

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»**

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ  
И МЕТРОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУР  
(свойства, особенности  
и исследование материалов)**

**САМАРА 2010**

УДК 539.1(075)  
ББК 30.3  
М 341

Авторы: *В.Я. Шевченко, В.А. Жабров, Ф.В. Гречников,  
В.А. Михеев*

Рецензенты: канд. техн. наук, доц. Л. В. Журавель,  
канд. техн. наук, проф. Л. А. Ч е м п и н с к и й

М 341 **Материаловедение и метрология наноструктур (свойства, особенности и исследование материалов): учеб. пособие / В.Я. Шевченко [и др.]. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2010. – 219 с. : ил.**

**ISBN 978-5-7883-0750-3**

Рассмотрены традиционные и перспективные материалы, основные положения, используемые в материаловедении. Показано, что перспективные материалы применяются пока в микроэлектронике и в некоторых других областях техники (фуллерены, фуллериты, углеродные нанотрубки, ультрадисперсные и нанокристаллические материалы), что фундаментальные исследования связаны с прямыми измерениями, а это требует понимания закономерностей физического взаимодействия измерительного средства с объектом измерения. Описаны вопросы метрологии и стандартизации таких измерений и метрологическое обеспечение.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 210602 "Наноматериалы", в том числе для инженеров, работающих в смежных областях.

УДК539.1(075)  
ББК 30.3

**ISBN 978-5-7883-0750-3**

© Самарский государственный  
аэрокосмический университет, 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	5
<b>Глава 1 Структура и свойства традиционных материалов</b> .....	7
1.1 Основные положения, используемые в материаловедении....	7
1.2 Строение совершенных кристаллов .....	10
1.3 несовершенства (дефекты) строения кристаллов .....	18
1.4 Деформация и разрушение монокристаллов.....	26
1.5 Поликристаллические материалы (металлы).....	27
1.6 Сплавы и их свойства. Влияние различных факторов на физико-механические свойства материалов.....	34
1.7 Вопросы для контроля.....	44
1.8 Список рекомендуемой литературы к главе 1.....	45
<b>Глава 2 Структура и свойства перспективных материалов</b> .....	46
2.1 Наноструктурные материалы.....	46
2.2 Фуллериты (структура, свойства, применение).....	55
2.3 Общая характеристика компактных наноматериалов.....	63
2.4 Механические характеристики тугоплавких материалов....	72
2.5 Вопросы для контроля .....	76
2.6 Список рекомендуемой литературы к главе 2.....	77
<b>Глава 3 Фрактальная размерность в материаловедении</b> .....	79
3.1 Фрактальная размерность и фрактальный кластер.....	79
3.2 Реальные фракталы и методы определения фрактальной размерности.....	97
3.3 Фрактальный подход в микро- и нанотехнологии.....	109
3.4 Методы получения мультифрактальных структур в микро-и нанотехнологии .....	123
3.5 Особенности исследований наноразмерных объектов.....	131
3.6 Вопросы для контроля.....	133
3.7 Список рекомендуемой литературы к главе 3.....	134
<b>Глава 4 Метрология наноструктур (качественный         и количественный анализ)</b> .....	135
4.1 Электронная оже-спектроскопия.....	135
4.2 Рентгеновский микроанализ.....	141

4.3 Рентгеноструктурный анализ.....	149
4.4 Спектрометрия обратного рассеяния Резерфорда.....	156
4.5 Ионный микроанализ и ионная масс-спектрометрия.....	162
4.6 Вопросы для контроля .....	169
4.7 Список рекомендуемой литературы к главе 4.....	171
<b>Глава 5 Метрология наноструктур (топографический и структурный анализ).....</b>	<b>172</b>
5.1 Просвечивающая электронная микроскопия.....	172
5.2 Растровая электронная микроскопия.....	177
5.3 Туннельная и атомно-силовая микроскопия.....	190
5.4 Микроскопия ближнего поля.....	203
5.5 Конфокальная микроскопия.....	210
5.6 Вопросы для контроля .....	215
5.7 Список рекомендуемой литературы к главе 5 .....	217

## ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних 10 лет во всем мире интенсивно развиваются новые научные направления, среди которых особо следует отметить нанотехнологии. Нанотехнологии начинают использоваться в машиностроении, энергетике, электронике, компьютерной и военно-космической технике, биологии, медицине, сельском хозяйстве и охране окружающей среды. Наноматериалы, которые применяются в этих отраслях науки и техники, обладают уникальными физико-механическими свойствами. Исследование физико-химических свойств наноматериалов, механических напряжений и деформаций в нанобъектах становится одной из важных задач обеспечения конструкционной прочности, жесткости и устойчивости технических систем.

