

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Государственное образовательное бюджетное учреждение высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет» (научно-исследовательский университет)
Институт естественных и точных наук
Физический Факультет
Кафедра физической электроники

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент

к.ф.-м.н., доцент

_____/ Винник Д.А. /

« ____ » _____ 2018г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

д.т.н., профессор

_____/Гуревич С.Ю./

« ____ » _____ 2018г.

Анализ перспективных материалов для микро- и наноэлектроники и
технологии их получения

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

ЮУрГУ – 11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР

Руководитель, к.т.н., доцент

_____/Забейворота Н.С./

" ____ " _____ 2018г.

Автор, студент группы ЕТ-263

_____/Алгрфи М.А.Д./

" ____ " _____ 2018г.

Нормоконтролер, к.т.н., доцент

_____/Колмакова Н.С./

" ____ " _____ 2018г.

Челябинск 2018

АННОТАЦИЯ

Алгрфи М. А. Д. Анализ перспективных материалов для микро- и нанoeлектроники и технологии их получения. – Челябинск: ЮУрГУ, ИЕиТН, Ф; 2018, 82 с., 46 ил., библиогр. список – 10 наим.

Объектом исследования данной выпускной квалификационной работы являются перспективные материалы для микро- и нанoeлектроники.

Цель выпускной квалификационной работы – анализ перспективных материалов и технологий их получения.

В первой части работы проведен анализ перспективных материалов для микро- и нанoeлектроники: нанопорошки, эпитаксиальные пленки, графен, фуллерены, фуллериты, углеродные нанотрубки (унт), нановолокна, ферриты, гексаферрит бария, материалы спинтроники.

В первой части работы также проведен анализ технологий получения перспективных материалов: химическое осаждение из газовой фазы (CVD), химическое осаждение из растворов, газофазный синтез, электроспиннинг, механосинтез, детонационный синтез и электровзрыв, молекулярно-лучевая эпитаксия, импульсное лазерное осаждение, распылительное осаждение, физическое парофазное осаждение (PVD), золь-гель метод.

Во второй части работы проведен анализ актуальных исследований нановолокон феррита никеля, стеклоглеродных материалов и углеродных нановолокон. Рассмотрены технологии их получения – термолиз и электроспиннинг.

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	2
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ	6
1.1. Перспективные материалы.....	6
1.1.1. Нанопорошки	6
1.1.2. Эпитаксиальные пленки	9
1.1.3. Графен.....	13
1.1.4. Фуллерены.....	16
1.1.5. Фуллериты.....	19
1.1.6. Углеродные нанотрубки (УНТ)	21
1.1.7. Нановолокна.....	27
1.1.8. Ферриты.....	36
1.1.9. Гексаферриты.....	38
1.1.10. Материалы спинтроники	40
1.2. Перспективные технологии.....	43
1.2.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия.....	43
1.2.2. Импульсное лазерное осаждение.....	44
1.2.3. Распылительное осаждение.....	45
1.2.4. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)	47
1.2.5. Физическое парофазное осаждение (PVD).....	48
1.2.6. Химическое осаждение из растворов	49
1.2.7. Электроспиннинг.....	51
1.2.8. Газофазный синтез	53
1.2.9. Механосинтез, детонационный синтез и электровзрыв	57

						Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	3

1.2.10. Золь-гель метод.....	60
1.3. Выводы по анализу технологий получения материалов.....	62
2. АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ	63
2.1. Нановолокна феррита никеля	63
2.1.1. Технология получения образцов	63
2.1.2. Проведение эксперимента	63
2.1.3. Наблюдаемые результаты.....	66
2.2. Пористые стеклоуглеродные наноматериалы	67
2.2.1. Технология получения образцов	67
2.2.2. Проведение эксперимента	68
2.2.3. Наблюдаемые результаты.....	71
2.3. Микропористые стеклоуглеродные материалы	72
2.3.1. Технология получения образцов	72
2.3.2. Проведение эксперимента	73
2.3.3. Наблюдаемые результаты.....	76
2.4. Получение нановолокон методом электроспиннинга	77
2.4.1. Технология получения образцов	77
2.4.2. Проведение эксперимента	78
2.4.3. Наблюдаемые результаты.....	79
2.5. Выводы по работе	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	82
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	83

ВВЕДЕНИЕ

Тема исследования - Анализ перспективных материалов для микро- и наноэлектроники и технологии их получения.

Актуальность данной темы обусловлена тем, что уникальные свойства перспективных материалов делают их эффективными для широкого применения в гибкой электронике, наноэлектронике, устройствах преобразования и хранения энергии, фотонике и других перспективных областях.

Главной целью исследования является анализ перспективных материалов и технологий их получения.

Задачи работы – рассмотреть перспективные материалы для микро- и наноэлектроники, изучить технологии их получения и провести анализ актуальных исследований получения перспективных материалов.

									Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР				5

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ

1.1. Перспективные материалы

1.1.1. Нанопорошки

Нанопорошки – это малоразмерные твердые вещества, размером от 10 до 100 нм. Порошки с диаметром менее 10 нм относят к кластерам. Ранее такие материалы называли ультрадисперсными порошками (УДП). Порошок – это совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых частиц небольших размеров.

Свойства порошковых материалов зависят от исходных материалов и метода получения. Также на свойства наночастиц влияют их размер, форма и состояние поверхности.

В зависимости от условий получения, нанопорошки могут иметь сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую формы, аморфную или мелкокристаллическую структуру. Методы получения разделяют на химические, физические, механические и биологические.

Особо важными характеристиками нанопорошков являются насыпная плотность, отражающая дисперсность, состояние поверхности частиц, наличие газовой оболочки на поверхности частиц. Например, нанопорошки алюминия имеют насыпную плотность $0,08 \text{ г/см}^3$, но со временем насыпная плотность увеличивается до $0,16 \text{ г/см}^3$.

В нанопорошках возможны дефекты - смещения атомов относительно положения равновесия. [1]

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	6
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

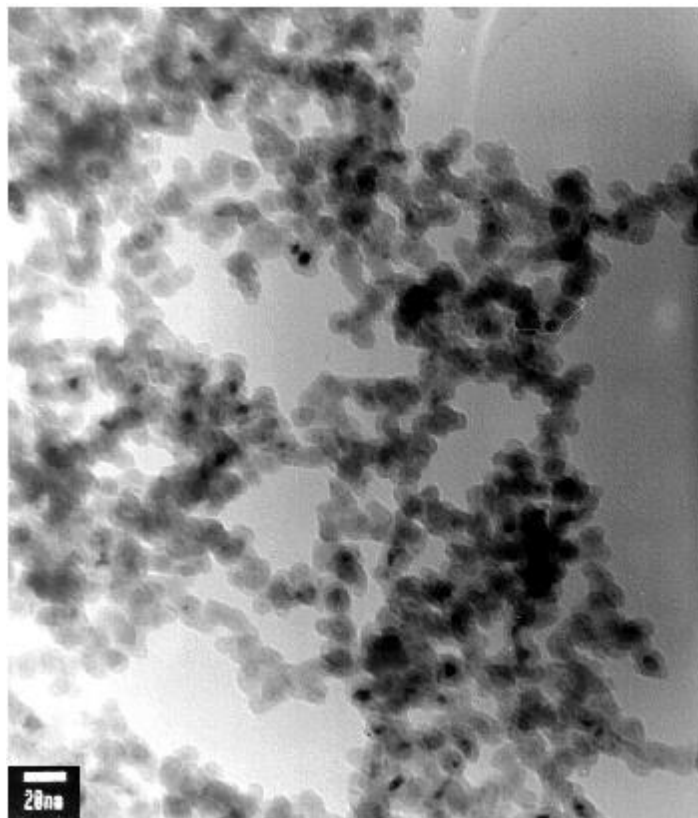


Рис. 1.1.1. Микрофотография нанопорошка на основе железа со средним размером наночастиц

Нанопорошки широко применяются в качестве исходного сырья при производстве керамических и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, компонентов низкотемпературных высокопрочных припоев и др. Изменение фундаментальных свойств традиционных материалов в нанодисперсном состоянии (более низкая температура плавления, теплота испарения, энергия ионизации, работа выхода и др.) делают их перспективными для создания новых перспективных материалов и устройств.

В промышленности широко применяются нанопорошки ($Al_2O_3 - TiO_2$, $WC - Co$, $Cr_3C_2 - Ni$ и др.) для получения износостойких покрытий и восстановления изношенных изделий (твердость и износостойкость повышаются в 1,3–2 раза). [2]

					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8

1.1.2. Эпитаксиальные пленки

Тонкие пленки – двумерные наноструктуры толщиной до сотен нанометров. В отличие от большинства наноматериалов двумерные наноструктуры такого рода уже давно находят фактическое применение в самых различных направлениях. Они широко используются в качестве оптических и антиадгезионных покрытий, в технологии получения кабелей на основе сверхпроводников, при создании химических или оптических сенсоров, а также в микро- и нанoeлектронике.

Механизм роста пленки зависит от условий роста, природы наносимого вещества, материала и структуры подложки (монокристаллическая, поликристаллическая, текстурированная, аморфная), а также метода получения. Тонкие пленки, в целом, разделяют на эпитаксиальные и неэпитаксиальные.

В случае эпитаксиального роста кристаллическая решетка пленки является как бы продолжением кристаллической решетки подложки. При небольшом несоответствии параметров ячеек может наблюдаться формирование дислокаций несоответствия на границе «пленка-подложка», а также образование островковых структур (так называемых квантовых точек), которые будут рассмотрены несколько позже. Эпитаксиальный рост может наблюдаться и тогда, когда параметры ячейки сильно отличаются или пространственная группа материала пленки отлична от пространственной группы подложки. В этом случае элементарные ячейки пленки и подложки должны иметь такую взаимную ориентацию, чтобы было возможно «срастание» кристаллических решеток. Мы остановимся только на простейших моделях эпитаксиального роста на поверхности монокристаллов.

Наиболее простым механизмом роста пленок является гомоэпитаксия, при которой химический состав подложки и растущего слоя совпадают. В этом случае, при высоких температурах и/или скоростях поверхностной диффузии происходит ступенчатый рост, а при низких температурах двумерный

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	9
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

островковый рост с образованием малоподвижных кластеров. Однако нередко имеет место и другая ситуация – если спуск атома со ступени кинетически затруднен, будет наблюдаться многослойный рост.

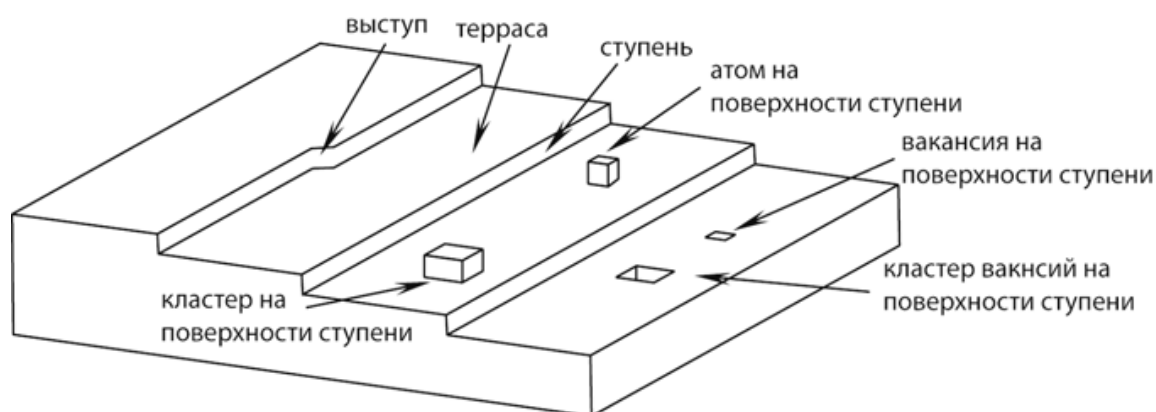


Рис. 1.1.2.1. Строение поверхности монокристалла

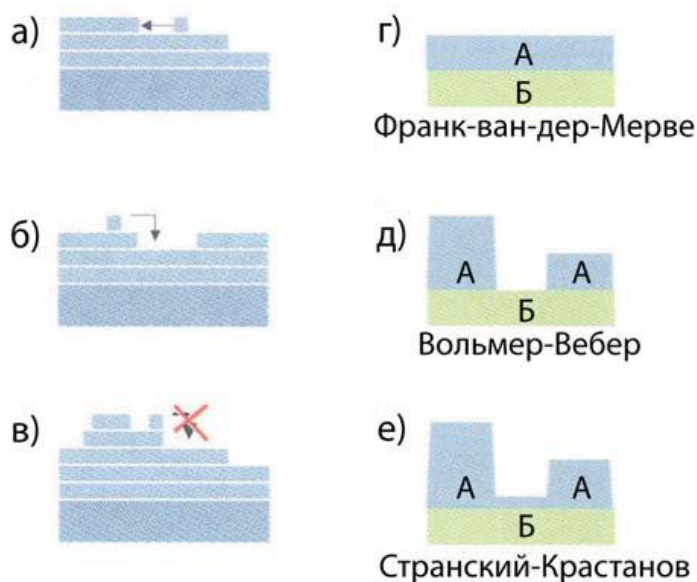


Рис. 1.1.2.2. Механизмы роста при гомоэпитаксии (а – ступенчатый, б – двумерный островковый, в – многослойный) и гетероэпитаксии (г, д, е)

Если состав пленки отличается от состава подложки, эпитаксиальный рост называют гетероэпитаксией. В этом случае необходимо принимать во внимание дополнительные условия: поверхностную энергию и несоответствие параметров

ячеек (параметр рассогласования). В случае достаточно близких параметров ячеек, различие в поверхностной энергии γ дает два возможных механизма роста пленки, изображенных на рис. Если

$$\gamma_{\text{пленка}} + \gamma_{\text{пленка / подложка}} \leq \gamma_{\text{подложка}} \quad (1)$$

то происходит полное смачивание и рост по механизму Франка – ван-дер-Мерве. В противоположном случае наблюдается рост по механизму Вольмера–Вебера с образованием островковых структур. При рассмотрении этих механизмов существенными являются поверхностные энергии для разных кристаллографических плоскостей кристалла.

Если различие в параметрах кристаллических решеток пленки и подложки существенно, то наблюдается рост по механизму Странского–Крастанова. В этом случае параметр ячейки первого атомного слоя пленки равен постоянной решетки подложки, а структура находится в сильно напряженном состоянии. При дальнейшем послойном росте происходит релаксация напряжений, что может привести к островковому росту, несмотря на увеличение удельной поверхностной энергии.

Вклады поверхностной энергии и энергии сжатия/растяжения в механизм роста пленки могут быть выражены соотношением:

$$\Delta E = E_{\text{пов}} + E_{\text{мех}} = \text{const}_1 \gamma d^2 - \text{const}_2 k \xi^2 d^3 \quad (2)$$

где k – модуль упругости объемного материала и ξ - деформация.

1.1.3. Графен

Графен – это слой углерода толщиной в один атом, состоящий из конденсированных шестичленных колец. Атомы углерода в графене соединены sp_2 -связями в гексагональную двумерную (2D) решетку.

Носители заряда могут свободно перемещаться в плоскости графенового листа, но замкнуты в узком пространстве между «стенками», находящимися друг от друга на кратчайшем атомном расстоянии ~ 0.35 нм. Это приводит к появлению уникальных электрофизических характеристик и других необычных свойств графена.

Теоретические расчёты говорят об огромной подвижности носителей в идеальном графене – при комнатной температуре $\sim 10^5$ $cm^2/V\cdot s$.

Ученым в 2008 г. удалось определить подвижность заряда в подвешенном графене, превышающую 200 000 $cm^2/V\cdot s$. Это – на один-два порядка выше, чем подвижность носителей в чистом кристаллическом кремнии (табличное значение подвижности в чистом Si при комнатной температуре – $1.4 \cdot 10^3$ $cm^2/V\cdot s$). Это позволяет рассматривать графен в качестве соперника кремния в нанoeлектронике.

Помимо высокой подвижности носителей в графене удалось наблюдать квантовый эффект Холла при комнатной температуре.

При измерении теплопроводности подвешенного графена эта величина при комнатной температуре составила 5000 Вт/м·К, т.е. в 2,5 раза больше, чем у алмаза. (рис. 1.1.3).

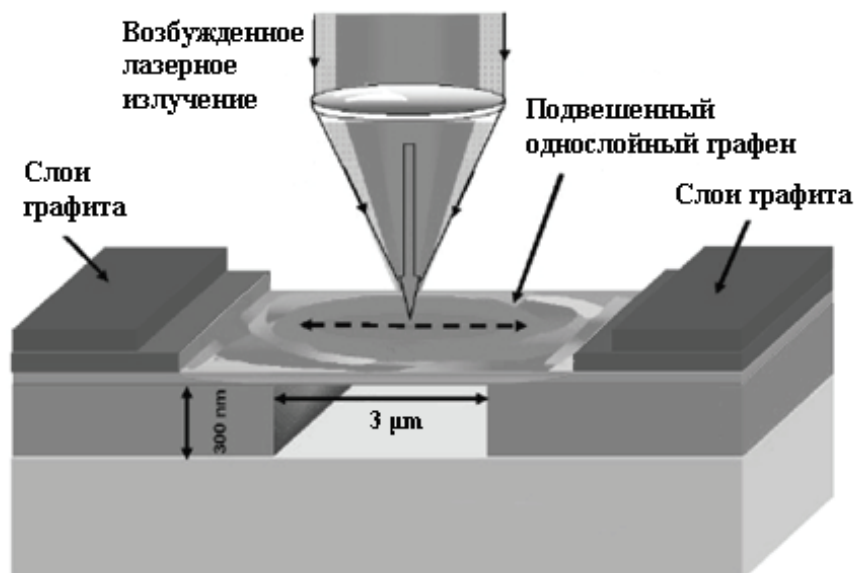


Рис. 1.1.3. Схема установки для определения теплопроводности однослойного графена

Величина теплопроводность уменьшается при увеличении размеров образцов; так, коэффициент теплопроводности графенов длиной от 1 до 5 мкм снижается в диапазоне от 5000 до 3000 Вт/м·К.

