурсоров с различной концентрацией: а – 0,1 М; б – 0,05 М; с – 0,01 М

Диаметр прутков ZnO снижался с уменьшением концентрации прекурсора. Нанопрутки с большим диаметром могли быть получены только при повышенных концентрациях прекурсора, а прутки, синтезированные из 0,01 М прекурсора (см. рис 70, с), были недостаточно равномерно расположены вдоль оси по сравнению с прутками, полученными из растворов с повышенными концентрациями.

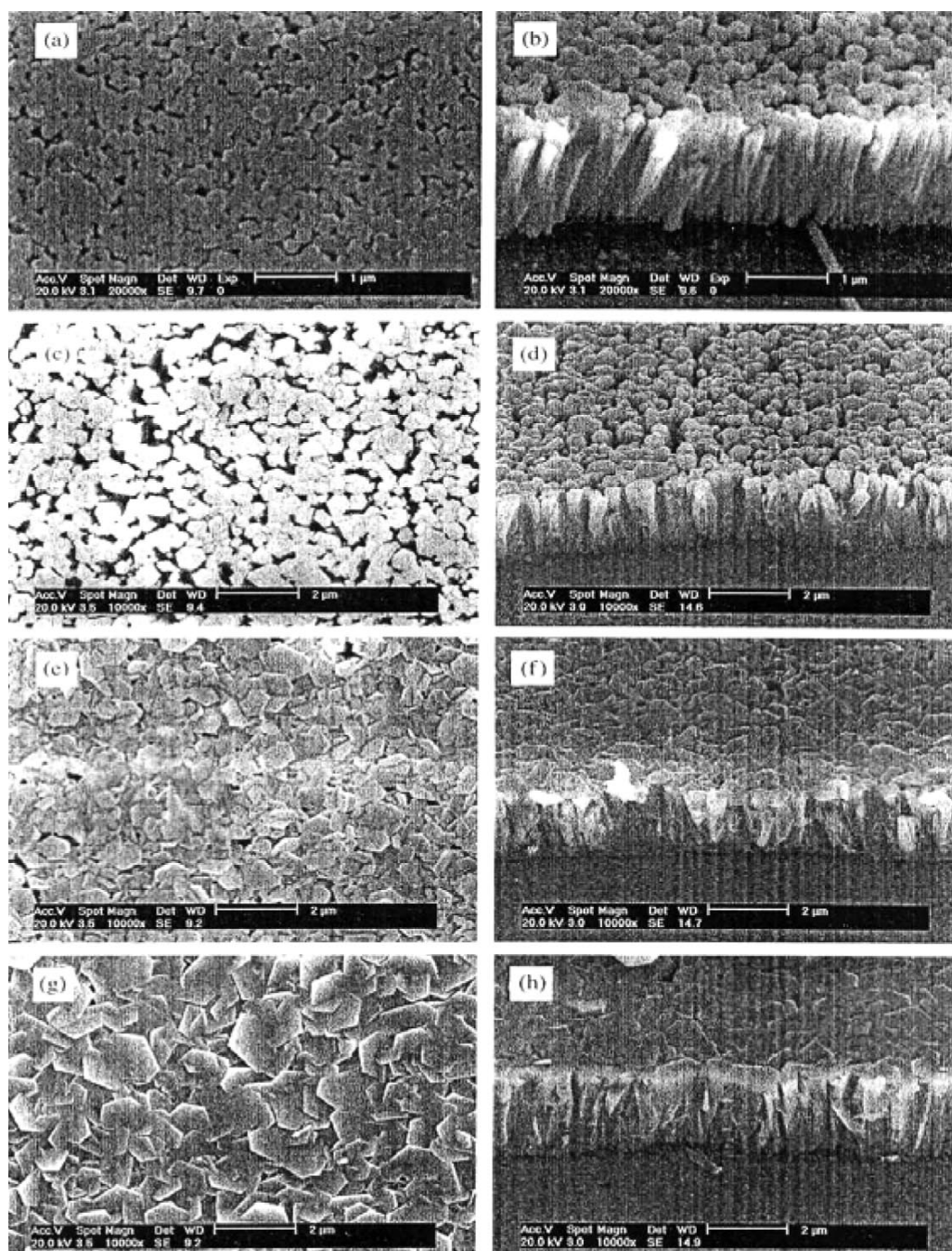


Рис. 71. Результаты SEM пленок ZnO в присутствии NaCl при различных концентрациях: а – 0 М; с – 0,01 М; г – 0,1 М; (b, d, f, h) – увеличенное изображение разрезов (a, c, e, g)

Данные SEM показали, что при величине $[\text{NaCl}] = 0,01 - 0,1\text{M}$ диаметр отдельных кристаллитов был больше, чем у кристаллитов в отсутствие NaCl . С увеличением концентрации NaCl диаметр кристаллитов возрастал на $0,2 - 1,3\ \mu\text{м}$, а средняя длина увеличивалась более значительно. Пленки были более компактны при введении NaCl .

На рис. 72 показан рост кристаллов ZnO из раствора при мольном отношении ацетилацетон/ $\text{Zn} = 1:1$ в зависимости от времени.

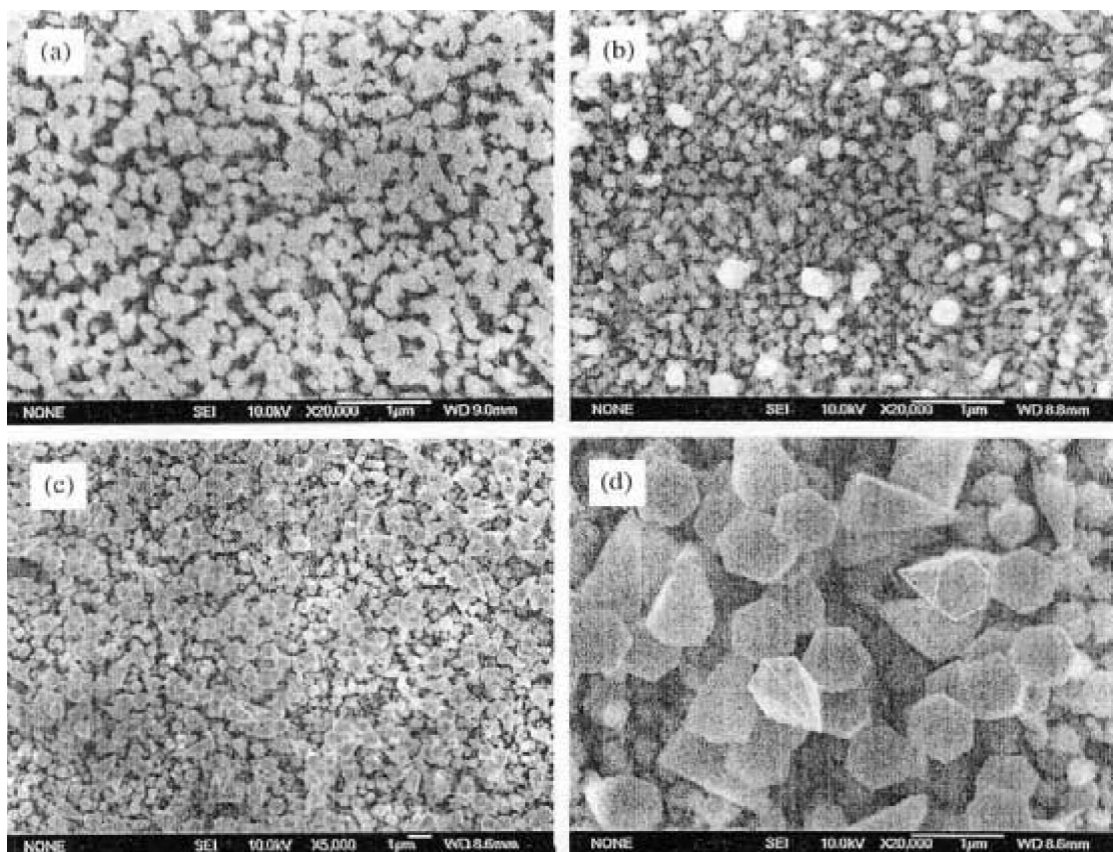


Рис. 72. Рост пирамидальных кристаллов ZnO из раствора, содержащего ацетилацетон: *a* – 6 ч; *b* – 12 ч; *c* – 24 ч; *d* – увеличенное изображение (*c*)

Ацетилацетон не оказывал какого-либо влияния на рост прутков ZnO , когда время роста составляло < 6 ч (рис. 72, *a*). С увеличением времени роста происходил вторичный рост конической структуры на вершинах нанопрутков (рис. 72, *b*). Увеличение времени роста до 24 ч способствовало росту пирамидальных кристаллов на вершинах нанопрутков.

Причина вариаций морфологии пленки ZnO заключалась в повышении ионной прочности ввиду того, что введение NaCl способствовало не только получению определенной концентрации реагентов, но и определенной адсорбции органических групп.

2. СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК, ПОКРЫТИЙ И МЕМБРАН НАНОРАЗМЕРНОЙ ВЕЛИЧИНЫ

2.1. Характеристики покрытий Al_2O_3 -3 масс. % TiO_2 , полученных плазменным напылением наноструктурированных порошков

В Шанхайской академии наук (Китай) [23] плазменным напылением на воздухе получили обычные и наноструктурированные покрытия Al_2O_3 – 3 масс. % TiO_2 . Микроструктуру и фазовый состав покрытия исследовали XRD, SEM и TEM. Приведены результаты испытаний механических свойств, включая твердость, прочность адгезии, скорость распространения трещин и скорость износа при скольжении. В наноструктурированных покрытиях обнаружили наличие равноосных зерен α - Al_2O_3 диаметром $\sim 150 - 700$ нм. Микротвердость у обоих типов покрытий была примерно одинакова и составила $\sim 820 \text{ HV}_{0,2}$. По сравнению с обычными покрытиями, прочность адгезии и сила распространения трещин наноструктурированных покрытий возросли на 33 и 80 % соответственно, а скорость износа наноструктурированных покрытий была ниже, чем в обычных покрытиях. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения характеристик порошков и микроструктуры покрытий.

2.2. Микроструктура варисторов, полученных из наночастиц ZnO , плакированных Bi_2O_3

В институте материаловедения Beijing (Китай) [24] осаждением раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ на прекурсор ZnO получили наночастицы ZnO , плакированные 1 – 5 масс. % Bi_2O_3 . Просвечивающая электронная микроскопия показала на наличие гомогенного слоя Bi_2O_3 на поверхности наночастиц ZnO , размер которых составлял $\sim 30 - 50$ нм. Ска-

нирующая электронная микроскопия установила, что зерна ZnO, полученные спеканием при 1150 °С, были однородны по размеру и окружены однородным слоем Bi_2O_3 . В случае, когда зерна ZnO были полностью плакированы жидкой фазой Bi_2O_3 , дальнейшее увеличение размера зерен ZnO не зависело от содержания Bi_2O_3 . Такая предполагаемая структура наночастиц ZnO способствовала получению однородных зерен ZnO с совершенным ростом кристаллов. На рис. 73 и 74 приведены микрофотографии частиц и полученной керамики.