Считается, что нанотехнология позволяет создавать практически любые материалы от традиционных до перспективных. Традиционные материалы уже длительное время используются в качестве конструкционных материалов в различных областях техники (металлы, сплавы, керамика и др.). Перспективные материалы применяются пока в микроэлектронике и в некоторых других областях техники (фуллерены, фуллериты, углеродные нанотрубки, ультрадисперсные материалы). Кроме того, они смело вторгаются в сферу биохимии, биофизики и биотехнологии, особенно в области конвергенции неорганических и органических соединений.

Проблема наносостояния вещества является не новой для материаловедения и химии. Еще в 1926 году Р. Зигмонди и Т. Сведберг получили Нобелевские премии за важные наблюдения в химии дисперсных систем (наносистем). За большой промежуток времени, примерно за 70 лет, химики синтезировали несколько сотен различных нанобъектов: частицы, материалы, структуры. Важно то, что все это многообразие форм и составов существуют в узком интервале размеров (наноразме-

ров) либо состоят из нанозлементов структуры. Переход в масштаб наноразмеров позволил обнаружить многие новые структурные типы, строение которых не соответствует законам классической кристаллографии. Наночастицы демонстрируют самые разнообразные структурные элементы: одномерные, двумерные, трехмерные, фрактальные и их комбинации.

Кроме того, переход к нанотехнологии поставил перед наукой и техникой ряд новых специфических задач, обусловленных малыми размерами элементов структур, с которыми имеет дело нанотехнология. Фундаментальные исследования, связанные с прямыми измерениями физико-химических и механических свойств наноматериалов, требуют понимания закономерностей взаимодействия измерительного средства с объектом измерения. Особую важность приобретают вопросы метрологии и стандартизации таких измерений, метрологического обеспечения, вопросы передачи размера единицы физической величины в нанометровый диапазон, характеризующийся своими специфическими особенностями.

## Глава 1

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТРАДИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 1.1 ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

К традиционным относятся материалы, которые уже длительное время используются в качестве конструкционных в различных областях техники (металлы, сплавы, керамика, и др.). Их структура и свойства разнообразны. Под влиянием внешних воздействий они деформируются и разрушаются. Процессы разрушения твердых тел сложны. Они происходят по-разному для различных материалов и зависят от структуры и химического состава материала, состояния поверхности и дефектов структуры, влияния внешней среды и других факторов. Чтобы оценить прочность или предвидеть разрушение твердого тела, необходимо иметь данные о характерных особенностях процессов разрушения твердых тел в зависимости от структуры материалов. Твердое тело под воздействием внешних сил изменяет свои размеры и форму, т. е. деформируется. При этом возникают упругие и (или) пластические деформации. Упругие деформации полностью исчезают после удаления воздействий, вызвавших их появление. Пластические, или остаточные, деформации не исчезают после удаления внешних воздействий. Свойство твердого тела восстанавливать свою первоначальную форму и размеры называется *упругостью*, а свойство твердого тела сохранять возникшие в нем деформации называется *пластичностью*.

*Хрупким* называется разрушение тела, если оно происходит без предварительных пластических деформаций; в противном случае разрушение считается *вязким*. Если действующие на твердое тело усилия достаточно большие, то тело разрушается, т.е. теряет свою целостность, распадается на отдельные части. Свойство твердого тела оказывать сопротивление разрушению называется *прочностью*, а деформированию — *жесткостью*. При деформации проявляется физическое взаимодействие между частицами (атомами, ионами, молекулами

и др.), составляющими твердое тело, в зависимости от изменения расстояния между этими частицами. Свойства твердых тел определяют, испытывая различные образцы из данного материала на заданный вид деформации, например, на растяжение, сжатие, кручение, изгиб, сдвиг. Испытание образцов на растяжение проводят согласно ГОСТ 1497–84. Образцы для испытаний должны иметь определенное соотношение длины и диаметра рабочей части ( $l_0: d_0$ ). В стандартах разных стран это соотношение различно (таблица 1.1). В таблице 1.1 также приведены значения относительной остаточной деформации  $\delta$ , %, образца после испытания.