Графен имеет высокую механическую прочность; она соответствует так называемой «теоретической прочности бездефектного твёрдого тела» и в настоящее время является рекордной. Модуль Юнга графена ~ 1 ТПа, модуль Юнга кевлара ~ 0,130 ТПа. Однослойная чешуйка оксида графита имеет существенно меньший модуль Юнга – 207,6 ГПа. [4]

Идеальный графен состоит исключительно из шестичленных колец. Отсутствие одного атома углерода или появление лишнего атома углерода не приводит к разрыву всей π -системы, но накопление таких дефектов приводит к искривлению плоской поверхности. Так, появление некоторого числа пятичленных колец приводит к сворачиванию атомной плоскости сначала в конус, а когда число таких «дефектов» становится равным 12 – возникает замкнутая сферическая молекула, известная под названием фуллерен. Возможно также свёртывание графена в углеродные нанотрубки.

Графен является сверхпрочным и сверхэлектроёмким материалом. Его электропроводность в 100 раз больше, чем у кремния, поэтому графен в будущем составит серьезную конкуренцию всей современной электронике. В марте 2006 разработан полевой транзистор на графене.

Также графен используется в качестве сенсора для обнаружения примесей на поверхности плёнки. Молекулы примесей являются донорами и акцепторами, которые изменяют сопротивление графена.

Перспективное направление применения — изготовление электродов в ионисторах (суперконденсаторах) на основе графена. Экспериментальные образцы имеют удельную энергоёмкость 32 Вт·ч/кг.

Коробчатая графеновая наноструктура (КГНС) – многослойная система параллельных полых наноканалов с четырёхугольным поперечным сечением служит основой для сверхчувствительных датчиков, высокоэффективных каталитических ячеек, наноканалов для манипулирования-секвенирования ДНК, высокоэффективных теплоотводящих поверхностей, аккумуляторов с улучшенными характеристиками, наномеханических резонаторов, каналов умножения электронов в приборах эмиссионной наноэлектроники, сорбентов большой ёмкости для безопасного хранения водорода [5].

1.1.4. Фуллерены

Фуллерены представляют собой сферы, поверхность которых состоит из пяти- и шестиугольников, вершинами которых являются атомы углерода.

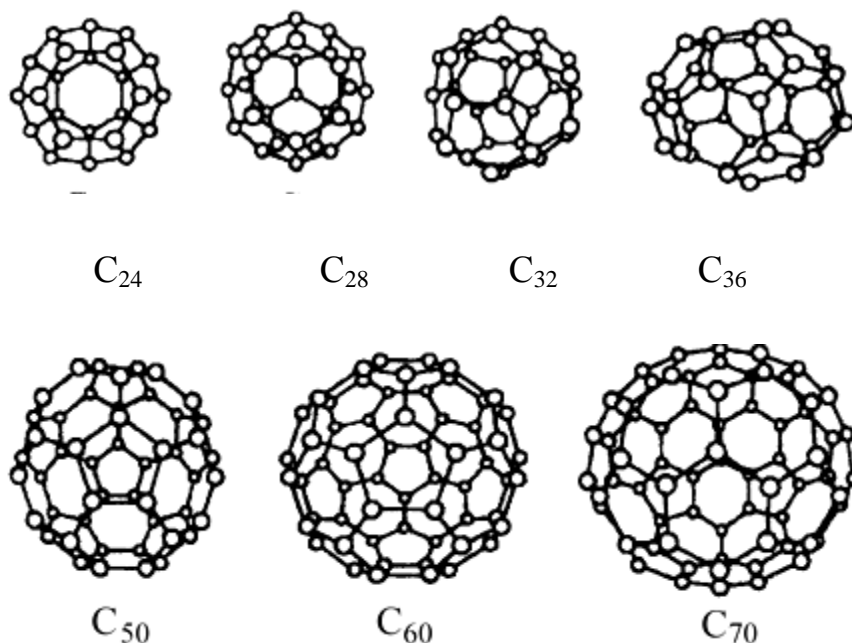


Рис. 1.1.4.1. Разновидности фуллеренов

Наивысшей симметрией, а значит наибольшей стабильностью обладает фуллерен C₆₀, который состоит из 60 атомов углерода и напоминает по форме футбольный мяч. Такой фуллерен имеет вид правильного усеченного икосаэдра, образованного 20 правильными шестиугольниками и 12 правильными пятиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода, располагаются на сферической поверхности. Диаметр фуллерена C₆₀ равен 0,71 нм.

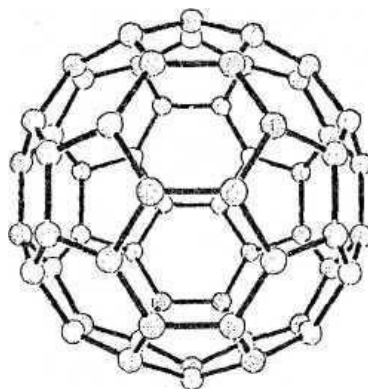


Рис. 1.1.4.2. Структура фуллерена C_{60}

Фуллерены C_{60} характеризуются высокой ударной прочностью, которая обусловлена высокой прочностью химических связей между атомами углерода (С-С связей). Даже для простейшей фрагментации фуллерена C_{60} – отщепления от него группы C_2 необходима довольно значительная энергия ~ 20 эВ.

Фуллерены C_{60} обладают высокой термической стабильностью. Они без разложения сублимируются при 700К, а также сохраняют стабильность в инертной атмосфере до 1700К, однако в присутствии кислорода окисляются уже при $T = 500$ К. Кроме того, фуллерены C_{60} чувствительны к воздействию ультрафиолетового излучения, поэтому их образцы обычно хранят в темноте под вакуумом или в среде азота.

В отличие от графита и алмаза фуллерены обладают способностью растворяться в различных органических растворителях (бензол, гексан, декан, ксилон, толуол и др.). Температурная зависимость растворимости фуллеренов носит немонотонный характер. Например, растворимость C_{60} с повышением температуры сначала повышается, достигая максимума при $T = 280$ К, а затем понижается. Растворы фуллеренов имеют нелинейные оптические свойства: их прозрачность резко уменьшается при превышении некоторого критического значения интенсивности оптического излучения. [6]

Взаимодействуя с другими веществами, фуллерены образуют различные производные:

- заполненные (эндоэдральные) фуллерены, образующиеся в результате внедрения атомов других веществ в полость фуллеренов. Это возможно, так как диаметр сферы фуллерена больше диаметра простейших молекул. Если в фуллерен вводятся атомы металла, то получают металлофуллерены.

- фуллереновые аддукты (экзоэдральные фуллерены), образующиеся в результате присоединения к фуллеренам атомов других веществ. Фуллерены из-за шести колец углерода являются сильными окислителями, которые способны образовывать множество новых химических соединений.
- гетерофуллерены (легированные фуллерены), образующиеся в результате замещения углеродных атомов фуллеренов атомами других веществ. Обладают сверхпроводящим состоянием при довольно низких температурах при легировании атомами щелочных металлов (калий K_3C_{60} , рубидий Rb_3C_{60}) и ферромагнетизмом при легировании йодом I и бромом Br.

Фуллерены имеют широкое применение в различных областях, таких как электроника, фармакология и другие. Возможно создание носителей информации с использованием фуллеренов. Также перспективным является использование сверхпроводниковых (при добавлении атомов калия) и фотопроводниковых свойств.

Заполненные (эндоэдральные) фуллерены применяются при создании противоопухолевых препаратов для селективной радиотерапии в виде высокоактивных нуклидов, помещенных в фуллереновую сферу.

Фуллереновые аддукты применяются в водородной энергетике как основа для производства аккумуляторных батарей.

Гетерофуллерены применяются для производства катушки, сердечники трансформаторов.

1.1.5. Фуллериты

Фуллерит — это молекулярный кристалл, в узлах решётки которого находятся молекулы фуллерена, аллотропная модификация углерода.

Фуллерит имеет структуру ГЦК-решетки (рис. 1.1.5.1). Но при понижении температуры до 249 К фуллерит испытывает фазовое превращение первого рода, при котором ГЦК-решетка перестраивается в простую кубическую и объем фуллерита увеличивается на 1%.

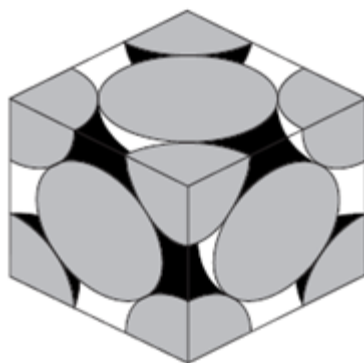


Рисунок 1.1.5.1. Элементарная ячейка ГЦК-решетки

Атомы углерода в молекуле фуллерена связаны σ - и π -связями - ковалентные связи, образующиеся при перекрывании р-орбиталей (рис. 1.1.5.2). Поэтому в конденсированной системе отдельные молекулы сохраняют свою индивидуальность. Молекулы удерживаются в кристалле силами Ван-дер-Ваальса, определяя в значительной мере макроскопические свойства твёрдого C_{60} .

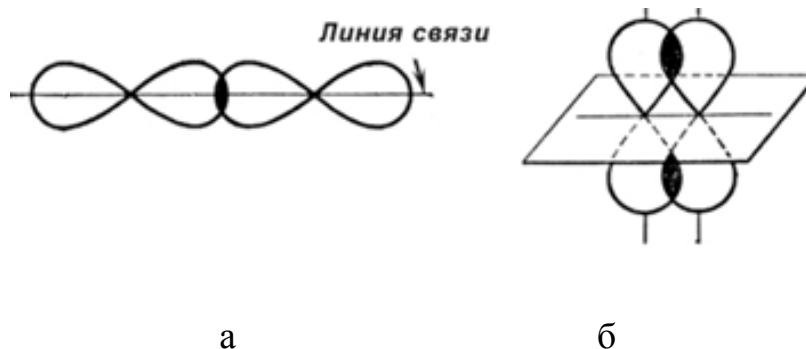


Рисунок 1.1.5.2. Перекрывание орбиталей: σ -связь (а) и π -связь (б)

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

Твердость фуллерита 3,5 (у алмаза - 10, у графита - 1,5-2). Плотность меньше плотности графита.

Фуллериты стабильны в инертной атмосфере при 1200 К (обладают низкой химической активностью), но в присутствии кислорода окисляется при 500 К с образованием СО и СО₂. При этом происходит разрушение ГЦК-решетки, и фуллерит теряет свою форму. При комнатной температуре окисление происходит при дневном свете, так что фуллерит необходимо хранить в темноте. Фуллериты также легко растворяются в неполярных растворителях.

При облучении обычным видимым светом сопротивление фуллерита уменьшается – проявляется свойство фотопроводимости.

У фуллеритов есть большие межмолекулярные пустоты, в которые могут быть внедрены атомы и небольшие молекулы. Если внедряют щелочные металлы, то получают фуллериды, проявляющие сверхпроводящие свойства при температурах до 20–40 К.

Кубические решетки фуллеритов и фуллеридов ведут себя аналогично кубическим решеткам различных металлов и сплавов. Молекулы фуллеренов распределяются в узлах кристаллической решетки, а атомы примесных элементов – в окта- и тетрамеждоузлиях, образуя растворы внедрения. Замещая друг друга в узлах решетки, молекулы различных фуллеренов образуют твердые растворы замещения.

При добавлении атомов других элементов фуллериты могут использоваться в сверхпроводниковых и фотопроводниковых устройствах. Также применяются в производстве аккумуляторных батарей и носителей информации.

Фуллериты являются перспективным сырьём для получения алмазов: переход фуллерита в алмаз возможен при комнатной температуре и давлении 10^5 атм, для перехода же графита в алмаз необходима температура 1200°C и давление от $3 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^6$ атм.

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	20
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1.1.6. Углеродные нанотрубки (УНТ)

Углеродная нанотрубка (УНТ) — это аллотропная модификация углерода, представляющая собой полую цилиндрическую структуру диаметром от десятых до нескольких десятков нанометров и длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей.

Формирование одностенных нанотрубок (ОСНТ) - процесс свертывания полос плоской атомной сетки графита (графена) в бесшовные цилиндры, торцы которых обычно закрываются полусферическими колпачками – половинки фуллеренов C_{60} . Диаметр ОСНТ может составлять от 0,8 до 5,0 нм, длина – от 1 до 500 мкм.

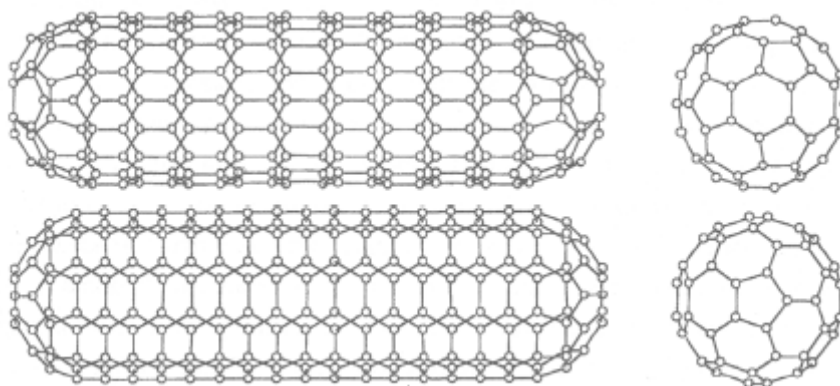


Рис.1.1.6.1. Конфигурации одностенных нанотрубок с различным вектором свертки графитового слоя замкнутых полусферами C_{60} зигзагообразная (9,0) (наверху), креслообразная (5,5) (внизу).

Существует три вида нанотрубок в зависимости от характера расположения шестиугольников продольной оси нанотрубки:

- ахиральные нанотрубки типа «кресло», у которых две противоположные стороны каждого шестиугольника расположены к оси с под углом 90° (ориентированы перпендикулярно к оси нанотрубки);

- ахиральные нанотрубки типа «зигзаг», у которых две противоположные стороны каждого шестиугольника расположены к оси с под углом 0° (ориентированы параллельно оси нанотрубки);
- хиральные, или спиральные нанотрубки, у которых каждая пара противоположных сторон шестиугольников расположена к оси с под углом, отличным от 0 и 90° .

Многослойные нанотрубки по сравнению с однослойными имеют более сложное строение. По форме различают многослойные нанотрубки типа «русской матрешки» и «свитка» (рис. 1.1.6.2). Число слоев обычно не превышает нескольких десятков, а расстояния между соседними слоями близки к межслоевому расстоянию в графите ($0,34$ нм), так что минимальный диаметр нанотрубок составляет около $0,7$ нм.

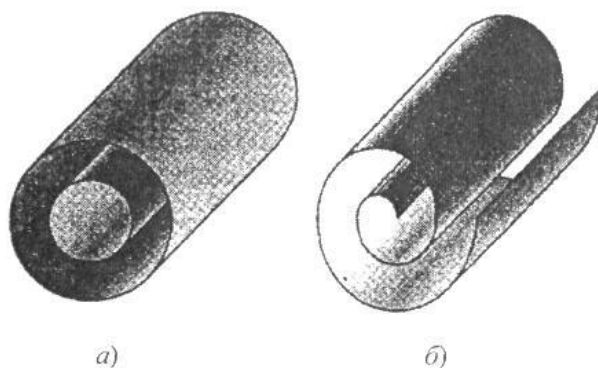


Рис. 1.1.6.2. Модели многослойных нанотрубок: а – русская матрешка, б – свиток

Нанотрубки обладают выдающимися физико-механическими свойствами. Их теплопроводность выше, чем у алмаза, они не растворяются ни в одном растворителе.

Нанотрубки обладают высокой прочностью на растяжение, изгиб и кручение. Одностенные нанотрубки более прочные, чем многостенные, в 20 раз прочнее стали.

Также нанотрубки обладают малым количеством дефектов и эластичностью из-за изменения конфигурации шестизвенных колец в местах изгиба. Благодаря этому и своей тонкости нанотрубки обладают высокой упругостью.

Электронные свойства таковы, что нанотрубки деформируются при сообщении электрического заряда. Электропроводность нанотрубок растет с магнитным полем (обладают высоким магнитосопротивлением).

Электронные свойства одностенных нанотрубок определяются вектором хиральности нанотрубки. Креслообразные нанотрубки обладают металлическим типом проводимости, а зигзагообразные – полупроводниковыми. Структура нанотрубок описывается двумя целыми числами (m, n) , указывающими координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Также эти числа можно обозначить как параметры так называемого хирального вектора, который задается следующей формулой:

$$Ch = n * a_1 + m * a_2, \quad (3)$$

где a_1 и a_2 – элементарные векторы трансляций графитовой плоскости.[6]

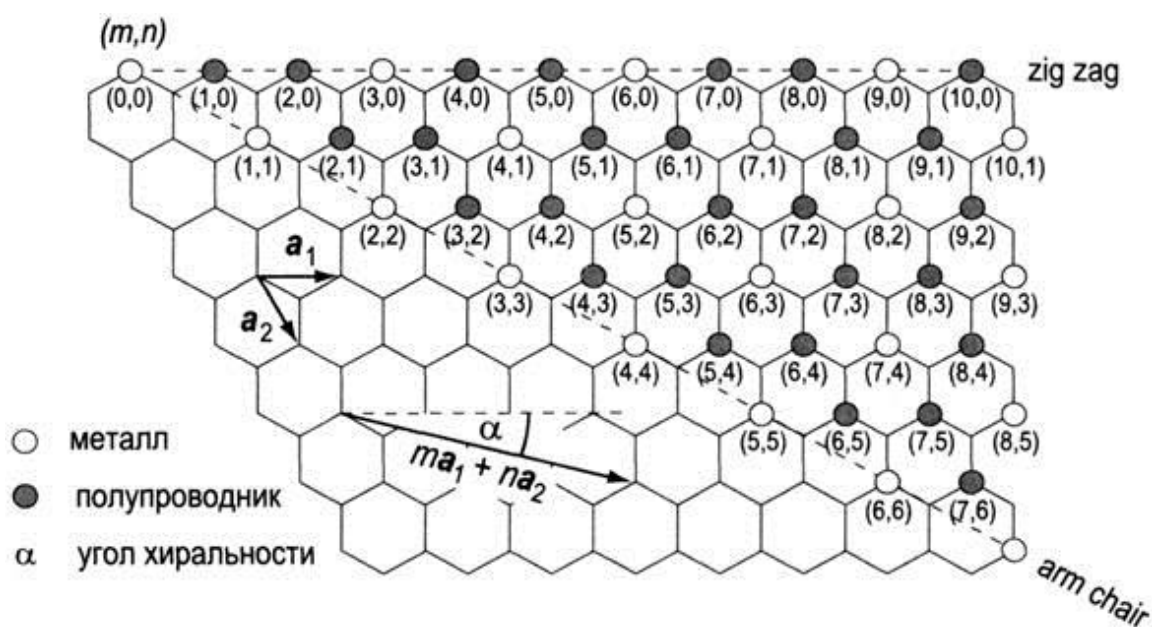


Рис.1.1.6.3. Иллюстрация векторов и индексов хиральности ОСНТ

Характеристики УНТ и графена тесно связаны с электронной подсистемой, очевидно, что любая химическая модификация будет оказывать существенное влияние. Поэтому путем соответствующего выбора типа примеси можно управлять их электронными свойствами. Подобную модификацию принято называть допированием.