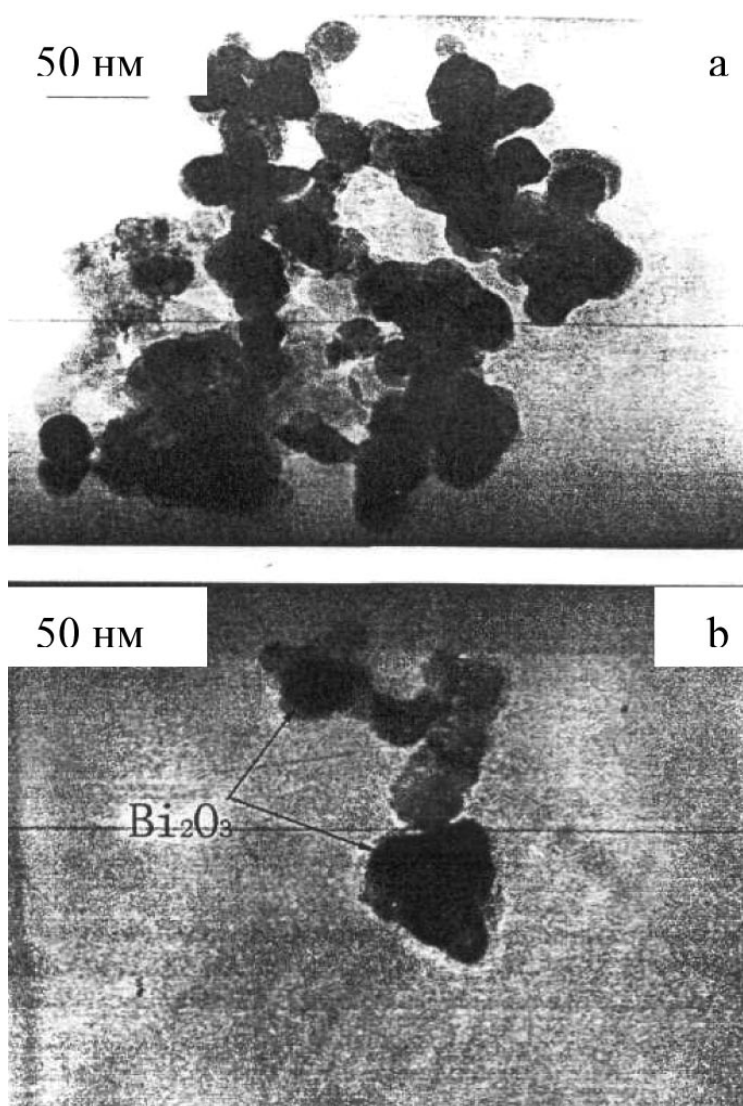
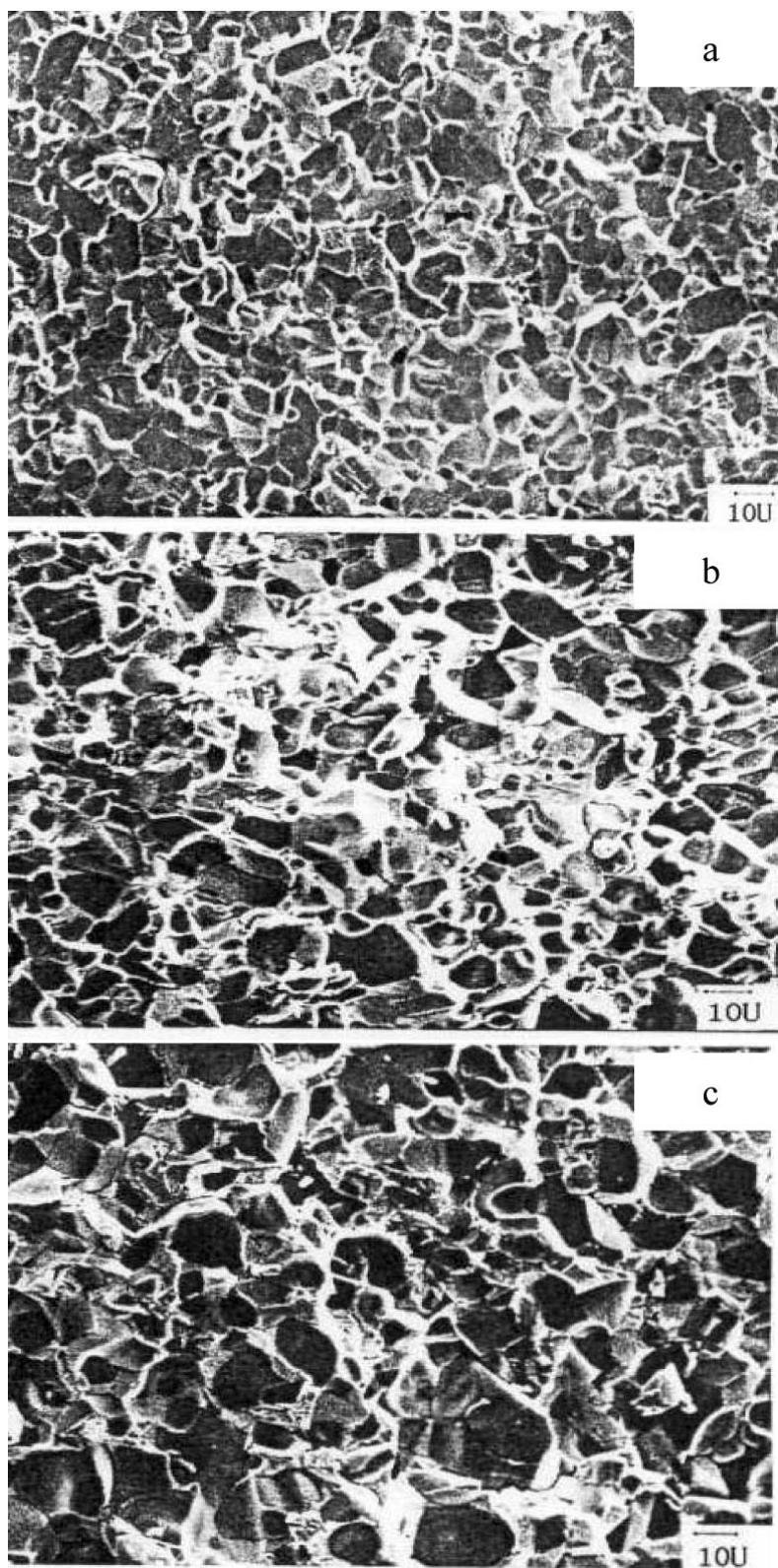


Рис. 73. Микрофотографии плакированных наночастиц ZnO: а – 3 масс. % Bi_2O_3 ; б – 5 масс. % Bi_2O_3 . Стрелками указан слой Bi_2O_3 на поверхности частиц ZnO



*Рис. 74. Микрофотографии микроструктуры керамики ZnO, спеченной при 1150 °С:
a – 1 масс. % Bi_2O_3 ; b – 3 масс. % Bi_2O_3 ;
c – 5 масс. % Bi_2O_3*

2.3. Влияние растворов прекурсора на сегнетоэлектрические свойства полученных золь-гель способом тонких пленок титаната Pb, модифицированного La (PLT)

В университете Пуэрто-Рико (Пуэрто-Рико) [25] исследовали влияние растворов прекурсора на свойства тонких пленок титаната Pb. Химизм прекурсора оказывал основной эффект на электрические свойства полученных золь-гель способом тонких пленок $Pb_{0,85}La_{0,15}TiO_3$ (PLT15) при использовании различных источников прекурсора для La, а

именно—ацетата лантана, растворенного в уксусной кислоте (LAA), и 2-метоксиэтоксид лантана в 2-этоксиметаноле лантана (LMM).

На рис. 75 приведены результаты термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии порошков геля PLT15, полученных из растворов различных прекурсоров, а на рис. 76 и 77 результаты ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием спектров пленок PLT15, пиролизированных при 450 °С и отожженных при 700 °С, полученных из растворов прекурсора LAA и LMM и дифрактограммы полученных тонких пленок.

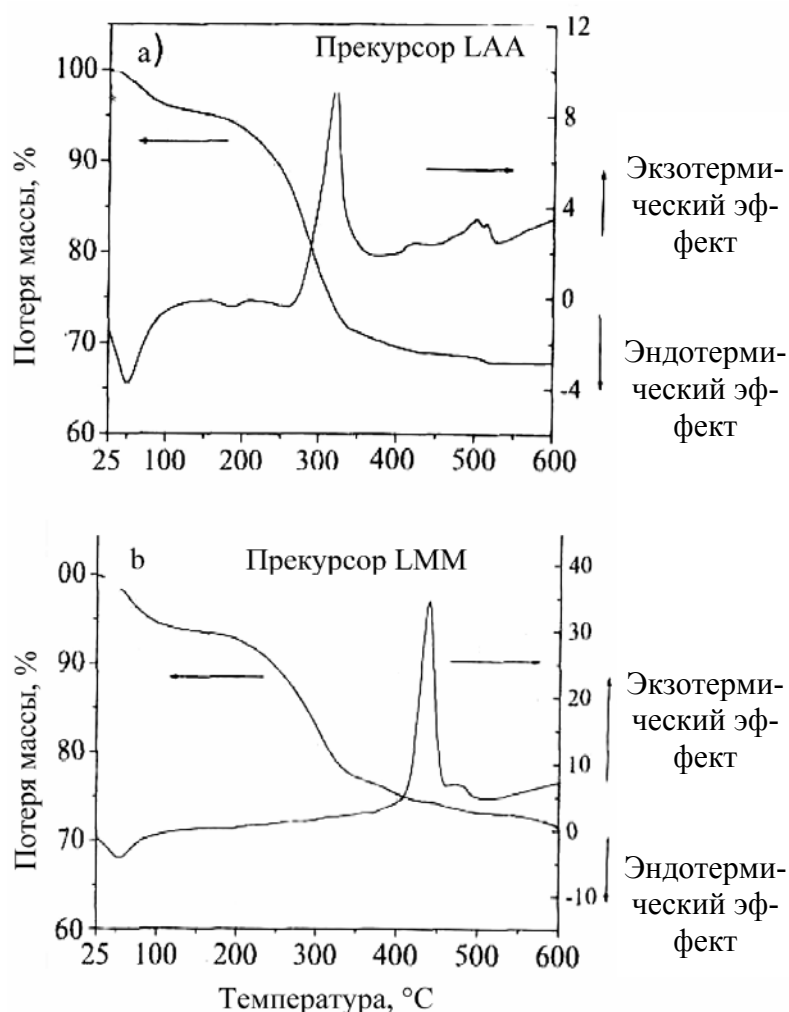


Рис. 75. Результаты термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии порошков геля PLT15, полученных из растворов прекурсоров LAA (a) и LMM (b)

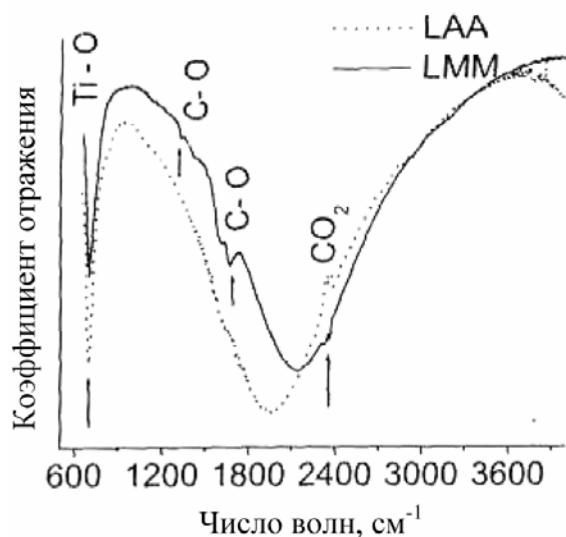


Рис. 76. Коэффициент отражения пленок PLT15, пиролизированных при 450 °С и отожженных при 700 °С, полученных из прекурсоров растворов LAA и LMM

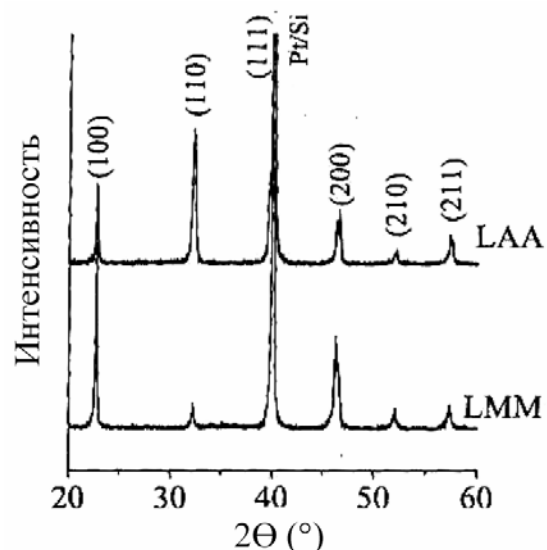


Рис. 77. Дифрактограмма тонких пленок PLT15, полученных с прекурсорами LAA и LMM

Из дифрактограммы (см. рис. 77) следует, что полученные после обжига при 450 °С и 30 мин отжига в кислороде при 700 °С по своей природе пленки были поликристаллические, и все идентифицированные пики соответствовали чистой перовскитовой фазе, так как никаких вторичных фаз не было обнаружено. При использовании прекурсоров LAA и LMM размер кристаллитов и толщина полученных пленок составили соответственно 327 Å и 0,66 мкм и 227 Å и 0,58 мкм.