Уникальная морфология нанотрубок дает большое разнообразие возможных подходов для их легирования, в том числе традиционными для полупроводников методами *n*- или *p*-допирования путем замещения атомов углерода атомами примесей I - III или V -VII групп.

Гетероатомное замещение существенно модифицирует структуру на атомном уровне, изменяет поверхностную энергию, химическую активность и механические свойства УНТ и графена, что позволяет существенно расширить область потенциального применения таких материалов. Вследствие близости величин атомных радиусов, бор (B) и азот (N) являются наиболее популярными легирующими элементами в сравнении с другими элементами, такими как сера (S), фосфор (P) и кремний (Si), с большим несоответствием размеров.

Гетероатомы могут быть включены в решетку графена в процессе синтеза либо при последующей обработке. Из азотсодержащих веществ предпочтительным для УНТ и графена является NH_3 , в то время как для допирования бором, фосфором и серой хорошими кандидатами являются трифенил-фосфин и элементарная сера или тиофен, соответственно. В месте гетероатомного замещения на стенке УНТ могут возникать значительные изменения исходной трубчатой структуры. Например, допирование азотом приводит к бамбукоподобным структурам, внесение серы вызывает ветвление, а допирование бором приводит к появлению коленоподобного изгиба. Заметим, что допирование азотом часто дает короткие УНТ, имеющие несколько бамбукоподобных отсеков, что может являться нежелательным эффектом. В

									Лист
									24
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР				

настоящее время разработаны специальные методы N-допирования, позволяющие получать длинные УНТ с высоким выходом.

Благодаря своим свойствам нанотрубки могут использоваться в различных областях. Одной из таких областей является наномеханика. На основе нанотрубок могут создаваться подшипники, зубчатые и червячные передачи, наномоторы.

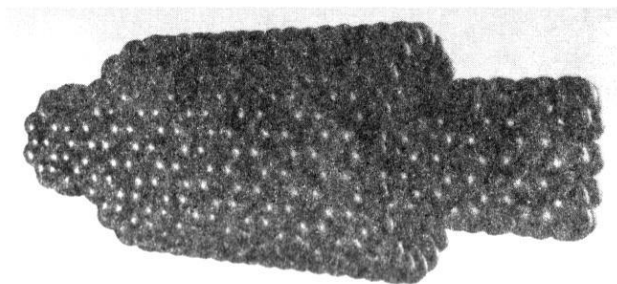
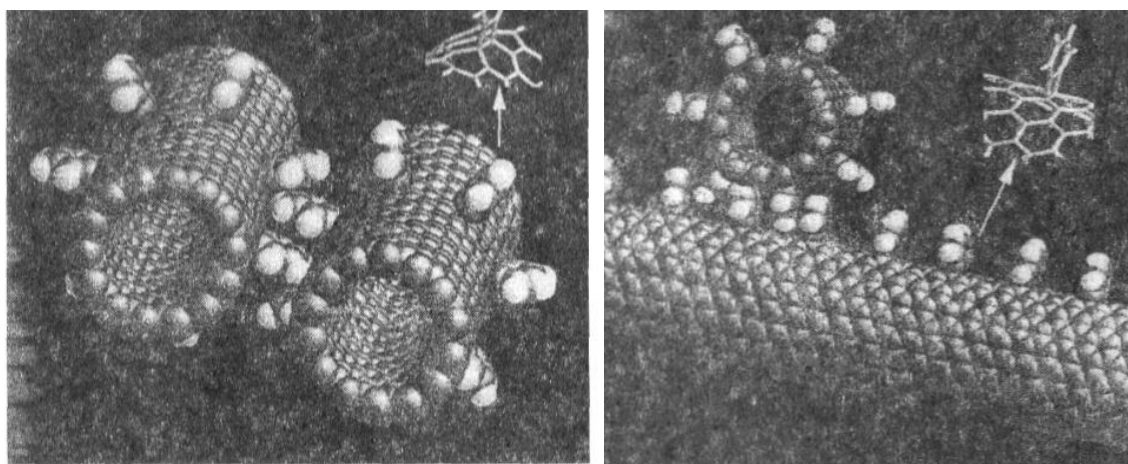


Рис. 1.1.6.4. “Наноподшипник” на двух нанотрубках



а

б

Рис. 1.1.6.5. Зубчатая передача на нанотрубках (а), червячная передача на нанотрубках (б)

К числу сфер эффективного применения нанотрубки может эффективно использоваться в атомных силовых микроскопах. В качестве материала иглы, установленной на кончике кантилевера, может использоваться однослойная углеродная нанотрубка.

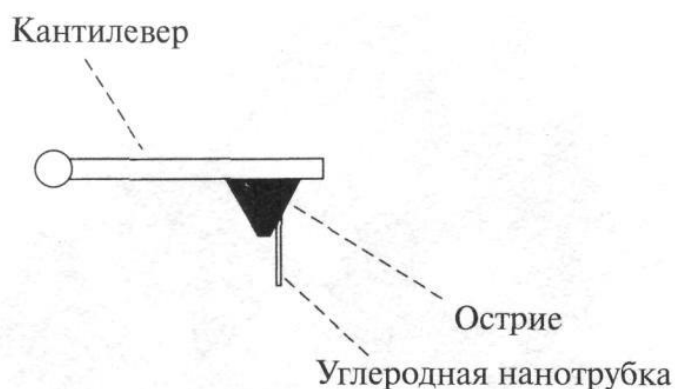


Рис. 1.1.6.6. Схема размещения однослойной нанотрубки на кантилевере атомного силового микроскопа

Углеродные нанотрубки также перспективно использовать в качестве армирующего компонента в композитах, это улучшает их механические свойства.

Углеродные нанотрубки можно эффективно использовать как соединительные нанопровода в электронных устройствах (это возможно благодаря низкому электросопротивлению УНТ).

Катодоллюминесцентные осветительные лампы с холодным катодом на основе нанотрубок обладают низким энергопотреблением.

Чувствительность УНТ к воздействию различных газов полезна для изготовления химических сенсоров на их основе. Газы могут существенно влиять на электропроводность УНТ.

1.1.7. Нановолокна

Углеродные нановолокна представляют собой нитевидные частицы, построенные из очень большого количества графеновых слоев, уложенных под определенным углом относительно оси волокна. Диаметр волокон варьируется в широком диапазоне, достигая в некоторых случаях 200 нм. Форма графеновых слоев различна: от собственно плоскости до свернутого листа в виде конусов, чашек и т.п. (рис. 1.1.7.1). Расстояние между графеновыми плоскостями в стопках соответствует межплоскостному расстоянию в графите (0,34 нм). В случае других морфологических форм межплоскостное расстояние графеновых элементов может отличаться и составлять более 0,34 нм.

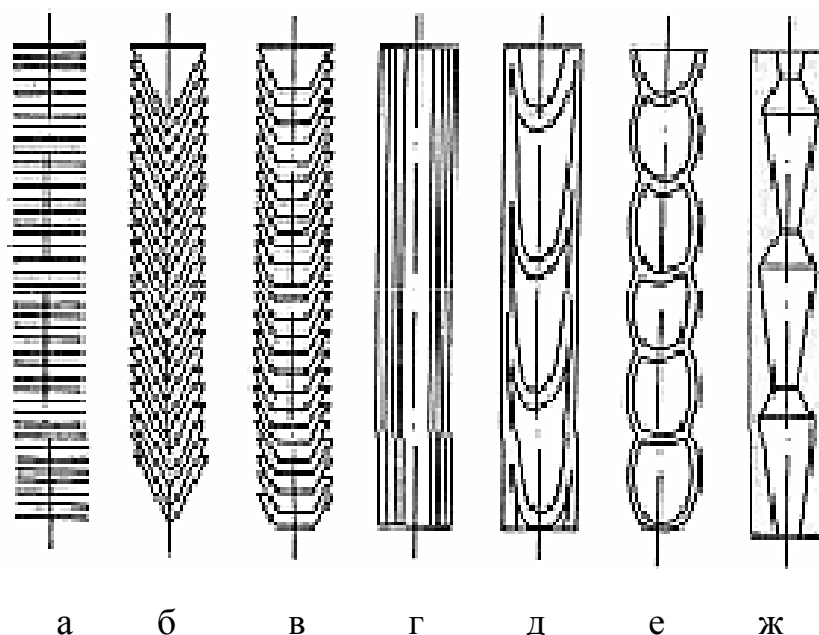


Рис. 1.1.7.1. Морфологические разновидности УНТ и УНВ:

- а – нановолокно "столбик монет";
- б - нановолокно "елочной структуры" (стопка конусов);
- в - нанотрубка "стопка чашек" ("ламповые абажуры");
- г - нанотрубка "русская матрешка";
- д - бамбукообразное нановолокно;
- е - нановолокно со сферическими секциями;
- ж - нановолокно с полиэдрическими секциями

растяжения, сжатия, изгиба, кручения, сдвига). Экспериментально установлено, что модуль Юнга бамбукоподобных наноструктур диаметром 10-20 нм и длиной 5-20 мкм составляет $4,5 \pm 0,8$ ГПа, прочность на растяжение составляет 150 ± 35 МПа. Бамбукоподобные наноструктуры не разрушаются при растяжении на 5% и сжатии на 3%.

Морфология нановолокон определяется: формой каталитических частиц и составом катализатора; температурой синтеза; составом и расходом газовой смеси и т.д. Поскольку рост нановолокон начинается на поверхности каталитической частицы, то форма частицы и характер процесса осаждения углерода определяют морфологию будущего волокна. Так, если осаждение углерода происходит с одной плоскости металлической частицы, то образуется наноструктура, в которой графеновые плоскости ориентированы перпендикулярно оси волокна. Если осаждение происходит с нескольких плоскостей частицы катализатора, непараллельных друг другу, то образуется наноструктура с графеновыми плоскостями, расположенными под некоторым углом к оси волокна. На каталитической частице, имеющей форму неусеченной пирамиды, может расти волокно «конического» типа (рис. 1.1.7.3). Вариант «рыбий хребет», имеющий свободный внутренний канал, образуется, если плоскости осаждения металлической частицы катализатора образуют усеченную пирамиду.

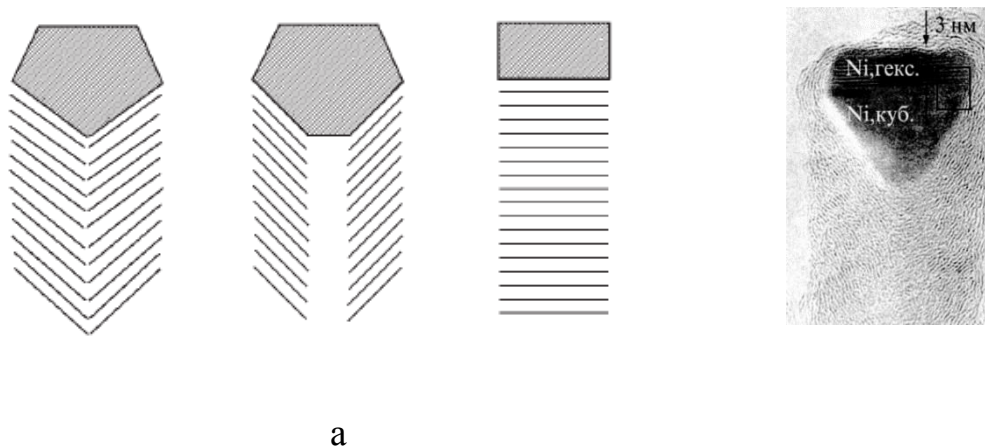


Рис. 1.1.7.3. Схематическое изображение продольного сечения основных

типов УНВ (а); строение УНВ и частицы металлического никеля (б)

На биметаллическом катализаторе Fe-Mo в присутствие серы происходит рост УНВ с периодически повторяющимися «бамбукообразными фрагментами» (рис. 1.1.7.4). В отсутствие серы роста бамбукообразных фрагментов нановолокон не наблюдается.

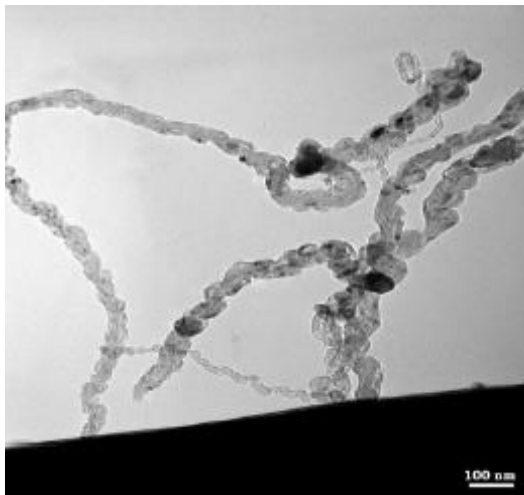
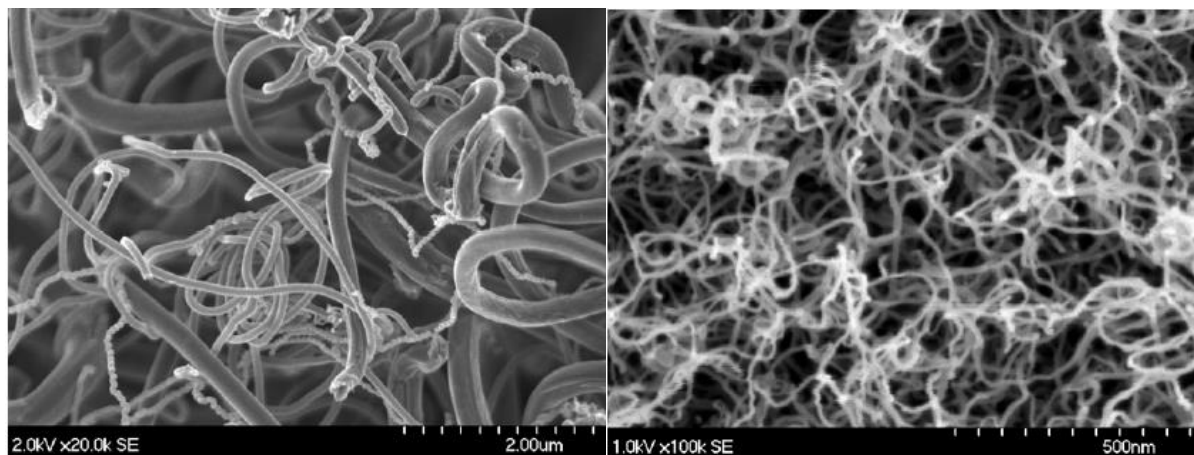


Рис 1.1.7.4. Микрофотографии ПЭМ бамбукообразных нановолокон

При 500 °С образуются преимущественно волокна типа «стопка» или типа «елка», обладающие большим диаметром 100 - 200 нм. При 700 °С образуются преимущественно волокна типа «рыбий хребет» с диаметром 20 - 40 нм и шириной внутреннего канала 10 - 15 нм. Внутри каналов некоторых волокон могут находиться перемычки.

Диаметр УНВ можно регулировать, не только используя частицы катализатора определенного размера и формы, но также меняя расход газа. Так, диаметр УНВ, полученных при расходе газовой смеси кислорода и этилена (1:1) 15 см³/мин при 550 °С, сильно варьируется и его среднее значение значительно больше по сравнению с диаметром УНВ, полученных в тех же условиях при расходе газовой смеси 100 см³/мин (рис. 1.1.7.5). Большая однородность диаметра УНВ обеспечивает большую предсказуемость их поведения в композитах.

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	30
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		



а

б

Рис. 1.1.7.5. СЭМ изображения УНВ, полученные при различном расходе C_2H_4 и O_2 : а - УНВ, полученные при расходе C_2H_4 и O_2 $15\text{cm}^3/\text{мин}$ (20000-кратное увеличение); б - УНВ, полученные при расходе C_2H_4 и O_2 $100\text{cm}^3/\text{мин}$ (100000-кратное увеличение)

Ценными морфологическими особенностями нановолокон могут стать спиральный характер их поверхности, а также шероховатость поверхности. Так, считается, что в случае спирального волокна (рис. 1.1.7.6) возможно улучшение передачи нагрузки от полимерной матрицы к телу УНВ, повышение сопротивления вырыванию УНВ из полимерной матрицы при приложении нагрузки. По длине такого волокна происходит чередование диаметра, в результате чего создаются зоны повышенного и пониженного напряжения, что в целом ведет к наиболее равномерному распределению нагрузки по длине волокна. Спиральные УНВ могут быть на Pd катализаторе при температуре более $600\text{ }^\circ\text{C}$. Диаметр волокон менее 100 нм и зависит от расхода C_2H_4 и O_2 (1:1).