На рис. 78 и 79 приведены графические зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса потерь от частоты, поляризации от напряжения тонких пленок, полученных из прекурсоров LAA и LMM и петли гистерезиса пиролизированных и отожженных пленок.

Пленки PLT15, полученные из LMM, обладали пониженной диэлектрической проницаемостью ($K_{\text{мм}} = 394$, $K_{\text{аа}} = 548$ при 100 кГц и напряжении 500 мВ), более слабыми поляризационными характеристиками гистерезиса и повышенными плотностями тока утечки ($J_{\text{LMM}} \sim 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$, $J_{\text{LAA}} \sim 2.0 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2$ при 10 кВ/см). Дифференциально-термический анализ (DTA), ИК-спектроскопия с фурье-преобразованием и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) показали, что полное удаление мотива С – О – ключевой момент повышения электрических характеристик тонких пленок, возможно, за счет восстановления металлических оксидов до металлов и

за счет присутствия металлических составляющих (например Pb). При возрастании температуры с 450 до 550 °С содержание органики в LMM-пленках снижалось, и их электрические свойства были сопоставимы с пленками, полученными из LAA.

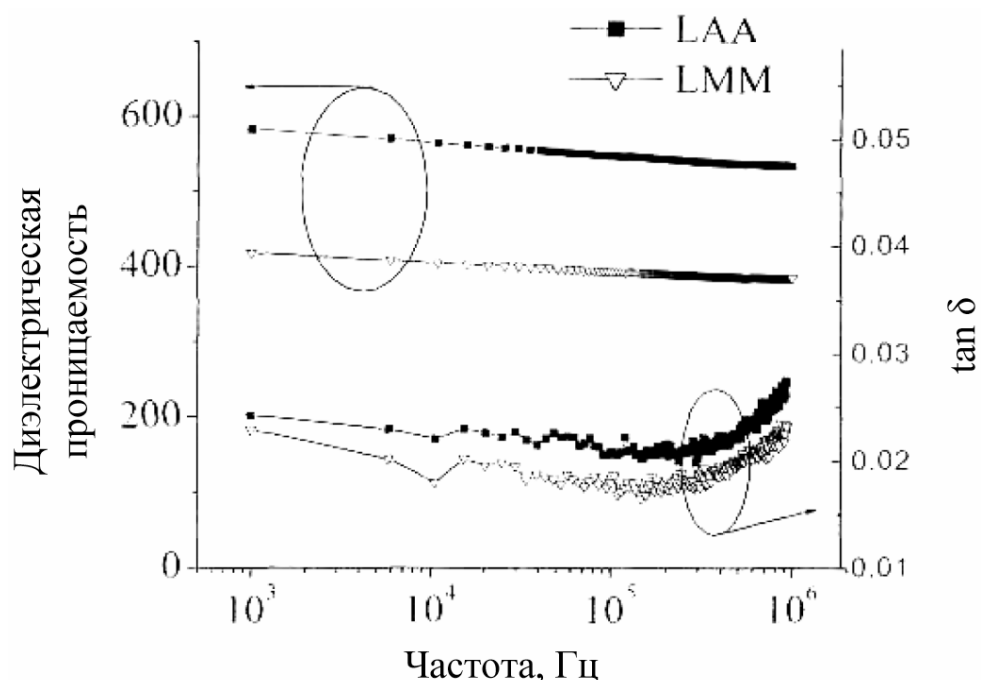


Рис. 78. Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости и тангенса потерь тонких пленок, полученных из прекурсоров LAA и LMM

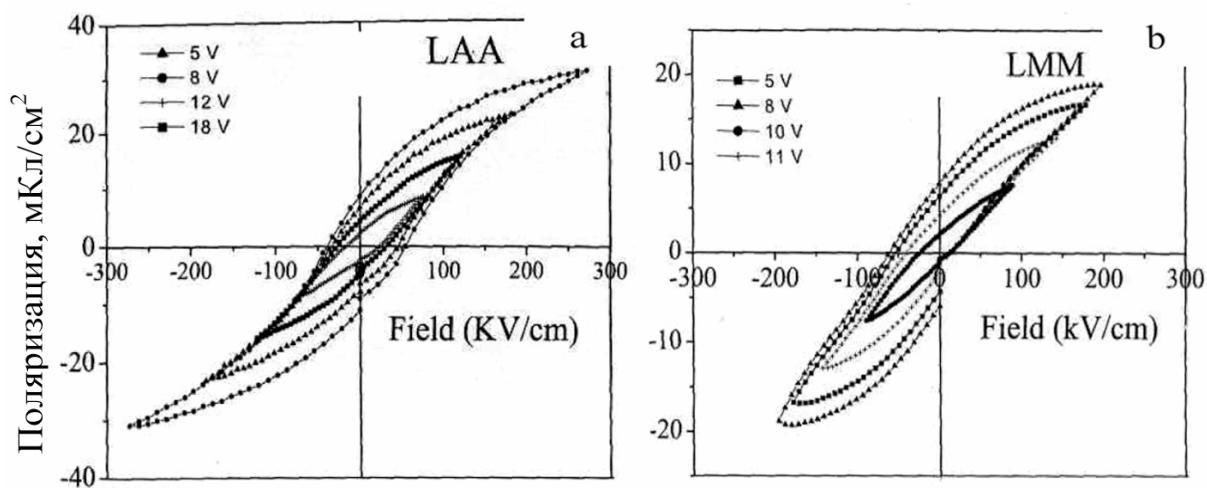


Рис. 79. Петли гистерезиса в координатах: поляризация – напряжение (при 20 Гц) тонких пленок PLT15, полученных из прекурсоров LAA (a) и LMM (b)

2.4. Фазовый переход и физические характеристики нанозернистой керамики BaTiO_3 , синтезированной из нанопорошков с нанесенным на их поверхность покрытием

В корейском институте Inha [26] исследовали электрические и диэлектрические характеристики нанозернистой керамики BaTiO_3 , синтезированной спеканием при горячем прессовании нанопорошков BaTiO_3 с нанесенным на них покрытием Mn. Для получения мелкозернистых порошков смесь растворов прекурсоров Ba и Ti добавляли в раствор KOH при тщательном перемешивании. Осаждаемые растворы подвергали в стальном автоклаве гидротермальной реакции ($120\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч). После реакции раствор порошка центрифугировали, промывали и 12 ч сушили в вакуумной печи при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Растворы золя Mn получили смешиванием 1 моля $\text{Mn}(\text{OOC}_2\text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] с 240 молями $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Полученные нанопорошки диспергировали в растворах прекурсора Mn и 24 ч сушили при $70\text{ }^\circ\text{C}$ для получения ионов Mn на поверхности нанопорошков BaTiO_3 . Нанопорошки BaTiO_3 с нанесенными на них Mn использовали для получения нанозернистой керамики BaTiO_3 с химически модифицированными границами зерен с последующим 30 мин горячим прессованием при $800\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 25 МПа в восстановительной среде.

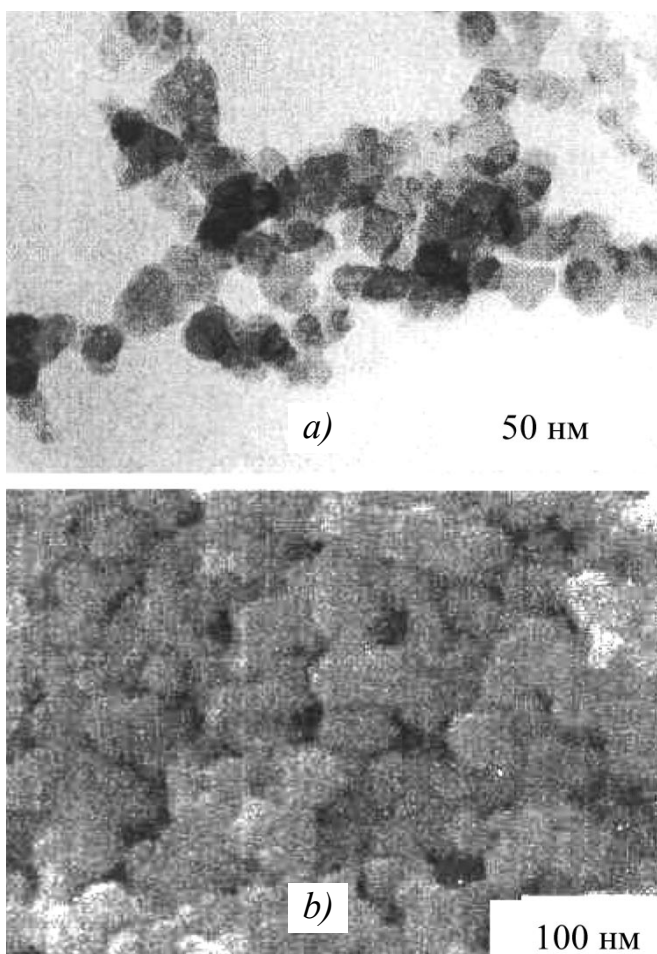


Рис. 80. Результаты исследования электронной микроскопией нанопорошка и керамики: *a* – результат ТЕМ нанопорошков BaTiO_3 ; *b* – результат SEM керамики BaTiO_3 . Этот образец получен горячим спеканием нанопорошка BaTiO_3 с нанесенным на него покрытием Mn

На рис. 80 приведены результаты просвечивающей и сканирующей микроскопии нанопорошков и керамики.

Средний размер нанопорошков составил ~ 40 нм, а плотность синтезированной из нанопорошков керамики с нанесенным покрытием Mn составила $3,56 \text{ г/см}^3$, что меньше плотности керамики, синтезированной из нанопорошков без нанесения на них покрытия Mn. Средний размер зерен керамики был подобен размеру исходных порошков, указывая тем самым, что роста зерен при горячем прессовании не происходило. На рис. 81 приведены данные XRD нанопорошков BaTiO_3 и керамики, полученной различными видами спекания.

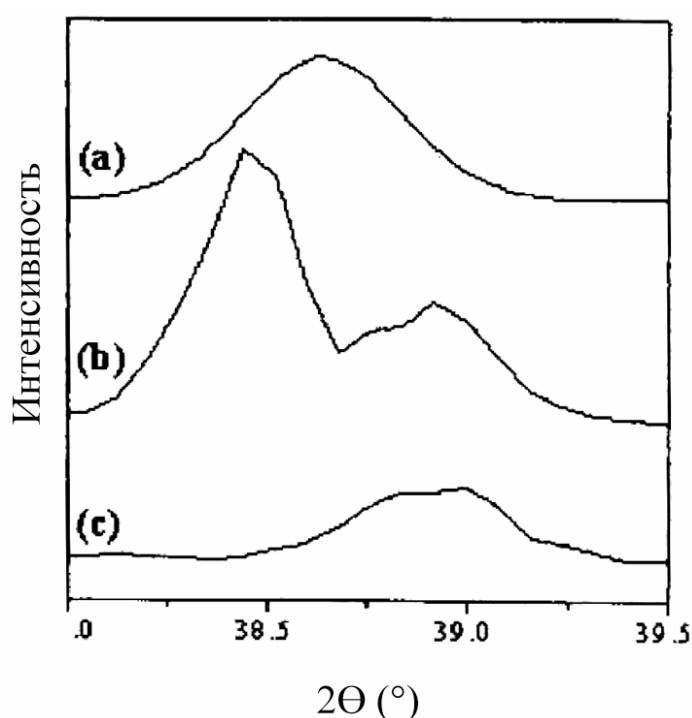


Рис. 81. Пики рентгеновской дифракции: a – нанопорошков BaTiO_3 ; b, c – нанозернистой керамики BaTiO_3 . Керамику получали спеканием при горячем прессовании из двух типов порошков: b – без их покрытия Mn; c – с 30-минутным их покрытием Mn при 800°C

Нанозернистая керамика, полученная из нанопорошков с покрытием их марганцем, состояла из тетрагональной фазы при средней величине нанозерен керамики BaTiO_3 ~ 40 нм, диэлектрическая проницаемость которой была в 10 раз больше, чем у обычной керамики

BaTiO_3 , у которой характеристики положительного температурного коэффициента сопротивления показали резкое увеличение при $5,0 \cdot 10^4$ (рис. 82).

Такие физические особенности свойств керамики BaTiO_3 были обусловлены наличием деформаций около границ зерен, которые образуются в результате перехода из кубической фазы в тетрагональную в нанозернистой керамике BaTiO_3 даже при размере зерен ~ 40 нм.

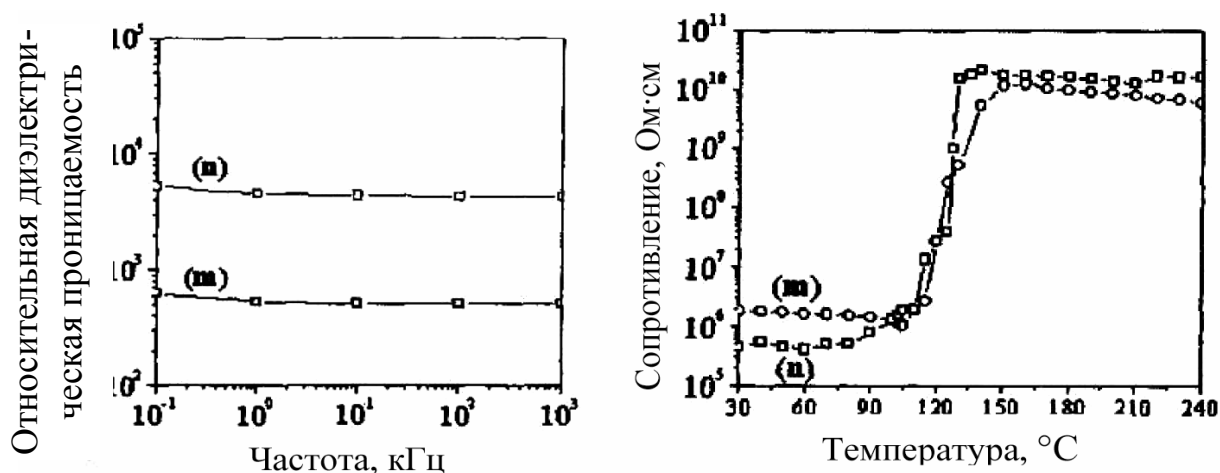


Рис. 82. Диэлектрические и электрические характеристики нанозернистой керамики BaTiO_3 , полученной спеканием при горячем прессовании двух типов порошков: не покрытых (m) и покрытых Mn (n) в течение 30 мин при 800°C соответственно

2.5. Исследование процесса стабилизации диспергирования наносодержащих керамических покрытий

В центральном южном университете Китая [27] установили, что повышение стабилизации дисперсии наносодержащих керамических частиц – ключевой момент при получении наносодержащих керамических покрытий. Путем замера ξ -потенциала и методом седиментации исследовали механизм и влияние карбоксиметилцеллюлозы Na (СМС), используемой в качестве диспергатора, на водные суспензии наносодержащей керамики. Результаты показали, что высокий отрицательный ξ -потенциал (-45 мВ) сохранялся при содержании 0,1 % СМС (при pH = 9~10), и для того, чтобы сохранить соответствующую вязкость покрытия, введение 0,1 % СМС в покрытие давало стабильную диспергированность и прекрасные характеристики наносодержащих покрытий при pH = 7~8.

2.6. Влияние тонких покрытий муллита на стабильность спеченного Si_3N_4 в окружающей среде

В технологическом институте New Jersey (США) [28] установили, что покрытия муллита способствовали значительному снижению роста термически растущего оксида (TGO) и одновременно улучшению морфологии TGO. На рис. 83 – 86 приведены результаты исследования муллитового покрытия, полученного при различных условиях проведения испытаний, SEM, TEM и энергодисперсионной спектроскопией (EDS). Исследовали влияние муллитового покрытия толщиной ~ 100 нм, полученного химическим осаждением из паровой фазы, на устойчивость к окислению спеченного Si_3N_4 в среде воздуха и пара.

Полученное улучшение характеристик обусловлено огнеупорностью и вязкостью системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с SiO_2 , когда шло образование щелочных и/или щелочноземельных флюсующих материалов. Однако муллитовое покрытие оказывало незначительное влияние на стабильность керамики в окружающей среде при 1200°C из-за высокой активности SiO_2 в муллите.

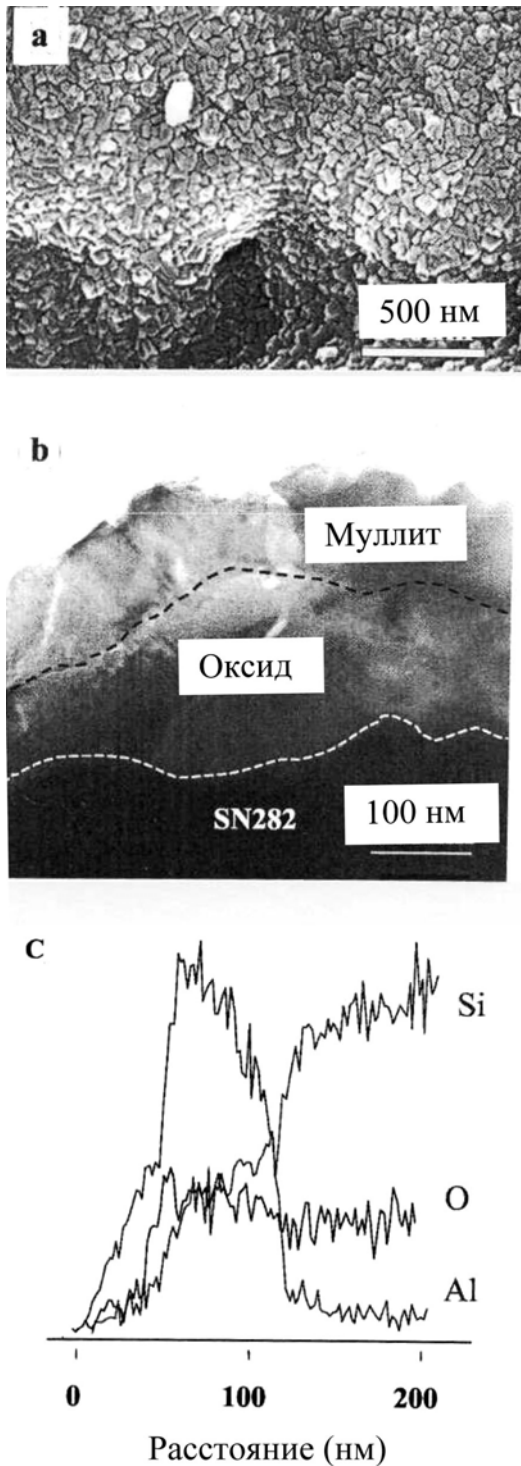


Рис. 83. Результаты исследования топографии и сечения муллитового покрытия: а – SEM; б – TEM поперечного сечения муллитового покрытия на образце SN282; в – EDS профилей Si, Al и O с поверхности раздела оксид/ Si_3N_4

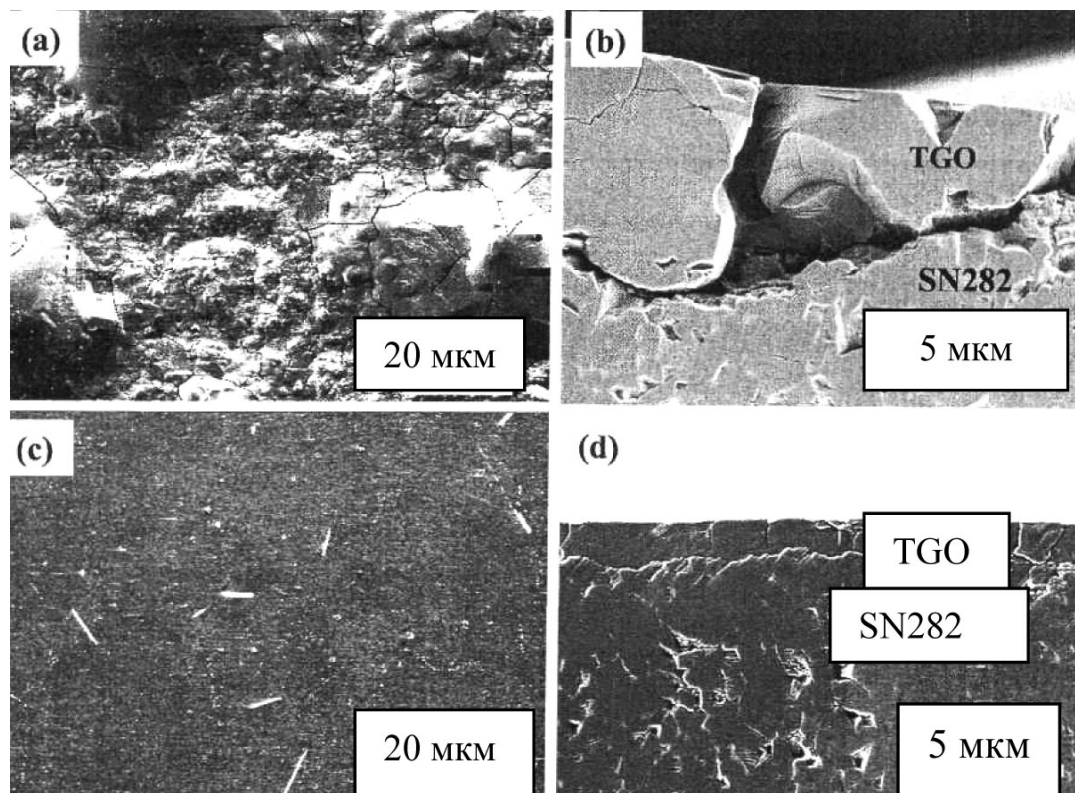


Рис. 84. План и поперечное сечение данных SEM:
 (a, b) – свежеполученного образца Si_3N_4 (SN282) и образца
 SN282 с покрытием из муллита; (c, d) – после 24 ч
 изотермического окисления на воздухе при 1400 °С.