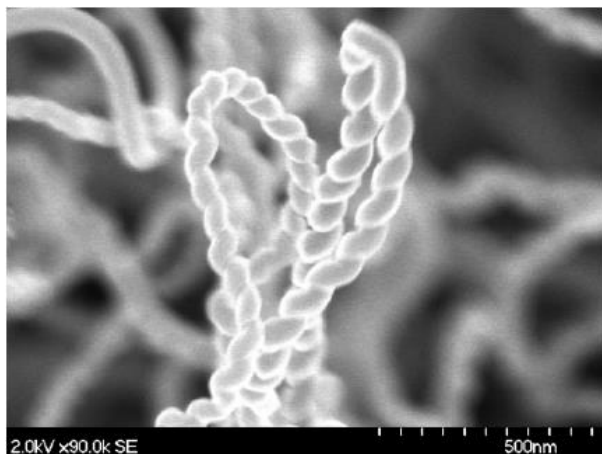


Рис. 1.1.7.6. УНВ спиральной морфологии (90000 -кратное увеличение)

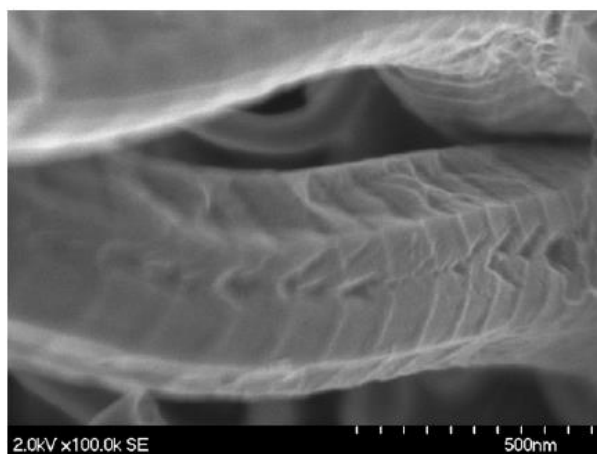


Рис. 1.1.7.7. УНВ с увеличенной шероховатостью поверхности (100000-кратное увеличение)

Шероховатая поверхность УНВ (рис. 1.1.7.7) увеличивает сопротивление трения скольжению, растет сила сдвига волокна относительно матрицы. Для получения УНВ с шероховатой поверхностью, соотношение C_2H_4 и O_2 1:1 было заменено на 1:2, температура синтеза $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Анализ строения и свойств нитевидных УНС позволяет сделать следующие выводы относительно их потенциального использования в составе эластомерных композиций:

1. Нитевидные наночастицы построены из графеновых плоскостей. Графеновые плоскости, кроме того, составляют основу частиц технического углерода, одного из основных наполнителей резин. Благодаря близости молекулярного строения можно ожидать, что УНТ, УНВ способны к формированию бинарного гибридного наполнителя, в котором будут реализованы преимущества частиц сферической и нитевидной формы.

2. УНТ обладают высокими механическими характеристиками (модуль Юнга, прочность на разрыв). Это значит, что они способны играть роль армирующего элемента в структуре эластомерного композита.

3. УНТ обладают способностью обратимо деформироваться под действием различных видов нагрузки без разрушения, в том числе в ходе одноосного растяжения, многократных циклических нагрузок.

4. УНТ обладают электро- и теплопроводностью. Это значит, что они могут использоваться для формирования специальных свойств у эластомерных композитов.

5. В зависимости от условий синтеза нитевидные наноструктуры обладают большим разнообразием морфологических форм, способны к функционализации.

Действительно, в модельных экспериментах показано, что при введении МУНТ в состав натурального каучука улучшаются прочностные характеристики вулканизатов настолько, что позволяет рассматривать нанотрубки в качестве активного наполнителя, формирующего сеть взаимодействий наполнитель-полимер и наполнитель-наполнитель (рис. 1.1.7.8, 1.1.7.9), причем последние играют доминирующую роль при больших содержаниях УНТ в композите (рис. 1.1.7.10).

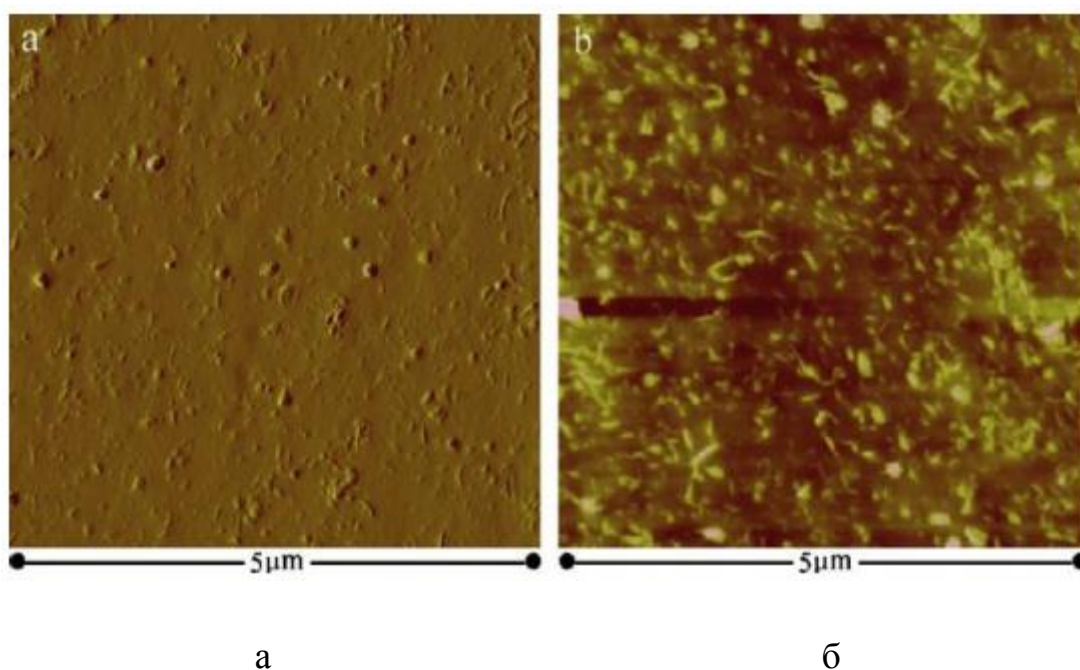


Рис. 1.1.7.8. АСМ изображения композитов НК-МУНТ (перекисная

вулканизация): 3 масс.ч. МУНТ(а); 5 масс.ч. (б)

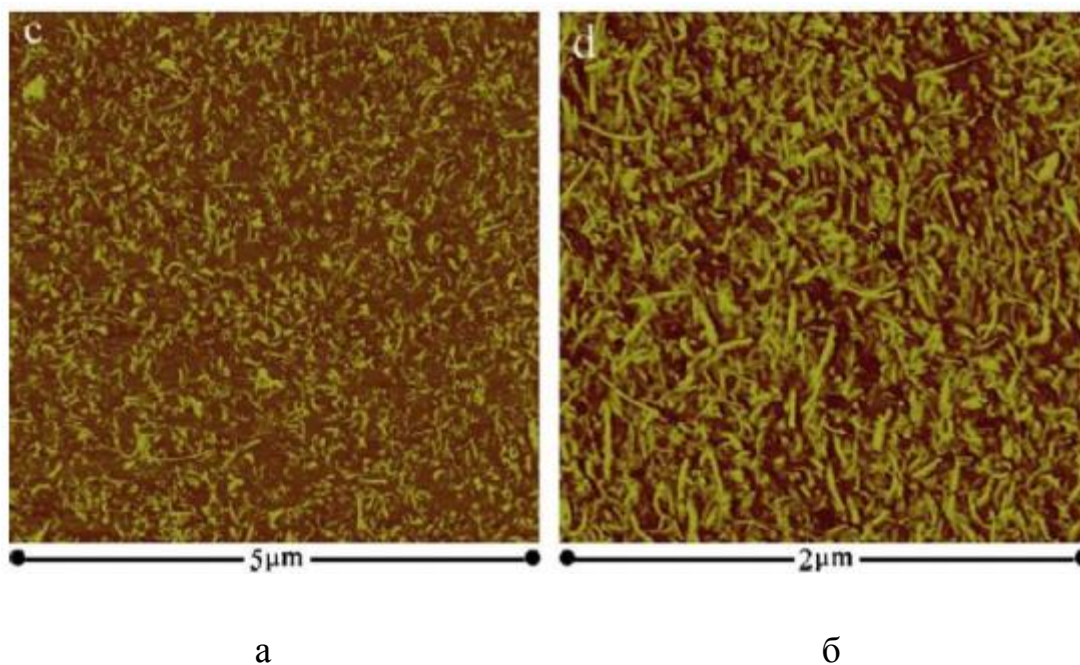


Рис. 1.1.7.9. АСМ изображения композитов НК-МУНТ (перекисная вулканизация): 20 масс.ч. (а), 60 масс.ч. (б)

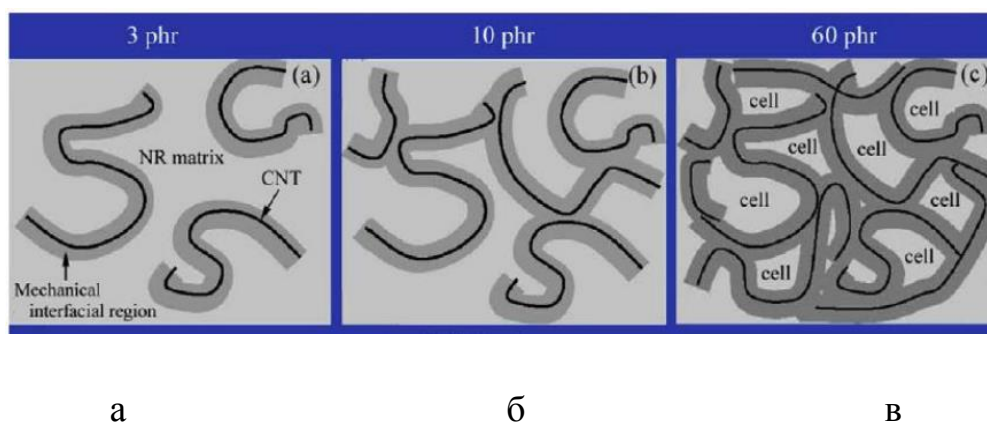


Рис. 1.1.7.10. Схематическое изображение образования ячеистой структуры в УНТ/эластомер композитах: перколяционная сеть УНТ при 3 масс.ч. МУНТ на 100 масс.ч. НК (а); частичная ячеистая структура при 10 масс.ч. (б); трехмерная сотовая структура при 60 масс.ч. (в)

Вместе с тем, углеродные наноматериалы обладают рядом недостатков, являющихся следствием как их наноразмерного состояния, так и условий получения:

1.УНТ, УНВ обладают высокой склонностью к агломерированию. На надмолекулярном уровне формируют очень прочные агломераты. Это значит, что наночастицы обладают плохими технологическими свойствами, сложностью диспергирования и равномерного распределения в каучуковой фазе.

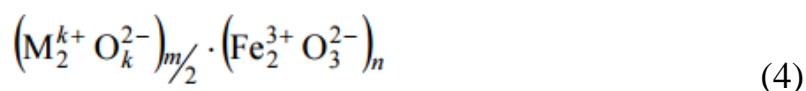
2.УНТ, УНВ в основном получают методом CVD технологии (наиболее приемлемый с точки зрения выхода целевого продукта, энергетических затрат и т.д.). Нитевидные частицы содержат в своем составе каталитические частицы (металлы переменной валентности), элементы подложка катализатора, а также различные углеродные примеси.

Наноструктуры содержат различного рода дефекты, которые способны снижать их ценные физико-механические и деформационные свойства.

									Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР				35

1.1.8. Ферриты

Ферриты являются неметаллическими магнитными материалами. Их состав в общем случае может быть выражен формулой:



где М – характеризующий металл; k – его валентность; m и n – целые числа.

Название феррита определяется характеризующим ионом металла. Так, если М – ион никеля, то феррит называется никелевым, если марганца – марганцевым и т.д. По количеству входящих в состав ферритов характеризующих окислов различают моноферриты, биферриты и полиферриты. Из моноферритов только цинковый и кадмиевый ($ZnO \cdot Fe_2O_3$ и $CdO \cdot Fe_2O_3$) являются немагнитными, остальные – магнитны. Они имеют невысокие магнитные свойства и редко применяются в технике. Наибольшее распространение в радиоэлектронике нашли биферриты и полиферриты.

По электрическим свойствам большинство ферритов относятся к полупроводникам. Высокое значение удельного электросопротивления позволяет использовать ферриты для работы на частотах до сотен килогерц и даже мегагерц практически без потерь на вихревые токи. Кроме этого ферриты имеют ряд других преимуществ перед ферромагнетиками. Они почти в два раза легче металлов и на их свойства мало влияет радиация.

Однако ферриты имеют ряд недостатков. По сравнению с металлическими магнитными материалами, ферриты имеют меньшие значения магнитной проницаемости, индукции насыщения, а также низкую температурную стабильность. При механических воздействиях магнитные свойства ферритов ухудшаются из-за их высокой хрупкости.

Основными параметрами ферритов являются: начальная и максимальная магнитные проницаемости, намагниченность насыщения и остаточная индукция,

									Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР				36

коэрцитивная сила и петля гистерезиса. По магнитным свойствам и области применения ферриты можно разделить на следующие группы:

- магнитно-мягкие;
- магнитно-твердые;
- ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ);
- ферриты для СВЧ-техники.

Феррошпинели, феррогранаты и ферриты со структурой перовскита являются магнитно-мягкими материалами, а гексоферриты – магнитно-твердыми. Ферриты, являясь полупроводниками, имеют удельное электрическое сопротивление в миллионы и более раз превосходящее сопротивление ферромагнетиков на основе металлов. В связи с этим в ферритах практически не возникают вихревые токи при работе в переменных магнитных полях. Поэтому ферриты могут работать в диапазоне частот до сотен мегагерц и в этом отношении превосходят металлические материалы, которые используются в полях до десятков килогерц.

В настоящее время простые ферриты применяются очень редко, чаще используются смешанные ферриты. Особенно широко применяются магнитно-мягкие, магнитно-твердые ферриты, ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса, ферриты для устройств СВЧ, ферриты с большой константой магнитострикции.

Из магнитно-мягких ферритов изготавливают сердечники различных трансформаторов, катушек индуктивности, фильтров, контуров, магнитных антенн, статоров и роторов, деталей отклоняющих систем и т.д. Они применяются в высокочастотной и импульсной технике.

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	37
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Гексаферрит бария характеризуется относительно высокими значениями коэрцитивной силы (H_c) и остаточной намагниченности (M_r), что обусловлено высокой одноосной магнитокристаллической анизотропией. Такие свойства в сочетании с химической стабильностью, коррозионной стойкостью, а также с дешевой исходных компонентов, определяют перспективность использования гексаферрита бария. Тонкие плёнки гексаферрита бария находят своё применение в системах высокоплотной записи с низким уровнем шумов, а также в СВЧ-приборах.

									Лист	
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР					39

1.1.10. Материалы спинтроники

Материалы спинтроники – это композиционные материалы, состав и структура которых обеспечивает эффективное поглощение (при незначительном отражении) электромагнитной энергии в определённом диапазоне длин радиоволн.

Такие материалы используют для уменьшения эффективной отражающей поверхности наземных, морских, летательных и других объектов с целью их противолокационной маскировки, а также для оборудования испытательных камер в области антенной техники, в радиотехнической аппаратуре, в антенно-фидерных трактах, в защитных конструкциях и устройствах, препятствующих проникновению электромагнитного поля и в других случаях, когда необходимо снизить нежелательное распространение СВЧ излучения, в том числе при обеспечении экологической безопасности.

Задачей разработки материалов спинтроники сводится к созданию на защищаемой поверхности слоя, который будет являться согласованной нагрузкой для падающей электромагнитной волны. Свойства этого слоя должны плавно изменяться с изменением толщины материала или иметь определённые характеристики комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей в заданном диапазоне частот. В этом случае при создании РПМ необходимо стремиться к тому, чтобы основной вклад в величины эффективных проницаемостей материала давали их мнимые составляющие, значения которых были бы высокими и стабильными во всём диапазоне рабочих частот. Действительные составляющие при этом стремились к единице, что соответствует лёгким, пористым, вспененным структурам.

						Лист
						40
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	

По характеру взаимодействия с электромагнитными полями радиопоглощающие материалы можно разделить на две основные группы:

- диэлектрические, взаимодействующие с E составляющей электромагнитного поля, имеющие только электрические потери;
- ферромагнитные, взаимодействующие с E и H составляющими электромагнитного поля, имеющие электрические и магнитные потери.

Существует несколько способов уменьшения отражения монохроматических электромагнитных волн от проводящих (отражающих) поверхностей.

Наиболее простым способом уменьшения отражения является резонансный тип радиопоглощающих материалов (РПМ), основанный на принципе экрана Солсбери. Слой (тонкая пленка) поглощающего (проводящего) материала расположен на расстоянии $\lambda/4$ перед проводящей поверхностью. Падающая энергия высокочастотного излучения отражается от внешней и внутренней поверхностей РПМ с образованием интерференционной картины нейтрализации исходной волны. В результате происходит подавление падающего излучения.

В современных разработках РПМ для поглощения энергии электромагнитных волн используются в основном традиционные электропроводящие дисперсные (сажи, графит, металлические частицы), волокнистые (углеродные, металлические, металлизированные полимерные) и магнитные (спечённые ферритовые пластины, порошки ферритов, карбонильное железо и др.) наполнители, применяемые как по отдельности, так и совместно, образуя сложные композиционные структуры.

Радиопоглощающие материалы изготавливаются в виде лаков, красок, герметиков, полимеров, тканей, плиток, пеномасс, наполненных резин, строительных плит, сыпучих смесей и в других вариантах различных композиций, являясь основными компонентами при создании поглотителей электромагнитных волн, которые используются для оборудования безэховых

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	41
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

камер.

Поглотители электромагнитных волн (ПЭВ) представляют собой структуры, имеющие определённую последовательность изменений диэлектрических и магнитных свойств. ПЭВ обеспечивают эффективное поглощение электромагнитной энергии в требуемом диапазоне частот при незначительном её отражении или рассеянии.

По принципу действия поглотители электромагнитных волн делятся на следующие группы:

1. интерференционные, использующие принцип взаимного гашения электромагнитных волн путем наложения в противофазе падающей и отраженной волны;
2. поглощающие, использующие - преобразование электромагнитной волны в другие виды энергии, как правило, в тепловую, за счет диэлектрических (ϵ'') и магнитных (μ'') потерь материала;
3. ферромагнитные ПЭВ;
4. комбинированные, сочетающие различные принципы действия в одном поглотителе.

									Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР				42

1.2. Перспективные технологии

1.2.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия – осаждение испаренного в молекулярном источнике вещества на кристаллическую подложку, сверхвысокий вакуум.

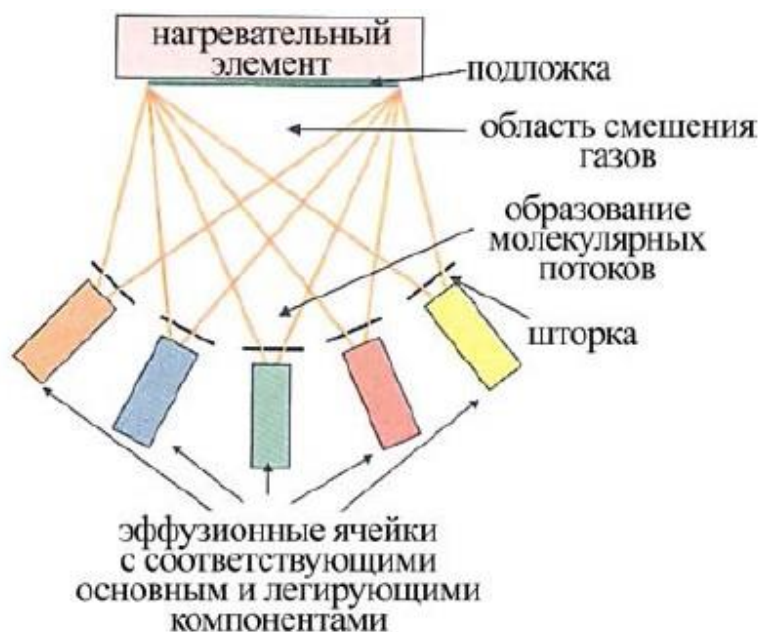


Рис. 1.2.1. Схема установки МЛЭ

Установка состоит из: источников, шторок, которые закрывают выход, камеры, средства контроля и анализа (прямо во время роста). В установке несколько источников для контроля нанесения сложных по составу соединений. Для введения вещества используют ячейки Кнудсена и электронные испарители.

Методот хорош тем, что можно контролировать состав осаждаемой пленки и скорость осаждения (даже в пределах 1 слоя). Путем поочередного напыления полупроводниковых слоев в несколько нанометров можно создавать полупроводниковые сверхрешетки с уникальной структурой за счет квантовых размерных эффектов (используются в транзисторах и оптических устройствах). МЛЭ используется для формирования массивов квантовых нитей и точек на основе полупроводниковых материалов.

1.2.2. Импульсное лазерное осаждение

Лазер с короткими импульсами ($\approx 1 \text{ Дж/см}^2$) фокусируются на мишени, происходит образование высокоэнергетической плазмы с плотностью $E \approx 3-5 \text{ Дж/см}^2$. Эта плазма состоит из нейтральных атомов, молекул и ионов, которые, достигая подложки, имеют широкое распределение по энергии (от 0,1-10 эВ).

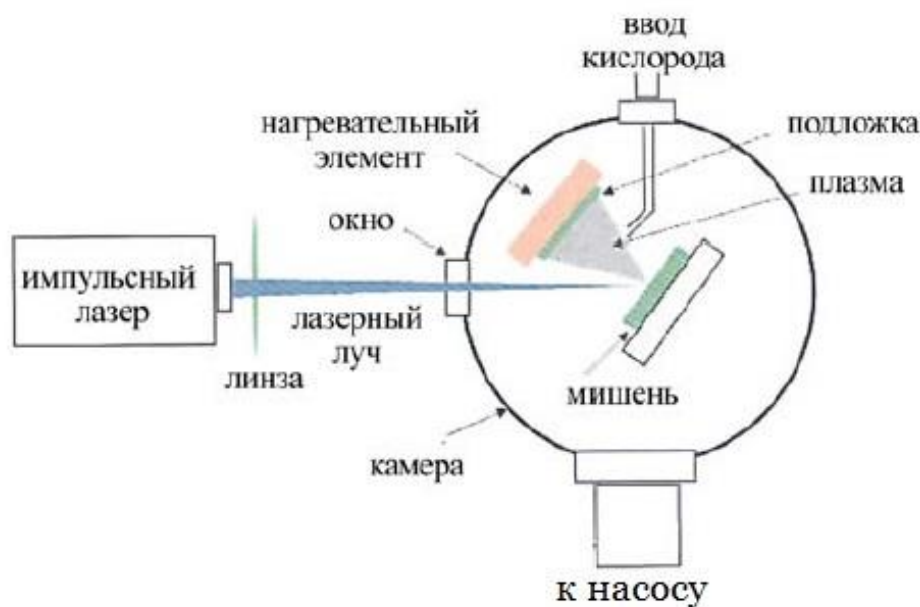


Рис. 1.2.2. Схема установки ИЛО

Плюсы метода в возможности осаждать многокомпонентные соединения (сложные оксиды), но необходимо контролировать химический состав пленки, подбирая состав мишени. Метод не требует сверхвысокого вакуума.

Образование крупных кластеров в газовой фазе отрицательно сказывается на качестве пленки. Чтобы избежать этого используют установки с времяпролетным разделением частиц (чтобы сократить время полета, подложку двигают ближе к источнику, так как атомы группируются во время полета).

Для увеличения покрываемой поверхности подложку располагают параллельно направлению распространения плазмы – так можно получить пленки большой площади, но такой метод требует непрерывного вращения образца для однородности покрытия.

1.2.3. Распылительное осаждение

Между мишенью и подложкой (они же – электроды с разностью потенциалов в несколько сотен вольт) возбуждают плазменный разряд. Положительно заряженные ионы плазмы выбивают из мишени кластеры, и кластеры летят к подложке. Вакуум 10^{-1} - 10^{-3} мбар.

Чем больше вакуум, тем меньше степень ионизации плазмы, тем меньше частиц, которые выбивают частицы из мишени, а значит, меньше частиц будет осаждаться на подложке – т.е. есть ограничение скорости роста пленки. Слабую степень ионизации решают вводом магнитного поля – это повышает ионизацию вблизи катода и снижает давление рабочего газа. Но это ведет за собой неоднородность травления материала мишени.

Метод требует хорошую электропроводность подложки. Для непроводящих подложек используют высокочастотный плазменный разряд, но это ограничивает скорость роста пленок из-за испарения атомов с поверхности при приложении обратного потенциала. Для решения этой проблемы варьируют площадь электродов для контроля скорости роста.

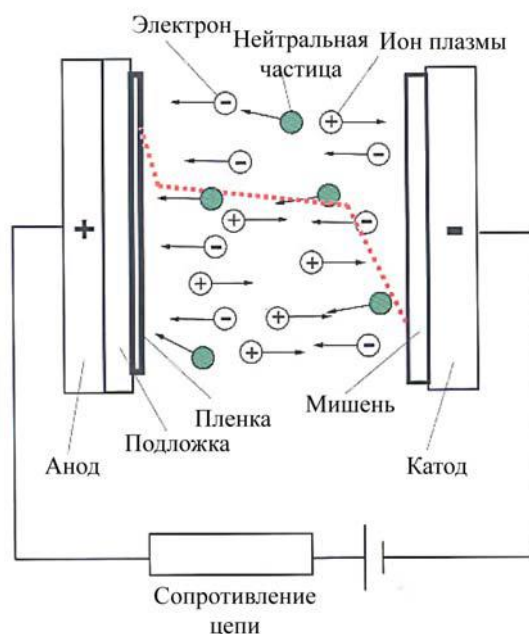
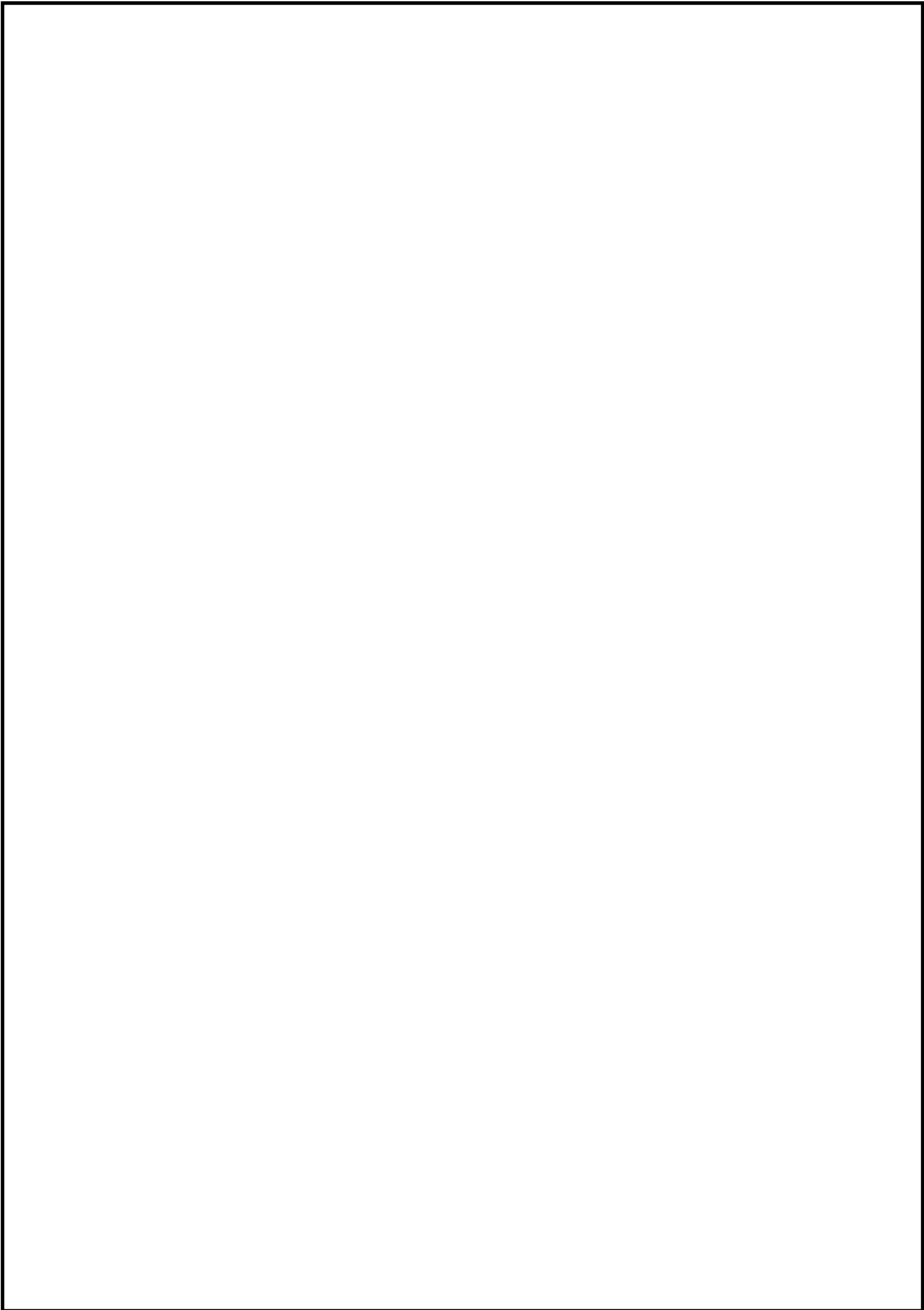


Рис. 1.2.3. Схема установки распылительного осаждения

									Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР				45



					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		46

1.2.4. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)

Рост пленок в результате химической реакции прекурсоров в газовой фазе вблизи поверхности подложки.

Подвод энергии осуществляют направлением подложки. Некоторые виды CVD включают в себя микроволновое воздействие и облучение ультрафиолетом - это снижает температуру реакции.

Установка: реактор (в нем идет осаждение), система подвода прекурсоров и система отвода газов.

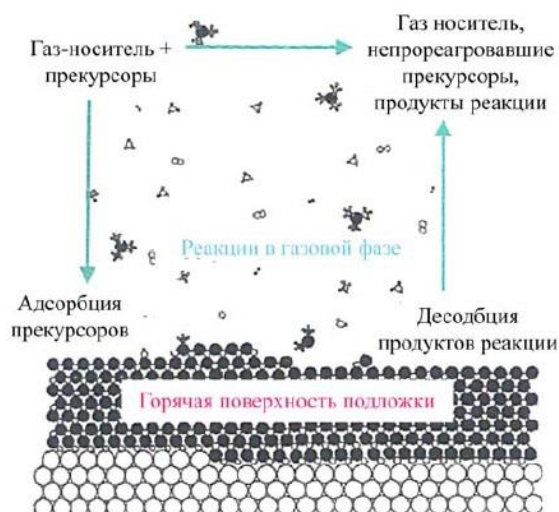


Рис. 1.2.4. Схема процесса химического осаждения

Метод требует соединений, которые стабильны в газовой фазе и легко разлагаются при нагревании.

Метод применяется при формировании слоев изолирующих материалов CMOS (например, на основе кремния). Подвид метода – MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition) – металл-органические соединения, которые получают химическим осаждением из газовой фазы

1.2.5. Физическое парофазное осаждение (PVD)

Чаще всего данный метод используется для получения тонких пленок. Плёнки формируются через газовую фазу, при этом прекурсоры не претерпевают химических превращений (это возможно только с веществами, стабильными в газовой фазе).

Наиболее часто используют термическое испарение - материал испаряется из тигля и осаждается на подложку (ее можно нагревать, а можно оставить комнатной температуры; располагать ее можно напротив источника или иначе). Испарение идет при пониженном давлении, чтобы избежать столкновения с молекулами газа и предотвратить загрязнение осаждаемых плёнок.

Метод использует плазму, включающую кислород и аргон. Ускоренные ионы аргона ударяют по электроду из металла или оксида металла, испаряя его частички, которые затем осаждаются на подложке. В результате получают плёнки высокого качества с контролем за ориентацией.

									Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР				48

1.2.6. Химическое осаждение из растворов

Метод имеет следующие стадии:

1. Раствор прекурсоров и их перемешивание, выдержка.
2. Нанесение покрытия (многократное нанесение), сушка, гидролиз, поликонденсация.
3. Пиролиз нанесенной пленки, выжигание органики → получили аморфную пленку.
4. Температурная обработка, уплотнение, кристаллизация получили кристаллическую пленку.

Непосредственно нанесение раствора на подложку проводят с использованием следующих методов: нанесение на вращающуюся подложку, вытягивание из раствора, нанесение из аэрозоля. После нанесения пленку подвергают высушиванию, гидролизу или полимеризации. Термическая обработка приводит к разложению прекурсоров и образованию кристаллической фазы путем гетерогенной или гомогенной нуклеации (зародышеобразования).

Микроструктура пленок сильно зависит от химического состава покрытия. Многократное повторение позволяет увеличить толщину пленки или формировать многослойные покрытия.

Плюсы метода в его простоте реализации и низкой стоимости. Метода применяется в микро- и нанoeлектронике при изготовлении устройств памяти FeRAM.

Требования к прекурсорам:

- высокая летучесть (для хорошего смешения исходных компонентов и для их массопереноса к подложке),
- низкое давление паров,

- высокая стабильность соединений (во избежание их разложения вне области подложки, и полноту протекания реакции без загрязнения пленки посторонними элементами).

В зависимости от температуры возможно доминирование одного из двух факторов, ограничивающих скорость роста пленки: при низкой температуре подложки им является вероятность разложения прекурсоров, а при высокой – скорость массопереноса. Скорость роста может локально увеличиваться за счет экзотермичности процесса разложения прекурсора.

						Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	50

1.2.7. Электроспиннинг

Электроспиннинг – процесс получения сверхтонких нитей, нановолокон под действием электростатических сил, создаваемых источником питания высокого напряжения. Под действием электростатических сил из жидкости (раствора, расплава) может происходить вытягивание тонкого волокна. Сам принцип известен достаточно давно, но широкое применение он нашел только с развитием нанотехнологий.

Для получения отдельной нити жидкость подается в капилляр. К нему прикладывается высоковольтный потенциал, создаваемый источником питания высокого напряжения. Под воздействием сил электростатического поля высокого напряжения из жидкости на кончике капилляра будет вытягиваться тонкая струйка - нить. Толщину этой нити можно изменять, варьируя параметрами жидкости и поля.

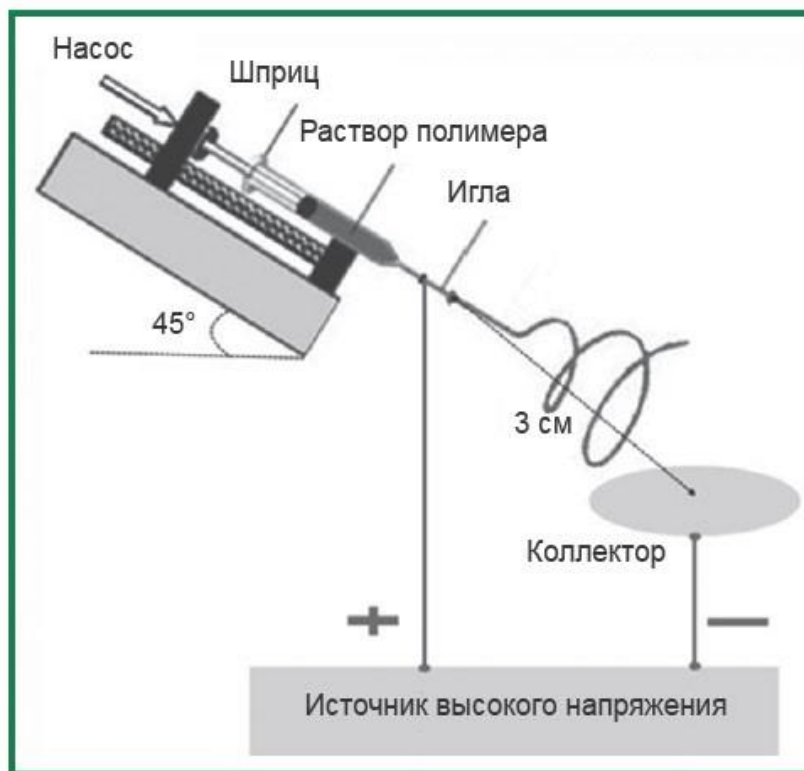


Рис.1.2.7. Схема процесса электроспиннинга

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

Используя электроспиннинг можно получать сверхтонкие волокна, трубки и т.п. из полимеров, композитов и даже полупроводников и металлов.