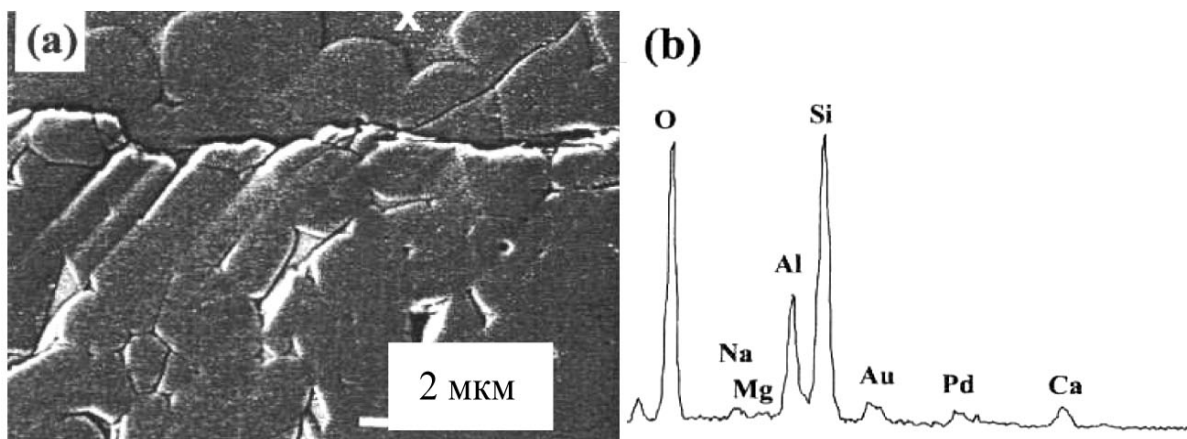


Рис. 85. Микрографии муллита с покрытием:
 а – поперечное сечение результатов SEM;
 б – спектры EDX SN282 с покрытием из муллита
 после изотермического окисления

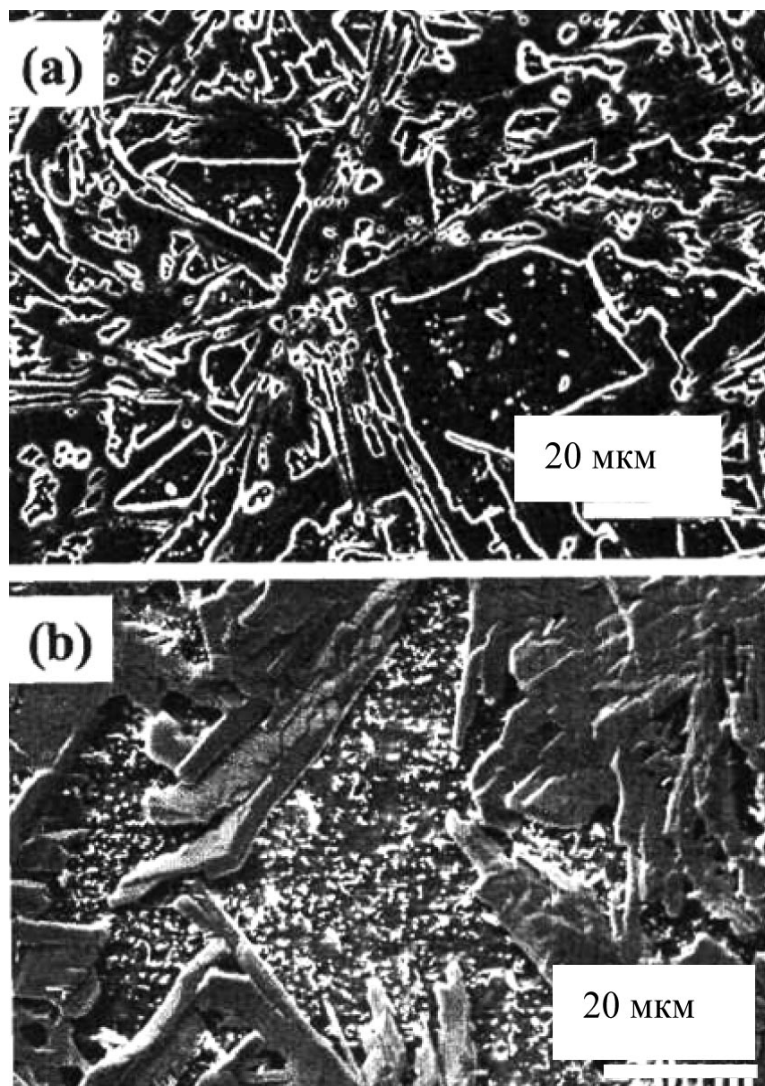


Рис. 86. Результаты SEM: а – свежеполученного SN282; б – SN282 с муллитовым покрытием после 200 ч выдержки в паре при 1200 °С

2.7. Характеристики поверхности раздела в никелевых композиционных покрытиях с наночастицами оксидной керамики

В работе [29] установили, что способ соосаждения наноразмерных частиц при гальванопокрытии позволяет получать новые функциональные материалы со специальными свойствами для создания дешевых микроприборов с повышенными характеристиками. С помощью обычного никелевого электролита Ватта проводили осажде-

ние частиц Al_2O_3 и TiO_2 диаметром 10 – 30 нм. Получили серию композиционных материалов никель – нанокерамика необычной структуры: от нанометровых покрытий из нанометровых осажденных частиц до микрометровых покрытий из осажденных агломерированных частиц. Рентгеновской дифракцией исследовали влияние частиц различных форм и размеров на кристаллизацию, остаточные напряжения и текстуру осажденных никелевых покрытий. Снижение коррозионной стабильности показывало на прохождение реакций вдоль поверхности раздела никель/частица оксида.

2.8. Диэлектрические свойства тонких пленок $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, полученных золь-гель способом

В университете Tjngji (Китай) [30] сегнетоэлектрические тонкие пленки $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BTS) получали осаждением, используя золь-гель способ, на подложках Si с покрытием LaNiO_3 . В зависимости от состава пленка показала предпочтительную ориентацию в (100)-направлении. С увеличением содержания Sn размер зерен снижался, а микроструктура пленки становилась плотнее. Снижение размера зерен с увеличением содержания Sn было обусловлено снижением скорости роста зерен за счет более медленно диффундирующего иона Sn^{4+} , у которого ионный радиус больше, чем у Ti^{4+} . Температура сегнетоэлектрического фазового перехода тонких пленок BTS с (a)x = 0, (b)x = 0,05, (c)x = 0,1 и (d)x = 0,15 составляла соответственно 150, 45, 28 и 20 °C. Самое высокое значение K (показатель качества, определяемый как $K = \text{настраиваемость}/\tan\delta = [\varepsilon(0) - \varepsilon(E)] / [\varepsilon(E) / \tan\delta]$ для тонких пленок получили при x = 0,1, хотя настраиваемость была наивысшей при x = 0,1, что приводило к снижению величины K. На рис. 87 и 88 приведены результаты XRD и зависимость постоянной решетки от содержания Sn.

Все пики XRD на рис. 87 соответствовали кубической фазе. Из рис. 87 следует, что константы решетки тонких пленок возрастали с увеличением содержания Sn. Такой результат связан с ионным радиусом Sn^{4+} (0,069 нм), который незначительно больше ионного радиуса Ti^{4+} (0,068 нм).

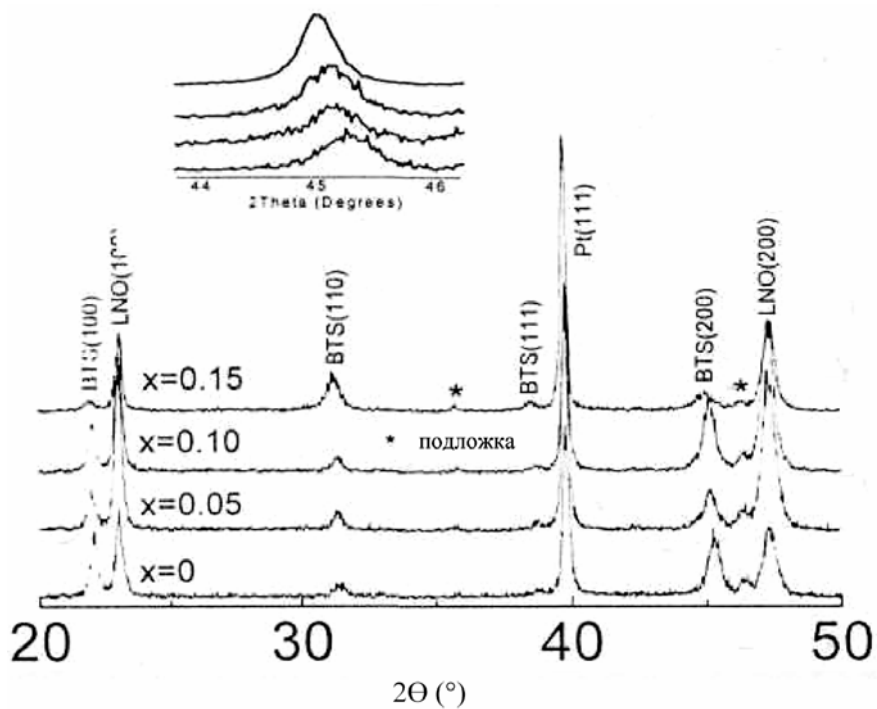


Рис. 87. Результаты XRD тонких пленок BTS, полученных золь-гель способом при разных значениях x , отожженных в течение 30 мин при 750°C (LNO соответствует буферному слою $LaNiO_3$, находящемуся выше подложки)

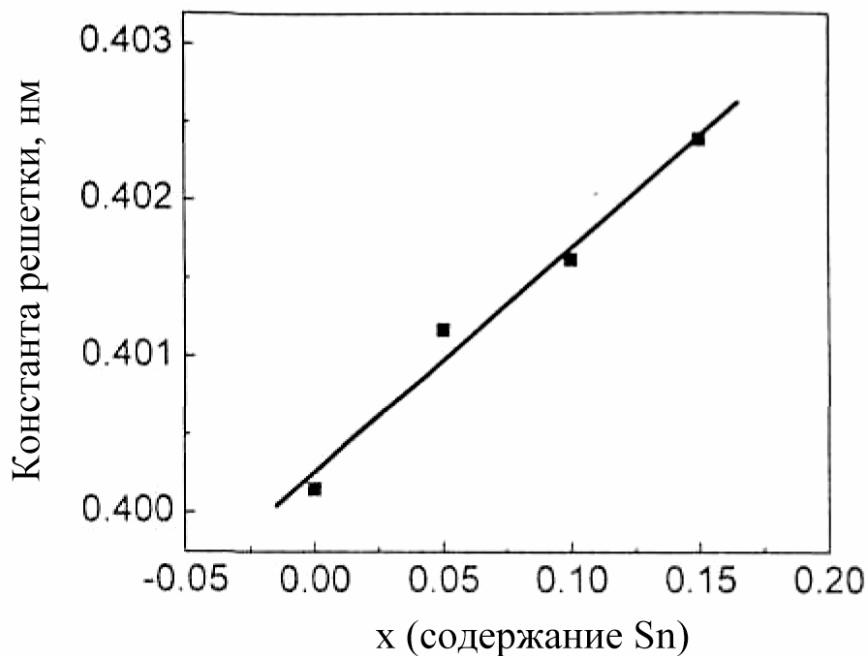


Рис. 88. Зависимость параметра решетки BTS от содержания Sn

На рис. 89 приведены микрофотографии тонких пленок BTS.

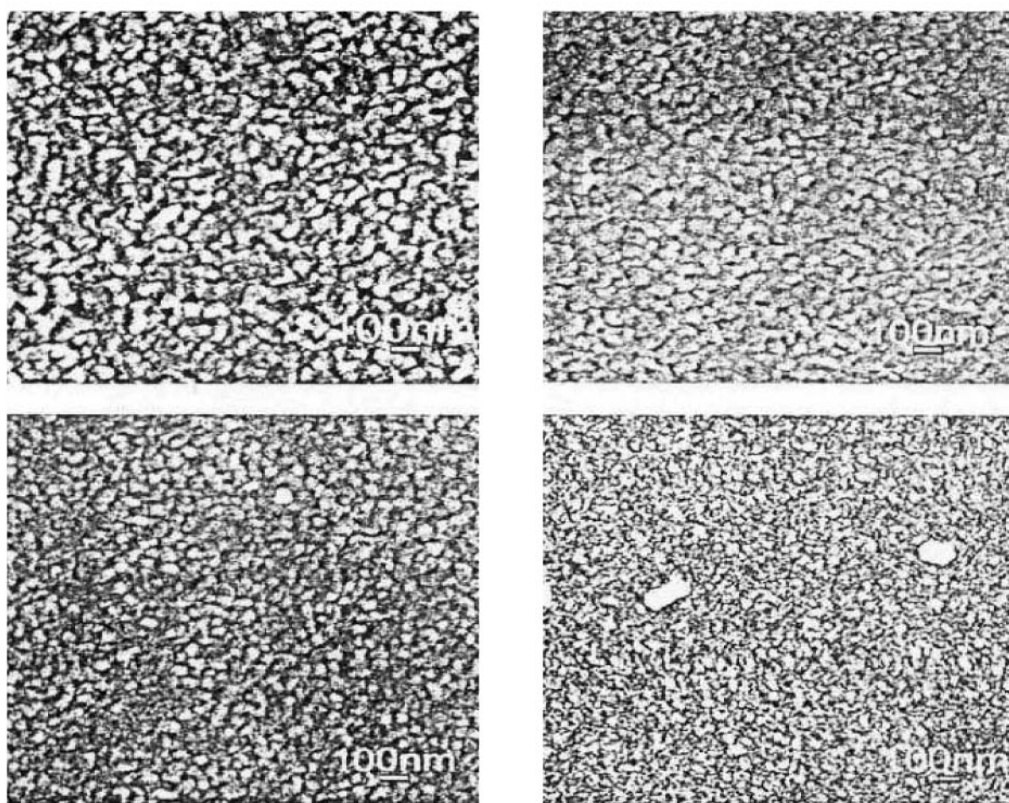


Рис. 89. Микрофотография тонких пленок BTS, полученных золь-гель способом и отожженных 30 мин при 750 °С

Размер зерен снижался, а микроструктура становилась более плотной с увеличением содержания Sn. Пленки BTS состояли из хорошо ограненных зерен диаметром 60 нм для состава с $x = 0$ и 20 нм в диаметре для состава с $x = 0,15$. Снижение размера зерен с увеличением содержания Sn обусловлено понижением скорости роста зерен из более медленно диффундирующих ионов Sn^{4+} , имеющих больший ионный радиус, чем Ti^{4+} . Кроме того, кристаллизация может инициироваться при более низком содержании Sn, способствуя увеличению размера зерен при одинаковой термообработке.

Изменения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь тонких пленок BTS в зависимости от температуры приведены на рис. 90.

Из рис. 90 следует, что фазовый переход в тонких пленках BTS происходил ~ при 150, 45, 28 и 20 °С соответственно. Полученные пленки, не содержащие Pb и обладающие высокими характеристиками, успешно использовали в качестве релаксаторов.

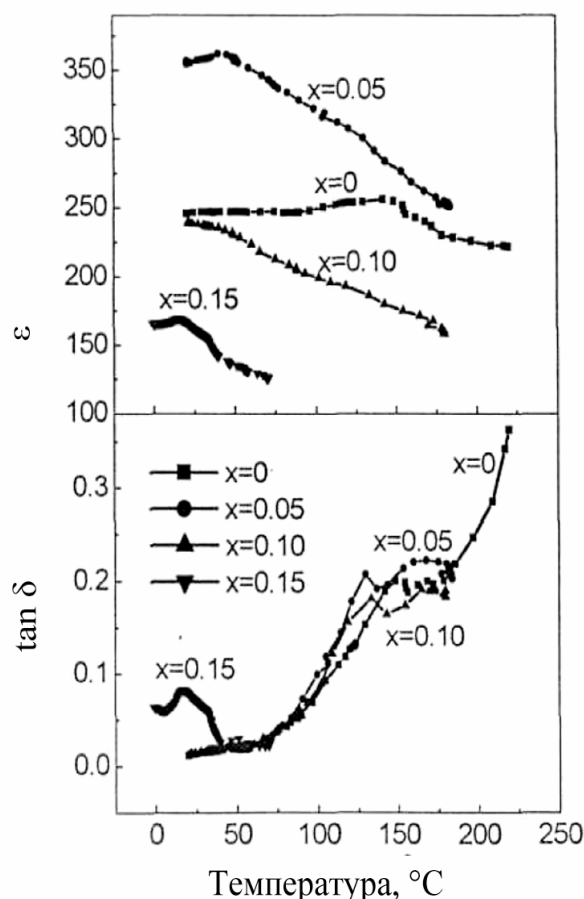


Рис. 90. Зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) и потерь ($\tan \delta$) тонких пленок BTS, отожженных в течение 30 мин при 750 °C, от температуры при частоте 1 кГц

2.9. Проводящие полипирроловые покрытия на волокнах муллит/ Al_2O_3 для электрофоретического осаждения оксидных матриц

В работе [31] волокна муллит/ Al_2O_3 (Nextel 720) превращали в электропроводящий материал для электрофоретического осаждения путем нанесения покрытия из полипиррола (P_{py}) водного раствора пиррола (P_y). Полученные полимерные покрытия исследовали термогравиметрией, SEM и замераами проводимости. При толщине P_{py} -покрытия $\sim 0,1$ мкм сопротивление составило 1 – 2 кОм/см на пучок волокон. Максимальная проводимость $\sim 0,48$ См/см была получена из 0,005 М раствора пиррола. Композиционный материал Nextel

720/Al₂O₃ синтезировали, используя волокна с P_{py}-покрытием в качестве катода в ячейке электрофоретического осаждения. На рис. 91 – 93 приведены зависимости сопротивления пучка волокон от различных параметров нанесения покрытий, а на рис. 94 – морфология поверхности волокон с нанесенными на них P_{py}-покрытиями.

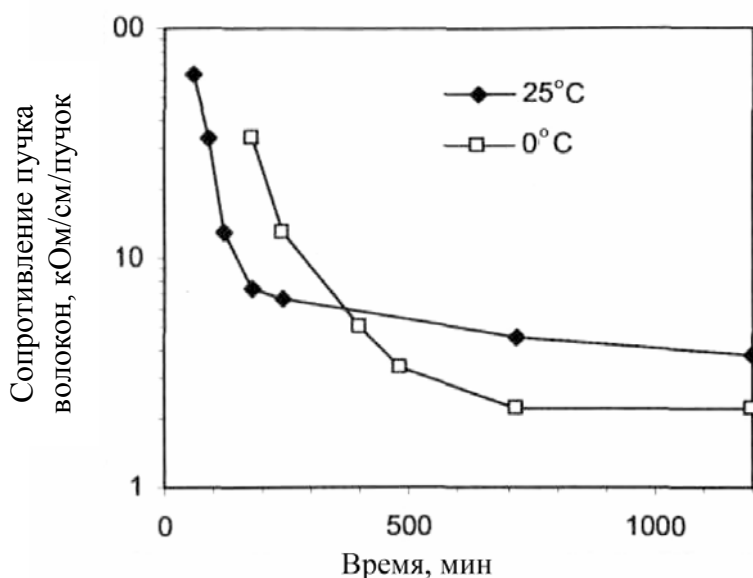


Рис. 91. Влияние времени полимеризации и температур на сопротивление пучка волокон, покрытых 0,005М растворами P_у, NDA и FeCl₃ (NDA-двунариевая соль нафталиндисульфоновой кислоты)

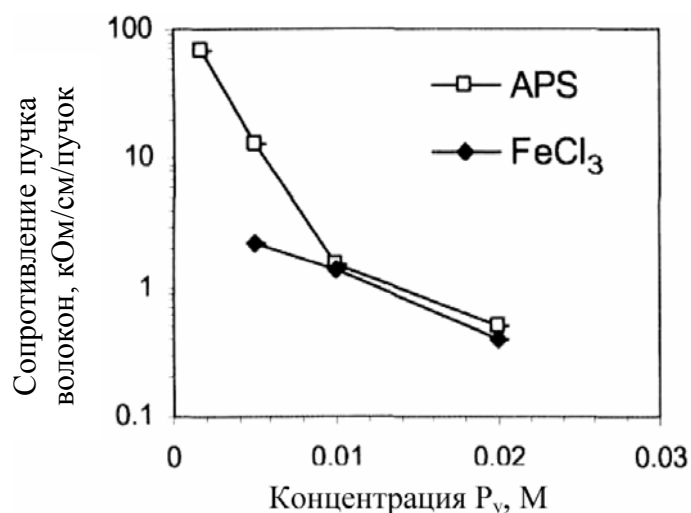


Рис. 92. Влияние концентрации P_у на сопротивление пучка волокон, покрытых при 0 °С эквимольными P_у, NDA и FeCl₃/APC (APC-персульфат аммония)

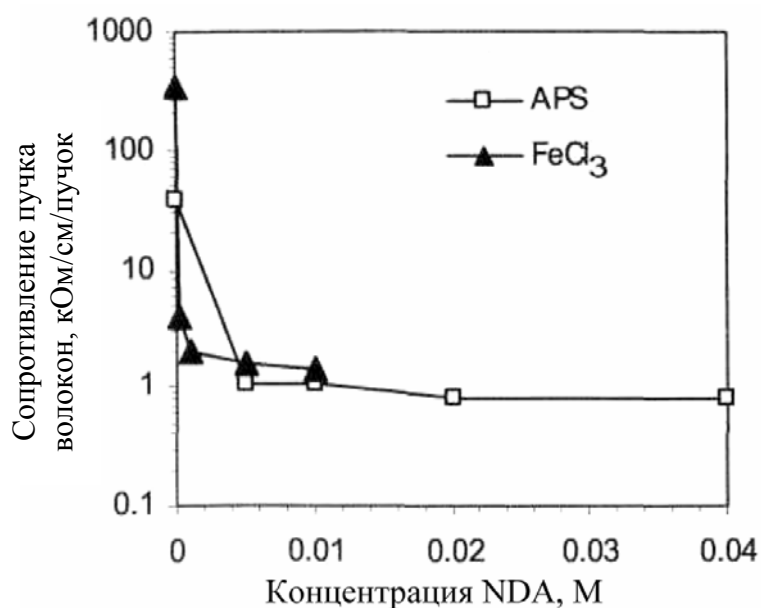


Рис. 93. Влияние добавки NDA на сопротивление пучка волокон, покрытых 0,01 М P_y и 0,01 М $FeCl_3$ или APS при 0 °С

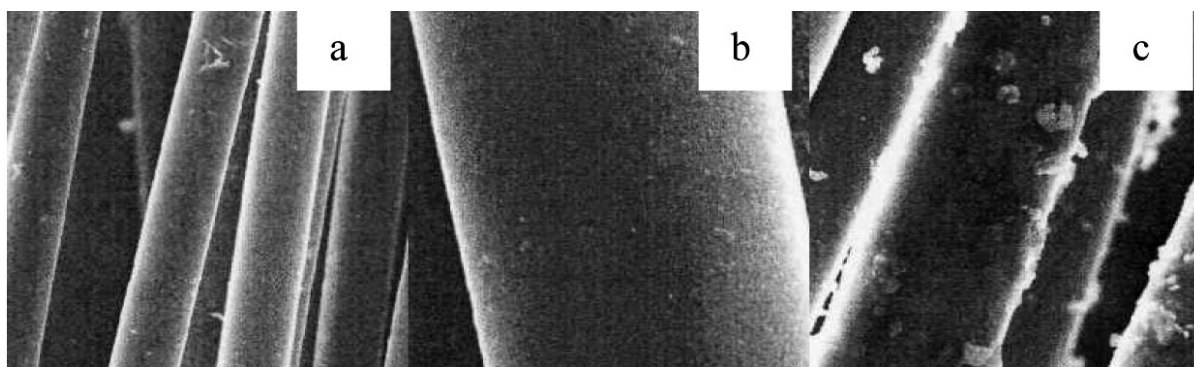


Рис. 94. Морфология поверхности волокон с P_{py} -покрытием:
 a, b – покрытые 0,005 М P_y , 0,005 М $FeCl_3$ и 0,005 М NDA раствора при 0 °С;
 c – покрытые 0,02 М P_y , 0,02 М $FeCl_3$ и 0,02 М NDA раствора при 0 °С

Из полученных результатов следует, что проводимость волокна, покрытого слоем P_{py} , обусловлена технологическими параметрами. Сопротивление пучка волокон снижалось при 0 °С, при этом достигли проводимости ~48 См/см из раствора 0,005М P_y /0,005М NDA/0,005М $FeCl_3$. Слой P_{py} на волокне был более проводящим при его окислении $FeCl_3$, чем раствором APS. При достаточно высокой концентрации P_y , происходило образование "порошкообразного" покрытия. Введение NDA снижало сопротивление P_{py} -покрытия. Волокна Nextel 720, с нанесенными на них P_{py} -покрытием использовали в качестве EPD-электродов для синтеза композиционных материалов Nextel 720/ Al_2O_3 .