Различные нетканые материалы, фильтры, полученные и использованием технологий, основанных на электроспиннинге находят все большее применение в медицине. Есть данные о получении нитей из природных белков с помощью электроспиннинга. Из них можно получать биосовместимые перевязочные и ранозаживляющие материалы.

Волокна, полученные из соединений рутения, способны излучать оранжевый свет под воздействием электрического напряжения. Излучающее нановолокно имеет размер порядка 200 нанометров. Волокна из рутения получают вытягиванием волокна из раствора полимера содержащего молекулярный комплекс рутения. По некоторым исследованиям электролюминесцентные волокна излучали свет при низких напряжениях порядка 3-4 В.

Платина может служить катализатором при реакции окисления водорода, например, в топливных ячейках. Используя технологию электроспиннинга, таким же способом, как для рутения, в лабораторных условиях получают волокна платины длиной до 1 см и характерным диаметром в десятки нм.

								Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР			52

1.2.8. Газофазный синтез

Газофазный синтез представляет собой метод, основанный на испарении металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи холодной поверхности или на ней. Изучение испарения Zn, Cd, Se, As, Ge, Si, ZnO, SnO₂ в вакууме, водороде, азоте и углекислом газе показало, что размер получаемых частиц зависит от давления и атомной массы газа.

Установки, использующие принцип испарения-конденсации, различаются способом ввода испаряемого материала, методом подвода энергии для испарения, рабочей средой, организацией процесса конденсации, системой сбора полученного порошка. Испарение металла может происходить из тигля или металл может поступать в зону нагрева и испарения в виде проволоки, впрыскиваемого металлического порошка или в струе жидкости. Подвод энергии может осуществляться непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока через проволоку, электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерным излучением, электроннолучевым нагревом. Испарение и конденсация могут протекать в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа, в струе плазмы.

Газофазный синтез позволяет получать кластеры и наночастицы размером от 2 до нескольких сотен нанометров. Более мелкие частицы контролируемого размера получают с помощью разделения кластеров по массе во времяпролетном масс-спектрометре. Например, пары металла пропускают через ячейку с гелием под давлением около 1000- 1500 Па, затем выводят в высоковакуумную камеру (примерно 10-5 Па), где масса кластера устанавливается по времени пролета определенного расстояния в масс-спектрометре.

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	53
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Существуют основные закономерности образования наночастиц при газофазном синтезе:

1. Образование частиц происходит в зоне конденсации, которая тем больше, чем меньше давление газа. Внутренняя граница зоны находится вблизи испарителя, а внешняя граница по мере уменьшения давления газа может выйти за пределы реакционного сосуда; при давлении 100-1000 Па, она находится внутри реакционной камеры диаметром $\geq 0,1$ м, и в процессе конденсации существенную роль играют конвективные потоки газа.
2. Размер наночастиц быстро увеличивается при увеличении давления газа, а при высоких давлениях 1000-10000 Па происходит формирование наночастиц некоторого равновесного размера, практически не зависящего от давления в камере.
3. При переходе от менее плотного газа-носителя к более плотному при одном и том же давлении происходит увеличение размера частиц в несколько раз.

Газофазный метод активно используется при получении углеродных нанотрубок и фуллеренов. Один из способов состоит в испарении мишени, представляющей собой сплава металла с графитом с помощью лазерного луча в атмосфере аргона при повышенном давлении и температуре около 1200 °С (рис. 1.8.1). Испарившиеся частицы углерода переносятся потоком аргона в низкотемпературную область и осаждаются на охлаждаемый водой медный коллектор.

						Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	54

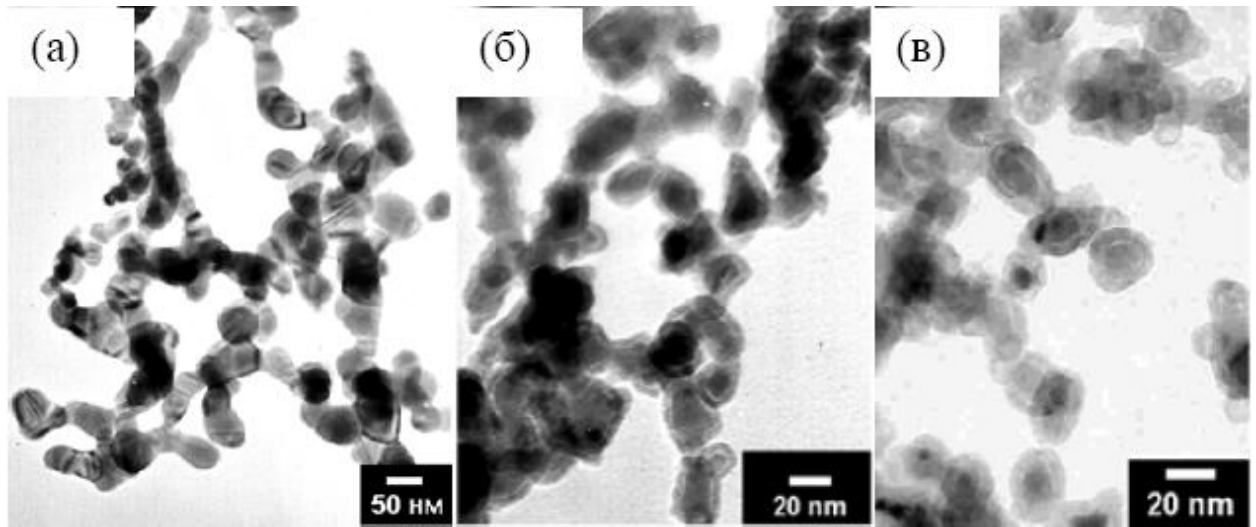


Рис. 1.8.2. Микрофотографии наночастиц, полученных парофазным разложением $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при температуре 600°C . а) расход газа $Q=400 \text{ см}^3/\text{мин}$, Fe_3C ; б) $Q=1600 \text{ см}^3/\text{мин}$, $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$; в) $Q=4000 \text{ см}^3/\text{мин}$, $\alpha\text{-Fe}$.

1.2.9. Механосинтез, детонационный синтез и электровзрыв

Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, при которой происходит измельчение и пластическая деформация веществ. Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходит не в течение всего времени пребывания в реакторе, а только в момент соударения частиц.

Механическое истирание является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, которые затем используются для изготовления керамики и различных композитов.

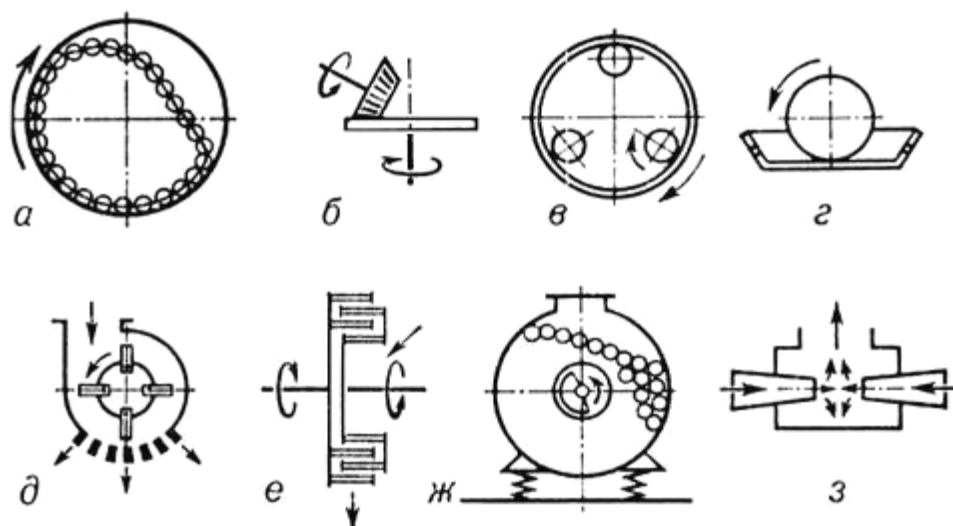


Рис. 1.2.9.1. Схемы мельниц: а) барабанной, б) роликовой, в) кольцевой, г) бегуны, д) молотковой, е) пальцевой дезинтегратор, ж) вибрационной, з) струйной

Для размола и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы (рис. 1.2.9.1). При этом средний размер частиц получаемых порошков варьируется от 5 до 200 нм.

Механохимический синтез позволяет получить нанокристаллические карбиды TiC, ZrC, VC и NbC из смесей порошков металлов и углерода. Карбиды образуются в процессе размола порошков в шаровой мельнице в течение 4-12 часов. После 48 часов размола образуются наночастицы размером около 7 нм.

Для получения нанокристаллических алмазных порошков можно использовать ударно-волновую обработку. При этом смесь графита с металлами подвергают воздействию ударной волны, давление которой может достигать нескольких десятков гигапаскалей. Размер наночастиц формирующихся под воздействием ударной волны составляет около 4 нм. Более технологичным подходом, для получения алмазных порошков является взрыв органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода.

Наночастицы некоторых металлов могут быть получены электрическим взрывом при воздействии на металлический проводник импульса большой мощности. Этот метод позволяет получать агрегированные нанопорошки со среднеповерхностным диаметром частиц в интервале от 10 до 100 нм, причем понижение температуры газовой среды ограничивает процессы объединения кластеров. Дисперсность порошка зависит от параметров электрического взрыва и обратно пропорционально диаметру проводника. Результаты просвечивающей электронной микроскопии нанопорошков показывают, что формируемые наноструктуры обладают ярко выраженной блочной структурой (рис. 1.2.9.2).

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	58
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

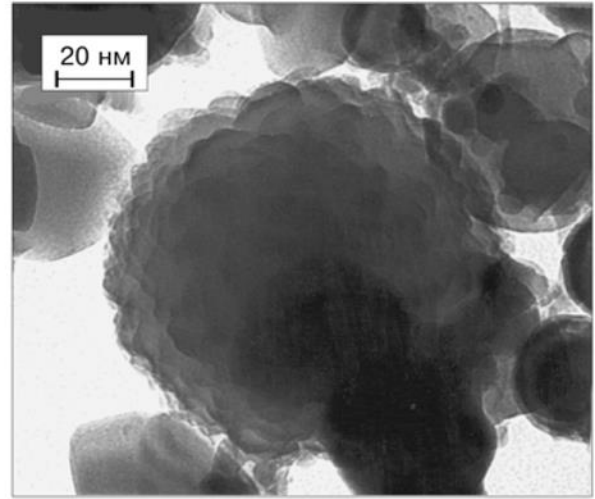
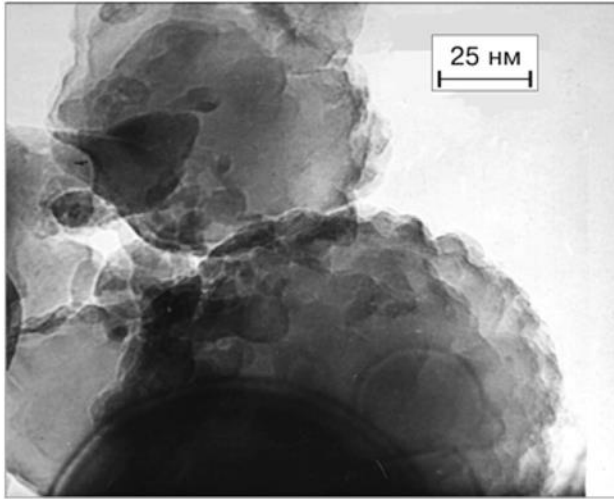


Рис. 1.2.9.2. Микрофотографии наночастиц алюминия с блочной структурой, полученных электрическим взрывом в охлажденном газе

1.2.10. Золь-гель метод

Метод получения материалов на основе перехода гомогенного раствора в золь и затем в гель. Можно проиллюстрировать процессы, происходящие в золь-гель системе, с помощью элементарной схемы (рис. 1.2.10.1).



Рис. 1.2.10.1. Схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель

В золь-гель технологии прекурсор – это вещество, которое при определенных условиях может образовывать полимолекулы, полисольватированные группы, мицеллы, из которых будут формировать зародыши наночастиц золя. В качестве прекурсоров могут использоваться практически любые, как правило, гидролизующиеся соединения – алкоксиды кремния $\text{Si}(\text{OR})_4$ и ряда других металлов (Al, Ti, Sn, Zr и др.), соли металлов (например, хлориды титана, оксохлориды ванадия).

Для того, чтобы осуществить процессы гидролиза и поликонденсации, в реакционную среду вводят воду. Для того чтобы инициировать гидролиз и регулировать его скорость, добавляют катализаторы. Это чаще всего кислоты или щелочи. Поэтому в золь-гель технологии принято подразделять гидролиз на кислый и щелочной.

В результате гидролитической поликонденсации молекул прекурсора образуется наночастицы (твердая фаза), размер которых обычно находится в диапазоне 1-100 нм.

В золь-гель технологии золь – это дисперсная система с жидкой дисперсионной средой и твердой нанодисперсной фазой.

По мере «созревания» или старения золя начинается процесс агрегации частиц, который постепенно приводит к образованию трехмерной структуры (гигантского кластера) – геля.

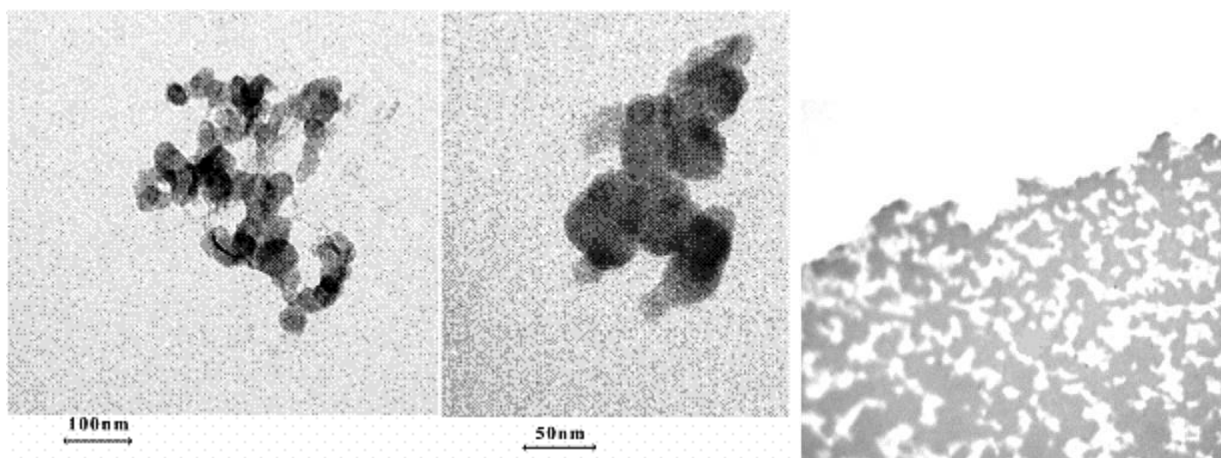


Рис. 1.2.10.2. Частицы кремнезоля, образовавшиеся в результате кислого гидролиза тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (а,б); Сетка геля, образовавшаяся из золя на основе $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и H_3PO_4 (в)

1.3. Выводы по анализу технологий получения материалов

В ходе анализа было рассмотрено множество технологий получения наноматериалов. Все технологии обладают своими плюсами и минусами, что делает каждую из них более или менее подходящей для синтеза того или иного материала.

Так, например, молекулярно-лучевая эпитаксия позволяет получать полупроводниковые сверхрешетки, массивы квантовых нитей и точек, а импульсное лазерное осаждение дает возможность осаждать многокомпонентные соединения. Физическое парофазное осаждение и химическое осаждение из растворов чаще всего используются для получения тонких пленок. А вот углеродные нанотрубки и фуллерены получают путем газофазного синтеза. Углеродные нанотрубки и нановолокна можно также получить, используя метод электроспиннинга.

Нет одной универсальной технологии, следует выбирать наиболее подходящий метод синтеза, исходя из требуемых характеристик и свойств будущих наноматериалов. Одна технология может применяться для получения нескольких видов материалов, в тоже время, как и один и тот же материал можно получать различными методами.

									Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР				62

2. АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Нановолокна феррита никеля

Нановолокна феррита никеля были синтезированы методом электроспиннинга. В работе [7] синтезировали волокна диаметром 450-800 нм.

2.1.1. Технология получения образцов

Синтез волокна состоял из следующих этапов:

1. Подготовка раствора феррита никеля (NiFe_2O_4).
2. Синтез волокон посредством метода электроспиннинга.
3. Самосборка волокон в магнитном поле.

Установка для электроспиннинга состояла из шприцевого насоса и коаксиальной иглы из нержавеющей стали с диаметром 400 мкм и толщиной металлической стенки 150 мкм. Для подачи необходимого напряжения на иглу использовался высоковольтный источник питания (около 20 кВ). Заземленный коллектор был сделан в виде алюминиевого барабана, расположенного на расстоянии 8 см от кончика иглы. Раствор феррита никеля помещали в шприцы по 10 мл, присоединяли к шприцевому насосу, и потом подавали в коаксиальную иглу со скоростью 0,3 мл/ч. Для сбора волокон коллектор вращали на оптимальной скорости. Влажность в камере поддерживалась в пределах 30–40%. Полученное волокно высушивалось в печи при 40 °С в течение 24 ч и обжигалось в течение 1 ч при температуре 650 °С на воздухе.