2.10. Фазовый состав наноструктурированного покрытия ZrO_2 , полученного плазменным напылением на воздухе

В работе [32] плазмонапыленные наноструктурированные покрытия ZrO_2 , стабилизированные Y_2O_3 , осаждали при использовании наноструктурированного порошка. TEM, XRD и SEM исследовали фазовый состав и характеристики микроструктуры наноструктурированных напыляемых покрытий ZrO_2 , показавших обычную слоистую структуру, в основном составленную из столбчатых зерен диаметром 100 нм. Основная фаза покрытия была представлена стабильной формой ZrO_2 (Т-фаза), расположенной рядом с Y_2O_3 . В наноструктурах напыленного покрытия отметили обычные рефлексы суперрешетки тетрагональной фазы. В полученном напылении покрытия обнаружили наличие мелких сегментированных трещин длиной ~10 мкм.

2.11. Наноразмерный порошок $BaTiO_3$ с нанесенным на него покрытием SiO_2

В работе [33] исследовали физические характеристики порошков $BaTiO_3$ с нанесенными на них покрытиями SiO_2 , показавших максимальную усадку в 25,5 %, а у порошков без покрытия усадка составила 20,4 %. При содержании $SiO_2 > 1$ масс. % рентгеновские рефлексы показали на наличие фресноита ($Ba_2TiSi_2O_8$). Образцы с покрытием SiO_2 в количестве < 1 масс. % полностью уплотнялись при температуре < 1250 °С, а у образцов, содержащих > 3 масс. % отметили разбухание SiO_2 . Исходные порошки с размером частиц 30 нм были покрыты тетраэтилортосиликатом и этанолом, а раствор КОН использовали в качестве катализатора. По мере увеличения содержания SiO_2 покрытие из SiO_2 изменяло состояние поверхности порошков $BaTiO_3$ и способствовало диспергированию порошка. Исследовали эффект влияния покрытия SiO_2 на характеристики спекания. Образцы с 5 масс. % SiO_2 показали максимальную усадку в 25,5 %, тогда как усадка образцов без покрытия составила 20,4 %. При содержании $SiO_2 > 1$ масс. % рентгеновские пики показали на наличие в материале фресноита ($Ba_2TiSi_2O_8$). Образцы с покрытием SiO_2 в количестве < 1 масс. % полностью уплотнялись при температуре < 1250 °С, а у образцов, содержащих > 3 масс. %, отметили набухание.

2.12. Характеристика тонких пленок гафната-титаната Рв, полученных химическим осаждением из раствора

В университете г. Ахен (Германия) [34] гафнат-титанат Рв (РНТ) получали химическим осаждением из раствора и исследовали полученные из этого материала тонкие (~140 нм) пленки. Испытания проводили с целью возможности применения пленок в качестве сегнетоэлектрических в установках с памятью, одновременно обладающих повышенным сопротивлением к усталости и высокими выходными данными. На рис. 95 – 97 приведены результаты исследований полученных тонких пленок, сопоставленных с результатами испытаний тонких пленок PZT.

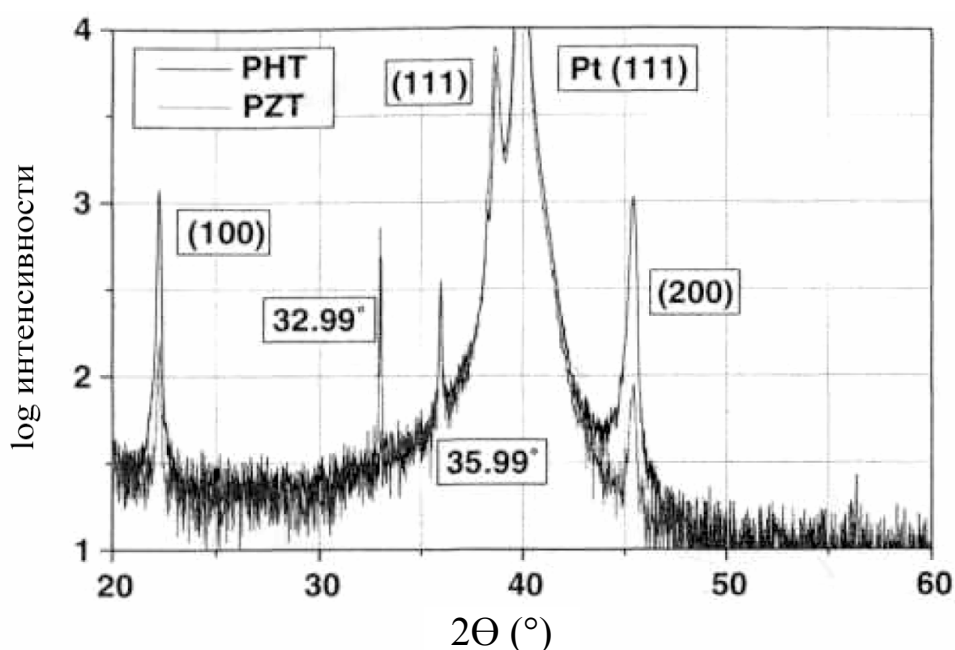


Рис. 95. Результаты XRD пленок PZT и РНТ при обычной температуре

Из рис. 95 следует, что степень ориентации в направлении (100) пленок РНТ выше, чем у пленок PZT, а ячейка, ориентированная в (100)-направлении, перпендикулярно направлению приложения электрического поля, не участвует в переключении сегнетоэлектрика. По этой причине образцы РНТ содержат пониженное количество переключаемых ячеек, что приводит к понижению остаточной поляриза-

82

ции. По сравнению с PZT количество ячеек, ориентированных в направлении (111), у РНТ на 81,2 % больше, поэтому остаточная поляризация у пленок РНТ значительно ниже.

Из рис. 96 видно, что толщина пленки РНТ, равная 143 нм, сопоставима с толщиной пленки PZT (152 нм), при этом пленки обоих материалов показывают сходные химические свойства.

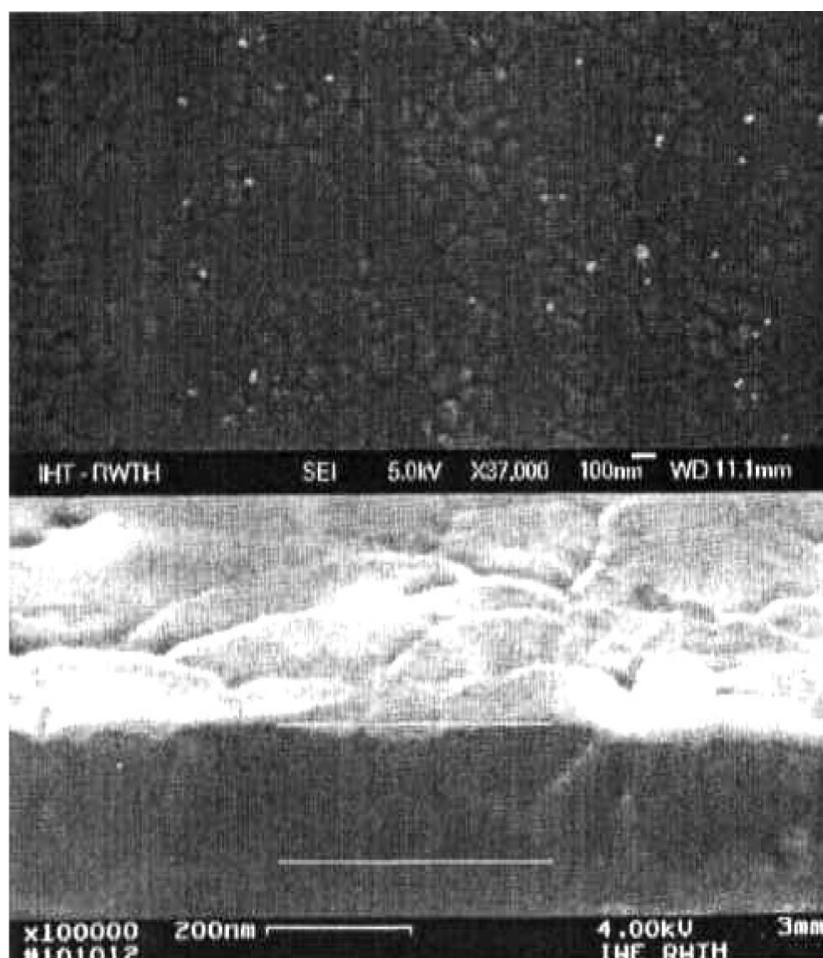


Рис. 96. Результаты SEM пленки РНТ: верхнее изображение – вид сверху, нижнее изображение – поперечное сечение, подтверждающее, что толщина слоя пленки равна 140 нм

Из рис. 97 видно, что остаточная поляризация пленок PZT несколько выше, чем у пленок РНТ, что обусловлено повышенным количеством ячеек, ориентированных в (111)-направлении. Комплексные исследования показали, что тонкие пленки из РНТ очень перспективны для создания современных запоминающих устройств.

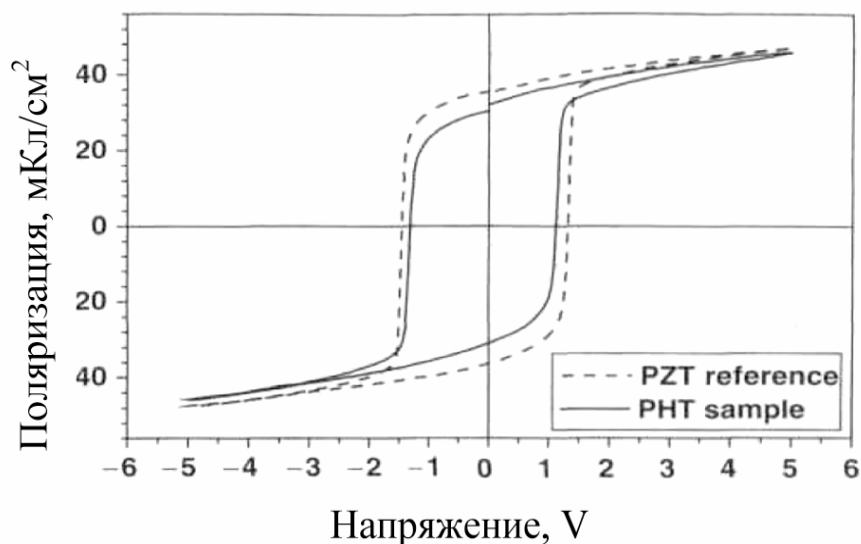


Рис. 97. Петли гистерезиса P - U пленок PHT (сплошная линия) и PZT (штриховая линия) при обычной температуре

2.13. Электрические и пьезоэлектрические свойства высокоориентированных в (001)-направлении тонких пленок $(\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24})\text{TiO}_3$, полученных золь-гель способом

В политехническом университете Hong-Kong (Китай) [35] высоко-

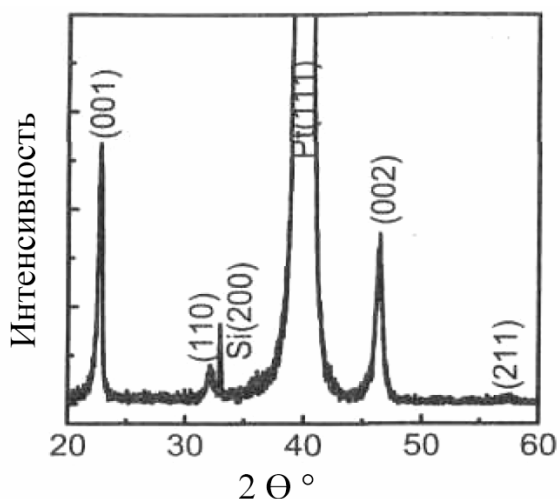


Рис. 98. Результаты XRD пленок PCT на подложке Pt/Ti/SiO₂/Si после 10 мин отжига при 600 °C в среде O₂

ориентированные в (001)-направлении тонкие пленки $(\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24})\text{TiO}_3$ (PCT) получили четырехстадийным осаждением в течение 30 с на вращающейся со скоростью 3600 об/мин подложке Pt/Ti/SiO₂/Si. После каждых 30 с процесса осаждения, образцы 10 мин нагревали при 400 °C на воздухе на горячей пластине. Пленки PCT на подложках 10 мин отжигали при 600 °C. На рис. 98 – 101 приведены результаты испытаний полученных пленок.

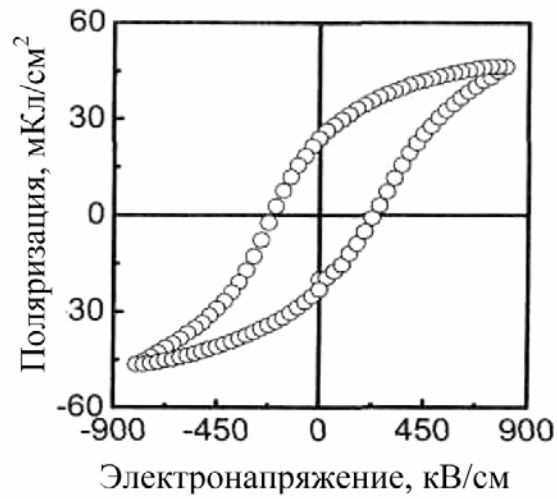


Рис. 99. Типичные петли гистерезиса пленок РСТ

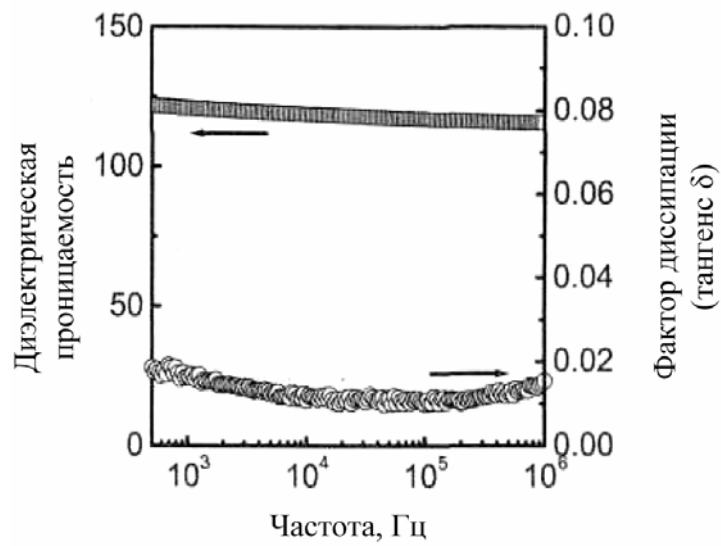


Рис. 100. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости и фактора диссипации для пленок РСТ

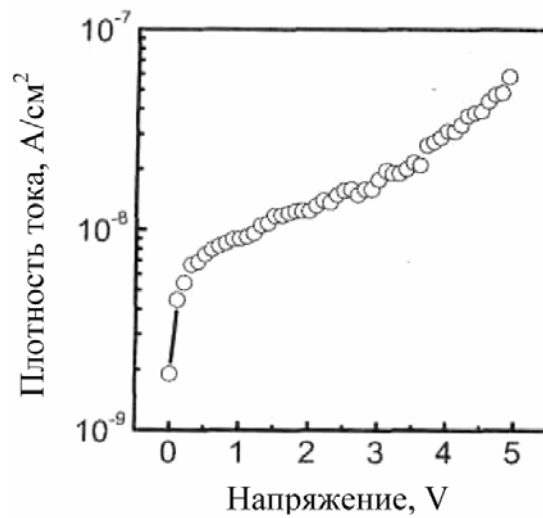


Рис. 101. Характеристики тока утечки пленок РСТ

Полученные тонкие пленки с высокой ориентацией в (001)-направлении показали хорошо выраженные петли гистерезиса с остаточной поляризацией $23,6 \text{ мКл/см}^2$ и коэрцитивной силой 225 кВ/см . При 100 кГц значения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь полученных пленок, составили соответственно 117 и $0,01$ при плотности тока утечки $6,15 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$. Величина пирозлектрического коэффициента, измеренного динамическим способом при обычной температуре, и показатель качества пленок составили соответственно 185 мКл/м^2 и $1,79 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-0,5}$. Полученные пленки использовали для создания пирозлектрических сенсоров.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как вы представляете процесс плазменного нанесения нанопокровтий?
2. Объясните принцип электрофоретического осаждения нанопокровтий.
3. Какова перспектива использования гидроксиапатитовых покровтий?
4. Что представляет собой концентрированная суспензия A_2O_3 ?
5. Опишите особенности получения пористых нанокристаллических пленок.
6. Что значит спекание в плазме искрового разряда?
7. Расскажите о методике получения нанопокровтий реактивным напылением потока газа.
8. В чем сущность химического осаждения из паровой фазы радиочастотной плазмы?
9. Что вы знаете о влиянии структуры нанопокровтий, нанопленок и наномембран на физико-химические и электрические свойства?
10. Перечислите особенности фазовых составов нанопленок, нанопокровтий и наномембран, полученных различными способами.
11. В чем заключаются особенности микроструктуры нанопленок, синтезированных различными способами?
12. Каким образом параметры напыления влияют на эффективность осаждения покровтий?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первой части данного учебного пособия изложены вопросы получения тонких пленок, покрытий и мембран наноразмерной величины различными способами, такими, как плазменное напыление, электрофоретическое осаждение, золь-гель способ, спекание в плазме электрического разряда, гетерогенная нуклеация, химическое осаждение, лазерное плакирование и другими. Одновременно рассмотрены различные свойства наноразмерных пленок, покрытий и мембран, таких как микроструктура, фазовые составы, физические, химические и электрические свойства.

Во второй части указанного пособия будут представлены вопросы строения, синтеза, свойств и использования различного рода нановолокон, нанопрутков и нанопроволок и прежде всего – углеродных нановолокон и нановолокон из ZnO.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серов, И. Н. Проблемы нанотехнологии в современном материаловедении / И.Н. Серов [и др.] // Физика и химия стекла. – 2003. – Вып. 29. – № 2. – P. 246 – 252.
2. Grabis J. at al, J. Ceram. Soc. [Электронный ресурс]. – 2004. – Vol 24 (2). – P.179 – 184.
3. Castro Y.at al, Surface and Coat. Technol. [Электронный ресурс]. – 2004. – Vol. 182. – P. 2 – 3.
4. Guo L. and Li Hui, Surface and Coat. Technol. [Электронный ресурс]. – 2004. – Vol. 185. – P. 2 – 3, 268 – 274.
5. Zhou Kechao at al, Rare Metal Mater. and Eng. – 2003. – Vol. 32 (7). – P. 486 – 489.
6. Kong Deyi at al, J. Chin. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 32 (4). – P. 442 – 447.

7. Bu Shaojing et al, *J. Chin. Ceram. Soc.* – 2003. – Vol. 31 (9). – P. 842 – 852.
8. Morisada Y. and Miyamoto Y., *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 87 (5). – P. 809 – 813.
9. Pilloud D et al. *Appl. Surface Sci.* [Электронный ресурс]. – 2004. – Vol. 229 – P. 1 – 4, 132 – 139.
10. Cha Geon-Young et al, *J. Ceram. Soc. Jap.* – 2004. – Vol. 112, № 1305. – P. 252 – 258.
11. Kawano S. et al, *J. Eur. Ceram. Soc.* [Электронный ресурс]. – 2004. – Vol. 24 (2). – P. 309 – 312.
12. Tang Yue-Feng et al, *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 87 (3). – P. 520 – 522.
13. Wang M. et al, *Rare Metal Mater. and Eng.* – 2003. – Vol. 32 (11). – P. 958 – 961.
14. Lin Xinhua et al, *J. Eur. Ceram. Soc.* [Электронный ресурс]. – 2003. – Vol. 24 (4). – P. 627 – 634.
15. Yuan Fangli and Ryu Hojin, *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 87 (4). – P. 736 – 738.
16. Daoud Walid A. and Xin John H., *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 87 (5). – P. 953 – 955.
17. Liao F. et al, *Mater. Lett.* – 2003. – Vol. 57. – P. 13 – 14.
18. Wank Jeffrey R. et al., *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 87 (4). – P. 762 – 765.
19. He Li-ping et al, *Chin. J. Nonferrous Metal.* – 2004. – Vol. 14 (3). – P. 460 – 464.
20. Li J. et al, Department of Materials Engineering, School of Engineering, and Department of Advanced Materials Science.
21. Chen Huang et al, Interface Engineering Laboratory, Division of Materials and Chemical Engineering, Sun Moon University, Asan, ChungNam 336708, South Korea, *Mater. Letter.* – 2004. – Vol. 58. – P. 1241 – 1245.
22. Lui Xiaoxin et al, Key Laboratory for Advanced and Machining Technology of Ministry of Education, School of Materials, Tianjin University, 300072, Tianjin, China, *J. Am. Ceram. Soc.* – Vol. 4. – 2006. – P. 1226–1231.

23. Hua Guo-ran et al, Chin. J. Nonferrous Metal. – 2004. – Vol. 14 (2). – P. 199 – 203.
24. Bhaskar S. et al, J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87 (3). – P. 384 – 390.
25. Bhaskar S. et al, J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87 (3). – P. 384 – 390.
26. Park Myung-Beom and Cho Nam-Hee, J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87 (3). – P. 510 – 512.
27. Gu Yi et al, J. Cent. S. Univ. Technol. Natur. Sci. – 2003. – Vol. 34 (2). – P. 125 – 127.
28. Tsarenko Irina et al, J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87 (3). – P. 417 – 420.
29. Erler f. et al, Elektrochim. Acta. – 2003. – Vol. 48. – P. 20 – 22.
30. Zhai J et al, J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87 (12). – P. 2223–2227.
31. Bao Yahua et al, J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87 (9). – P. 1767 – 1770.
32. Liang Bo et al, Surfase and Coat. Technol. [Электронный ресурс]. – 2005. – Vol. 191, № 2 – 3. – P. 267 – 273.
33. Park J. S, et al, Ceram. Int. [Электронный ресурс]. – 2005. – Vol. 31, № 6. – P. 777 – 782.
34. Schorn P. J., et al, Institute of Materials in Electrical Engineering and Information Technology 2 (IWE 2), Aachen University, D-52074 Germany, J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88 (5). – P. 1312 – 1314.
35. Tang Xin-Gui et al, Department of Phisics and Materials Research Centre, The Hong Kong Polytechnic Universaty, Hung Hom, Kowlon, China, J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87 (8). – P. 1588 – 1590.
36. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Japan, J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87 (8). – P. 1578 – 1581.

Учебное издание

СЫСОЕВ Эдуард Павлович

НАНОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Часть 1

Пленки, покрытия, мембраны

Подписано в печать 18.04.08.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 5,35. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета.

600000, Владимир, ул. Горького, 87.