2.1.2. Проведение эксперимента

На рис. 2.1.1. (а) показаны однородные волокна длиной 10–30 мкм. На рисунках 2.1.1. (б) и (с) показаны волокна 2 типов. Образец А – оболочка NFO (феррит никеля) толщиной 125 нм и сердцевина PZT (цирконат-титанат свинца) диаметром 200 нм; образец В – оболочка PZT 175 нм и сердцевина NFO 450 нм.

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	63
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

феррита, образец А с 80% NFO показывает большее изменение поляризации P , чем образец В с 32% NFO.

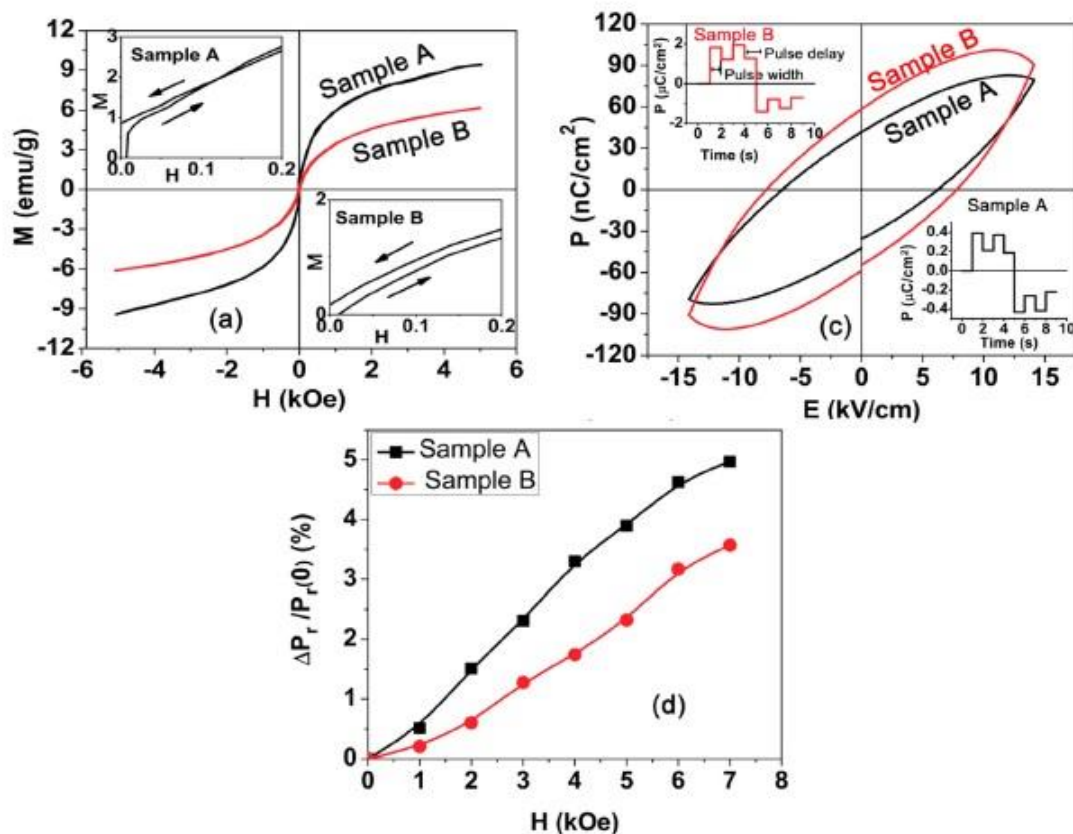


Рис. 2.1.2. а – зависимость намагниченности M от напряженности магнитного поля H , б – зависимость поляризации P от напряженности электрического поля E , в – зависимость поляризации P от напряженности магнитного поля

Затем, мы рассматриваем волокна, сгруппированные под действием магнитного поля, и их магнитоэлектрические характеристики в двух типах условий: в однородном и в неоднородном поле.

На рис. 2.1.3 показаны образцы, полученные под растровым электронным микроскопом. На рис. 2.1.3 (а) волокна образца В, подвергнутые воздействию однородного поля, частично выровнены по направлению поля. Аналогичное выравнивание волокон по направлению поля видно на рис. 2.1.3 (б) для низкой концентрации образца В. При увеличении концентрации волокон в растворе на

2.2. Пористые стеклоуглеродные наноматериалы

Углеродные наноматериалы находят широкое применение в качестве электродов топливных элементов, электродов суперконденсаторов и аккумуляторных батарей, адсорбентов, мембран, носителей катализаторов, сенсоров газов и жидкостей. В большинстве случаев от материала требуются высокие пористость, площадь поверхности и электропроводность. [8]

2.2.1. Технология получения образцов

Образцы стеклоуглеродных материалов получали термолизом фурановых полимеров, синтезированных в тройной системе, состоящей из:

- фурфуролового спирта (ФС),
- триэтиленгликоля (ТЭГ),
- изооктилфенолдекаэтиленгликоля (ИДЭГ)

с добавлением в качестве катализатора поликонденсации ФС соляной кислоты.

Термообработку полимерных образцов проводили при 50, 90 и 150°C с выдержкой при каждой температуре в течение 24 ч, просушенные образцы далее нагревали без доступа кислорода со скоростью 50 К/ч до 970°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч.

Составы растворов, в которых получали фурановые полимеры, приведены на рис. 2.2.1. Область образования материалов с наиболее развитой открытой бимодальной пористостью очерчена окружностью.

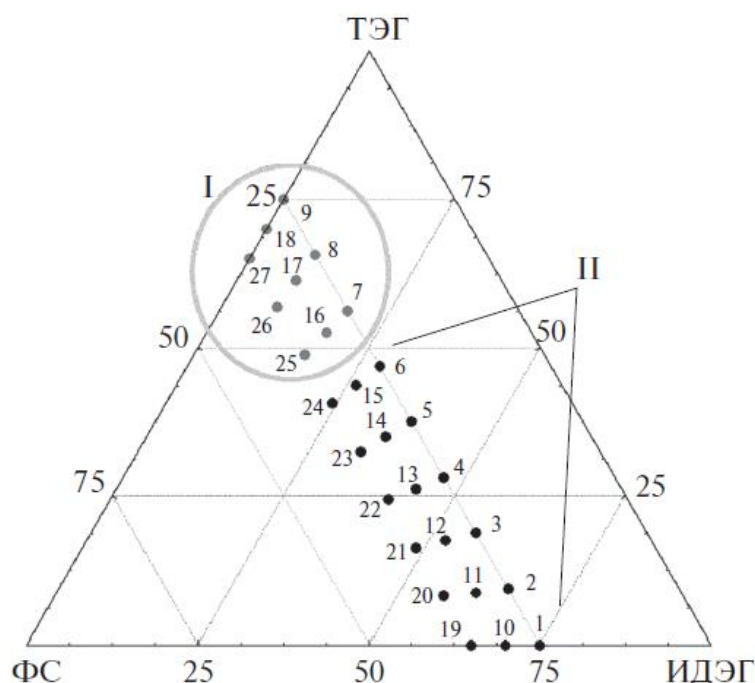


Рис. 2.2.1. Схема сетки составов растворов для синтеза образцов; I – область пористых образцов, II – область плотных растрескавшихся образцов.

Для дальнейших исследований отбирали 12 образцов из этой области (номера 7–9, 16–18, 25–27 и 34–36). Не обозначенные на схеме образцы 34–36 отличались от образцов 16–18 добавкой углеродных нанотрубок в количестве 1 мас. % по отношению к массе стеклоуглерода. Растворы, не входящие в очерченную область, интереса не представляют, так как материалы из них имеют плотность близкую к плотности беспористого стеклоуглерода. [8]

Образцы имели форму параллелепипеда и размеры $10 \times 10 \times 3$ мм.

2.2.2. Проведение эксперимента

Электронно-микроскопические исследования позволили установить, что во всех сериях образцы, полученные из растворов с наиболее высоким содержанием ТЭГ, приобрели открытую пористость, которую можно описать как пространственную сетку зерен стеклоуглерода, связанных между собой мостиками (рис. 2.2.2).

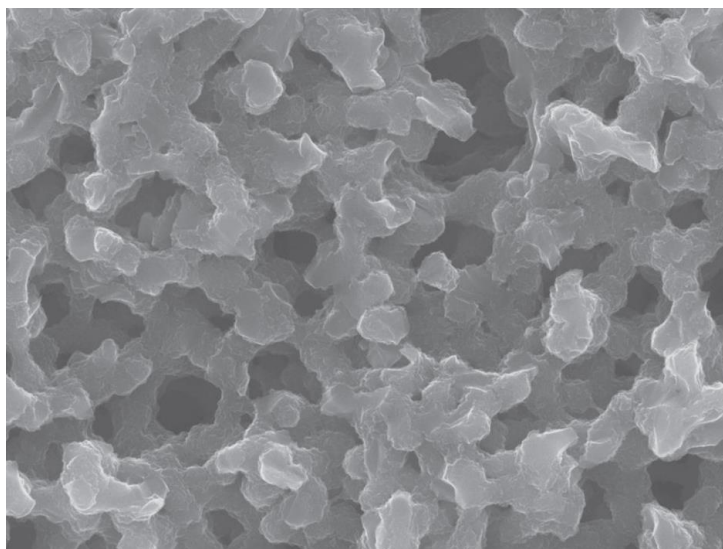


Рис. 2.2.2. Морфология образца С26 по данным электронной микроскопии.

По изображениям сколов можно приблизительно оценить средний размер зерен, образовавших пространственную сетку как 0.1–6 мкм. Такой размер пор позволяет жидкостям и газам легко проникать в глубокие слои образца, что делает данные материалы весьма перспективными для применения в качестве адсорбентов, мембран, носителей для катализаторов, электродов в суперконденсаторах (электрохимических конденсаторах, двойнослойных конденсаторах), компонентов газовых сенсоров, электродов в топливных ячейках.

Важное преимущество полученных материалов – их высокая электропроводность, обусловленная связанностью всех зерен между собой мостиками в монолитный углеродный каркас, что неосуществимо для большинства известных электродных материалов, получаемых из порошков и имеющих лишь точечный контакт между зёрнами. Сопротивление между противоположными гранями 10 × 3 мм параллелепипедов 10 × 10 × 3 мм составляет 2–6 Ом.

Сравнение размера крупных пор по данным электронной микроскопии и размера мезопор по данным адсорбции азота позволяет сделать вывод о противоположном влиянии ИДЭГ на формирование крупных и мелких пор в

получаемых стеклоуглеродных материалах (рис. 2.2.3). С одной стороны, ИДЭГ снижает размер зерен стеклоуглерода (капель эмульсии олигомеров ФС в растворе), а с другой – способствует увеличению размера микро- и мезопор. Оба явления могут быть объяснены, прежде всего, более высокой растворимостью олигомеров в ИДЭГ, чем в ТЭГ.

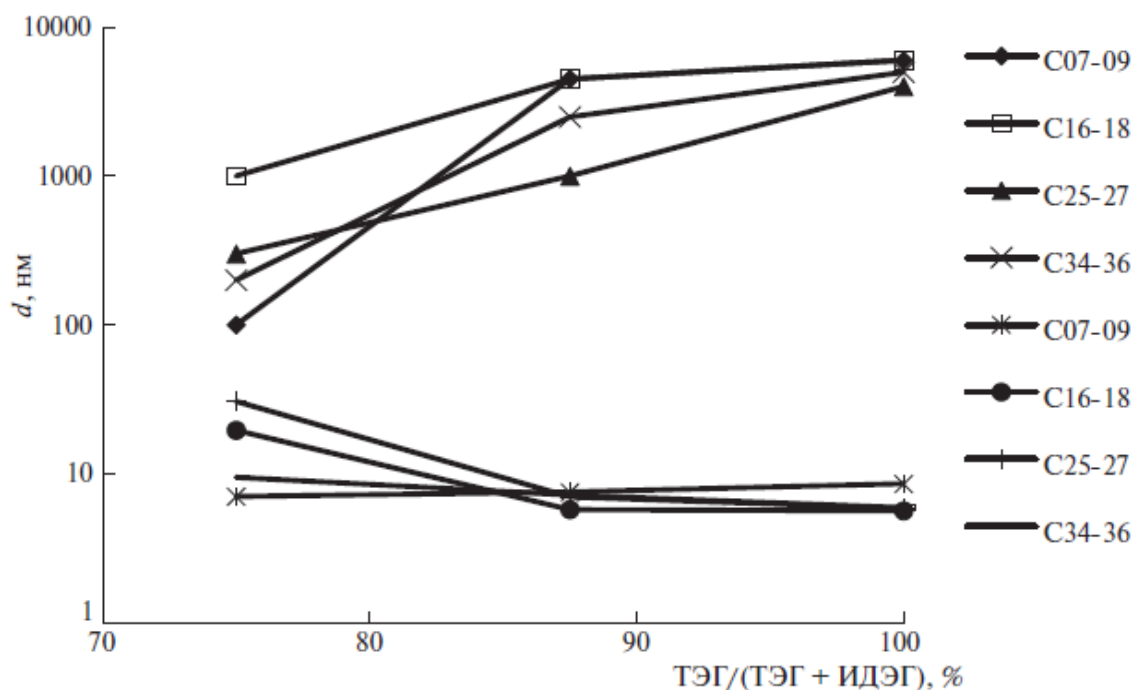


Рис. 2.2.3. Зависимости размера пор (d) от состава исходных растворов (ТЭГ/(ТЭГ + ИДЭГ)).

Микропористость, по-видимому, также является следствием хорошей растворимости ИДЭГ в фурановом полимере. Именно удаление при нагревании молекул низкомолекулярных веществ, растворенных в шитом полимере, оставляет в нем микропоры. При соотношении ТЭГ/(ТЭГ+ИДЭГ), равном 0–65%, олигомер, по-видимому, полностью растворяется в этой смеси, что приводит при последующем нагревании к испарению растворителей из раствора и образованию плотного растрескавшегося полимера и далее – стеклоуглерода. Таким образом, варьируя количество того и иного растворителя в смеси, можно плавно изменять морфологию получаемого стеклоуглерода.

Для работы материала в качестве электрода топливного элемента желательны наличие крупных пор, легко доступных для жидкости.

2.2.3. Наблюдаемые результаты

В полученных стеклоуглеродных материалах обнаружено наличие макропор размерами 0.1–6 мкм, мезо- и микропор размерами 1–50 нм. При этом площадь поверхности, диаметр пор и общая пористость зависят от соотношения ТЭГ и ИДЭГ в исходных растворах.

При отношении $TЭГ/(TЭГ+ИДЭГ)$, находящемся в пределах от 75 до 100%, с уменьшением содержания ТЭГ уменьшаются размеры макропор и увеличиваются размеры микропор.

При отношении $TЭГ/(TЭГ + ИДЭГ)$ от 0 до 62.5% бимодальная пористость пропадает, образуются беспористые, плотные материалы.

Анализ вольтамперограмм показал, что увеличение площади поверхности материала приводит к росту плотности токов, протекающих через электрод. Для электрохимических приложений оптимальным набором характеристик обладают образцы с преобладанием микропор и высокой площадью поверхности, что в перспективе позволяет использовать их в качестве носителей для катализаторов в топливных элементах, в сенсорах и аккумуляторных батареях. [8]

2.3. Микропористые стеклоглеродные материалы

Преимущества микропористых образцов стеклоглерода - высокая удельная поверхность, химическая инертность и электропроводность. Эти свойства хорошо применимы при производстве электродов для конденсаторов сверхвысокой емкости, электрохимических и топливных ячеек, адсорбентов, молекулярных сит, мембран, катализаторов и носителей для частиц катализаторов. [9]

2.3.1. Технология получения образцов

Образцы стеклоглеродных материалов получали термолизом фурановых полимеров, синтезированных в тройной системе, состоящей из:

- фурфурилового спирта (ФС),
- триэтиленгликоля (ТЭГ),
- жидкого неионогенного поверхностно-активного вещества – полиэтилен-10-гликолевого эфира изооктилфенола (торговое название ОП-10).

Таблица 1 – Состав исходного раствора для синтеза и свойства образцов полученного стеклоглерода

Образец	Состав исходного раствора, мас. %		
	ФС	ОП-10	ТЭГ
AS1	70.0	30.0	0
AS5	70.2	0	29.8
AS6	50.0	50.0	0
AS10	50.5	0	49.5
AS11	30.0	70.0	0
AS12	30.1	52.4	17.6
AS13	30.0	35.0	35.0
AS15	30.9	0	69.1
AS16	100	0	0

К порциям по 5 г ФС добавляли соответствующий раствор на основе ОП-10 и ТЭГ (с 0, 25, 50, 75 и 100 мас. % ТЭГ) в необходимом количестве, перемешивали, после чего добавляли несколько капель 20 мас. % серной кислоты для катализа реакции поликонденсации ФС.

После того, как образцы полимеризовались при комнатной температуре в течение 18 суток, их подвергали сушке в сушильном шкафу при 50, 90 и 150°C с выдержкой при каждой температуре в течение 24 ч.

Просушенные при 150°C образцы далее нагревали без доступа кислорода со скоростью 50 К/ч до 970°C и прокаливали при этой температуре в течении часа.

Прокаленные образцы представляли собой углеродные материалы черного цвета. [9]

2.3.2. Проведение эксперимента

В зависимости от состава исходных растворов полученные образцы стеклоуглеродных материалов приобретают различную морфологию (рис. 2.3).

						Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	73

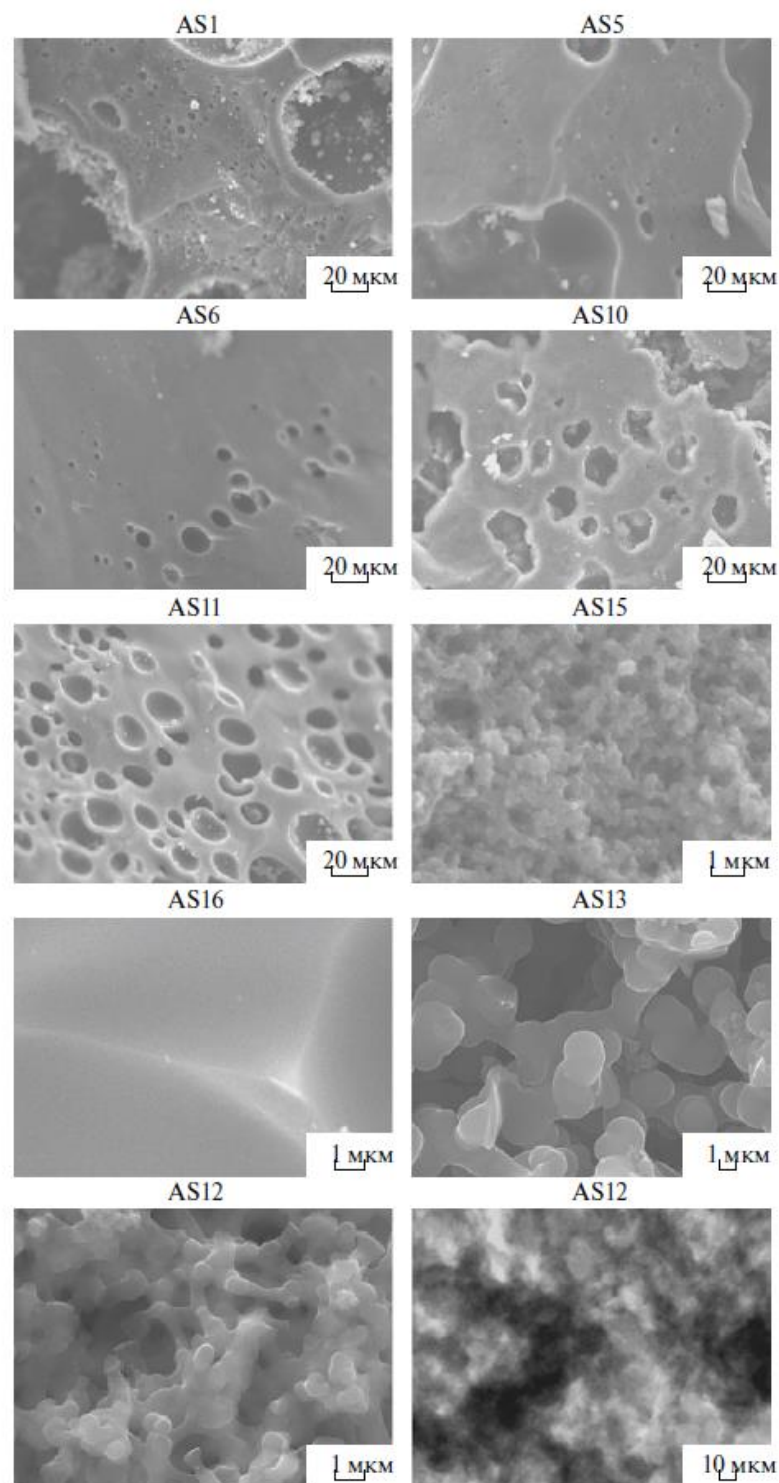


Рис. 2.3. Структура образцов по данным растровой и просвечивающей (AS12) электронной микроскопии.

Стеклоуглерод наследует морфологию исходных двух жидких фаз, образовавшихся на промежуточной стадии образования фуранового полимера, таким образом, давая уникальную возможность изучать поверхность раздела

двух жидкостей с помощью электронного микроскопа. Одна из этих жидкостей – на основе фурановых смол (олигомеров), а вторая (отсутствующая в прокаленном материале) – на основе введенных низкомолекулярных жидкостей и воды, выделявшейся при поликонденсации фурфурилового спирта. До введения кислоты и на начальных стадиях полимеризации все три жидкости (ФС, ОП-10 и ТЭГ) смешиваются между собой в любых соотношениях с образованием гомогенного раствора. По мере поликонденсации ФС растворимость его олигомеров в низкомолекулярном растворе (ФС, ОП-10, ТЭГ и вода) уменьшается, что приводит на определенной стадии к разделению фаз. Обе фазы содержат в той или иной концентрации все указанные компоненты, однако в одной доминирует полимер, а в другой – низкомолекулярные вещества. В зависимости от концентрации ФС в исходном растворе образующийся полимер становится либо дисперсной фазой (каплями), либо дисперсионной средой (с включениями капель низкомолекулярных веществ).

В случае, когда межфазное натяжение между жидкостями мало (например, благодаря введению поверхностно-активных веществ), поверхность раздела фаз становится более развитой, размер капель – более мелким, а поверхность капель – шероховатой. Обе фазы в таком случае могут образовать биконтинуальную структуру, в которой весь объем образца можно без пересечения межфазных границ пройти в пределах любой из фаз.

Такой вариант морфологии реализуется для образцов AS12 и AS13 (и отчасти AS15). Они имеют однородное строение в виде связанной трехмерной сетки из капель полимера, превращенного при обжиге в стеклоуглерод (рис. 2.3). Такая открытая структура облегчает проникновение в полученный материал молекул жидкости или газа. Средний размер капель составляет 0.8, 1.5 и 0.3 мкм для образцов AS12, AS13 и AS15 соответственно.

При увеличении $\times 500000$ становятся различимы более тонкие детали внутреннего строения капель AS12 (рис. 2.3). Каждая капля прокаленного

						Лист
						75
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	

полимера имеет сходство с пеной, образованной искаженными одно- и многослойными листами графена. Морфология внутреннего строения капель также может быть передана термином “модель скомканной бумаги”, устоявшимся для активированных углей. Характерный размер наблюдаемых мезопор в AS12 составляет 2–20 нм. Большая величина адсорбции бензола предполагает также наличие микропор размером менее 2 нм.

Оценить геометрическую площадь поверхности образцов, в первом приближении представляющих собой микросферы, можно, используя данные по их диаметру и плотности. Так, диаметр микросфер образца AS12 равен 0.8 мкм, а плотность стеклоуглерода образца AS16 – 1.53 г/см^3 . Площадь одной микросферы равна $15.4 \times 10^{-12} \text{ м}^2$, а масса – $6.18 \times 10^{-13} \text{ м}^2$. Отсюда удельная площадь поверхности таких микросфер в предположении отсутствия пор внутри них равна $25 \text{ м}^2/\text{г}$. Сравнивая оценку по геометрическим размерам с расчетами, полученными по величине адсорбции бензола ($805 \text{ м}^2/\text{г}$ для AS12), можно сделать вывод о том, что материал микросфер не является плотным, а содержит значительное количество мезо- и микропор, имеющих площадь $\sim 780 \text{ м}^2/\text{г}$ для AS12. [9]

2.3.3. Наблюдаемые результаты

Проведенные измерения механических свойств пластины толщиной 3 мм, вырезанной из образца AS13, продемонстрировали ее высокие характеристики: прочность на сжатие 60 МПа, упругие деформации 1.8%, модуль упругости 3.1 ГПа. Это говорит о перспективности использования данного материала в производстве электронных, электрохимических, адсорбционных и каталитических устройств.

Предложенный способ синтеза позволяет получать данные материалы в виде крупных изделий (блоков, дисков, цилиндров, труб). [9]

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	76
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

2.4. Получение нановолокон методом электроспиннинга

Современные углеродные нановолокна (УНВ) не обладают пока высокой прочностью при растяжении. Но процесс электроформования позволяет получить УНВ диаметром 150-500 нм с уникальными свойствами, обусловленными их непрерывными и совмещенными формами, что является полезным при применении УНВ в композиционных материалах.

2.4.1. Технология получения образцов

В статье [10] рассмотрен процесс получения высокопрочного нановолокна с содержанием углерода до 90 % методом электроспиннинга.

Электроспиннинг - это процесс формирования нановолокон в результате электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава.

Материал, используемый для изготовления нановолокон состоял из полиакрилонитрила, содержащего 94,6% моноакрилонитрила и 5,4% онометилакрила.

На раствор, подаваемый насосом через капилляр с помощью дозатора, воздействуют напряжением 10...60 кВ. Напряжение регулируется источником высокого напряжения. Оно индуцирует электрические заряды одного и того же знака в растворе полимера, благодаря этому раствор полимера растягивается в тонкую струю. В процессе электростатического волочения полимерной струя может разделяться на более тонкие струи. После этого материал поступает в регулятор коллектора. Раствор из насоса распыляется на коллектор.

Полученные струи твердеют в процессе испарения растворителя или в результате охлаждения, превращаются в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, имеющей противоположный знак электрического потенциала.

						Лист
					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	77
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Нановолокна стабилизируются в печи путем нагрева с скоростью 5 °С/мин до 300 °С, а затем выдерживаются при той температуре 1 час.

2.4.2. Проведение эксперимента

Стабилизированные нановолокна осаждали на фольгу и помещали в высокотемпературную печь для карбонизации. Нановолокна нагреваются в течение 1 часа (при максимальных температурах 800 °С, 1100 °С, 1400 °С и 1700 °С), чтобы определить, как температура карбонизации влияет на прочность на растяжение и модуль упругости. Скорость нагрева 5°С / мин.

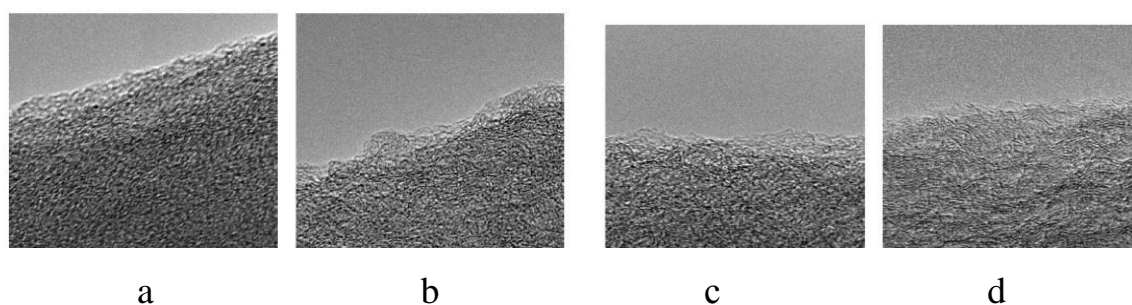
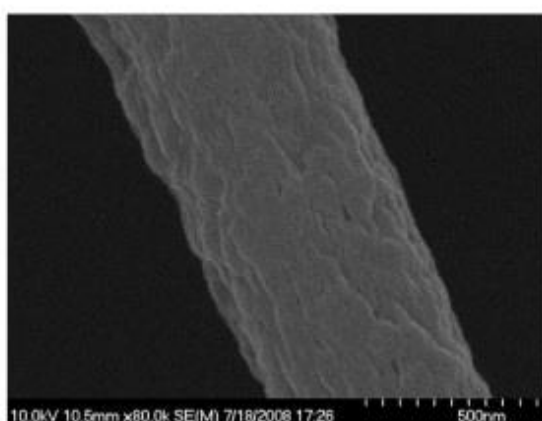


Рис. 2.4.1. Нановолокна, полученные электроспиннингом (а), волокна, стабилизированные при 290 ± 20 °С (b), карбонизация нановолокон при 800 °С (c), карбонизация при 1700 °С (d)

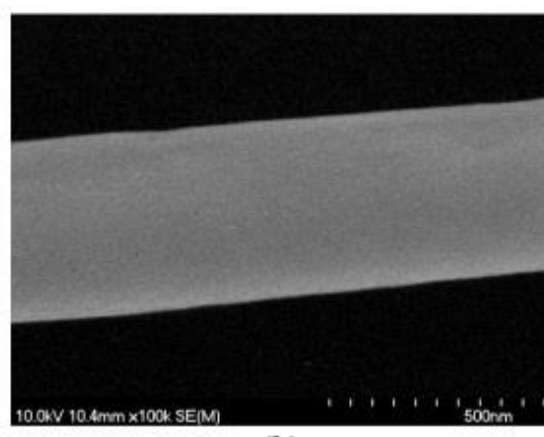
Различные условия процесса электроспиннинга влияют на диаметр нановолокон. Также на морфологию нановолокон влияет относительная влажность. Нановолокна, сформированные при относительной влажности 60%, имеют шероховатую поверхность и пористость, а сформированные при относительной влажности 30% имели гладкую поверхность.

Таблица 2 – Диаметр нановолокон при различных условиях электроспиннинга

Напряжение, кВ	Расстояние до коллектора, см	Диаметр нановолокон, нм
25	25	430
20	20	450
16	15	470
25	20	390
20	25	530
25	15	430



а



б

Рис. 2.4.2. Поверхность нановолокон при влажности 60% (а) и 30% (б)

2.4.3. Наблюдаемые результаты

УНВ, полученные в процессе электроспиннинга, уникальны по сравнению с существующими углеродными нановолокнами и нанотрубками, так как имеют непрерывные и комбинированные формы, что выгодно при использовании в композиционных материалах.

Предельная прочность углеродных нановолокон достигает максимума 3,6 ГПа при 1400 °с, модуль упругости увеличивается до 1700 °с и равен 172 ± 40 ГПа, что составляет 600% и почти 300% соответственно по отношению к ранее сообщенным данным.

Также такие углеродные нановолокна имеют равномерные сечения и, как следствие, улучшенные механические свойства, которые позволяют повысить эффективность авиационных конструкций. [10]

					ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		80

2.5. Выводы по работе

1. Нановолокна феррита никеля в [7] получали путем электроспиннинга. Такие нановолокна имеют высокие показатели магнитоэлектрических свойств, что делает его эффективным материалом при проектировании СВЧ устройств.

2. Пористые стеклоуглеродные наноматериалы в [8, 9] получали путем термолиза. Термообработка смеси полимеров позволяла получить образцы стеклоуглерода с микропорами.

Стеклоуглеродные наноматериалы, полученные этим методом, имеют химическую инертность и высокую электропроводность. Эти свойства хорошо применимы при производстве электродов для конденсаторов сверхвысокой емкости, электрохимических и топливных ячеек, адсорбентов, молекулярных сит, мембран, катализаторов и носителей для частиц катализаторов.

3. Углеродные нановолокна в [10] получали методом электроспиннинга. На полимерный раствор воздействовали напряжением, благодаря чему он растягивался в тонкие струи, которые попадали на коллектор. Затем струи охлаждаются и получают нановолокна.

Углеродные нановолокна, полученные в процессе электроспиннинга, имеют непрерывные и комбинированные формы, их прочность, модуль упругости и прочие свойства позволяют эффективно применять их во множестве областей, например, в производстве композиционных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были рассмотрены перспективные материалы для микро- и наноэлектроники. Также изучены различные технологии получения перспективных материалов.

Проведен анализ актуальных исследований таких материалов как нановолокна феррита никеля, стеклоуглеродные материалы и углеродные нановолокна. Рассмотрены способы их получения - термолиз и электроспиннинг.

Нановолокна феррита никеля эффективны при проектировании СВЧ устройств и в качестве магнитных сенсоров.

Стеклоуглеродные наноматериалы хорошо применимы при производстве электродов для конденсаторов сверхвысокой емкости, электрохимических и топливных ячеек, адсорбентов, молекулярных сит, мембран, катализаторов и носителей для частиц катализаторов.

Углеродные нановолокна могут эффективно применяться во множестве областей, например, в производстве композиционных материалов для защиты электронной техники от электромагнитного излучения.

								Лист
								82
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР			

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Особенности физико-химических свойств нанопорошков металлов. А.П. Ильин, Г.В. Шувалов, И.В. Клековкин, А.В. Коршунов, Л.О. Толбанова, А.В. Мостовщиков. // СГГА, Новосибирск, Томский политехнический университет, Томск. 2009. – 3 с.
2. Нанотехнологии в металлургии. Рудской А.И. // СПб.: Наука, 2007. – 186 с.
3. Кластеры и наноструктуры. К.С. Напольский, А.В. Лукашин, А.А.Елисеев. // МГУ, Москва, 2007. – 60 с.
4. Графен и материалы на его основе. Губин С.П., Ткачев С.В. // Наносистемы, т.2, № 1-2, Москва, 2010. – с. 99-137.
5. Наблюдение на СТМ коробчатой наноструктуры из графена, возникшей при механическом скалывании пиролитического графита. Лапшин Р.В. // Applied Surface Science, Volume 360, Part B, 2016. – с. 451-460.
6. Наноматериалы и нанотехнологии. Анищик В.М., Борисенко В.Е., Жданок С.А., Толочко Н.К., Федосюк В.М. // Минск.: Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.
7. Magnetic field assisted self-assembly of ferrite-ferroelectric core-shell nanofibers and studies on magneto-electric interactions. G. Sreenivasulu, M. Popov, Ru Zhang, K. Sharma, C. Janes, A. Mukundan, G. Srinivasan. // Applied Physics Letters 104, 052910, 2014.
8. Пористые стеклоуглеродные наноматериалы для электрохимических устройств. Д.А. Жеребцова, Е.В. Шарлай, Р.Ф. Янцена, Д.М. Галимова, С.Б. Сапожников, М. Понти, М.Е. Компанс. // Журнал Физической Химии, том 91, № 9, 2017. – с. 1588–1593.

									Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР				83

9. Структура и адсорбционные свойства микропористых стеклоуглеродных материалов. Д. А. Жеребцов, С. Б. Сапожников, Д. М. Галимов, К. Р. Смолякова, Д. А. Винник, Г. Г. Михайлов, М. Г. Вахитов. // ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, том 89, № 5, 2015. – с. 824–829.
10. Synthesis and application of high-quality carbon nanofibers to increase the performance of aircraft parts. Shahverdi H.R., BoerH.M. // Научный Вестник МГТУ ГА, Civil Aviation High Technologies, Том 20, № 03, 2017. – с. 49-58.

						Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ –11.04.04.2018.39 ПЗ ВКР	84