Т а б л и ц а 1.1. *Кратности образцов, используемые в различных странах*

Параметры образца	Страна						
	Италия	Великобритания	США, Великобритания, Япония	Россия, ФРГ	Франция, Бельгия	Великобритания, Япония	Россия, ФРГ
$l_0: d_0$	2,5	3,5	4,0	5,0	7,2	8,0	10,0
$\delta, \%$	32,9	29,2	27,6	24,8	20,8	19,6	16,0

В результате испытания образца на растяжение получают диаграмму растяжения. Это зависимость значений действующей нагрузки  $P$  от деформации образца  $\Delta l$ . На рисунке 1.1 показана характерная (качественная) диаграмма растяжения стандартного цилиндрического образца из малоуглеродистой стали. Диаграмма условных напряжений строится по результатам испытаний (рисунок 1.2). Напряжение, соответствующее максимальной нагрузке, называется временным сопротивлением  $\sigma_B$  материала. Это значение прочности  $\sigma_B$  на диаграмме (рисунок 1.2) соответствует точке С. Его значение определяют, разделив максимальную нагрузку на начальную площадь поперечного сечения образца.

Напряжение  $\sigma_y$ , для которого справедлив закон Гука, называется *пределом упругости* (точка А). Напряжение  $\sigma_T$ , при котором деформации растут без заметного увеличения нагрузки, называется *пределом*

текучести (точка *B*). На диаграммах условных напряжений многих материалов площадка текучести отсутствует. За предел текучести в этом случае принимают напряжение, при котором остаточные деформации составляют 0,2%, и обозначают его  $\sigma_{0,2}$ . Временное сопротивление  $\sigma_B$  значительно отличается от теоретической прочности  $\sigma_{\text{теор}}$ , которая оценивается в момент разрыва межатомных связей в идеальном кристалле такого же материала. Предел теоретической прочности определяется экспериментально при разрушении образцов материала в виде очень тонких стержней «усов».

Значение временного сопротивления  $\sigma_B$  большинства материалов на два-три порядка меньше теоретической прочности, что обусловлено различными дефектами в структуре твердых макротел.

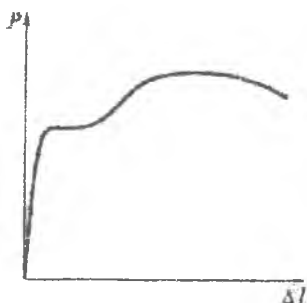


Рисунок 1.1 – Диаграмма растяжения стандартного цилиндрического образца из малоуглеродистой стали

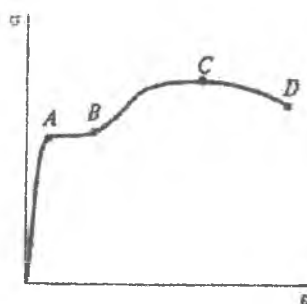


Рисунок 1.2 – Диаграмма условных напряжений

Дефекты структуры вызывают появление сильных локальных перенапряжений малых объемов материала. В этих напряженных до теоретически допустимого уровня объемах в первую очередь начинают развиваться процессы разрушения. Затем они распространяются по всему сечению. Поэтому для нахождения прочности какого-либо материала или изделия из него необходимо иметь данные о характере процессов деформации и разрушения материала с учетом дефектности его структуры.

## 1.2 СТРОЕНИЕ СОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Существующие в природе вещества могут находиться в одном из четырех агрегатных состояний: твердом, жидком, газообразном или плазменном. Вещества, находящиеся в твердом состоянии (твердые тела), способны сохранять свою форму и размеры (при постоянной температуре), т.е. они обладают прочностью и жесткостью. Под действием внешних сил в твердом теле возникают внутренние силы, представляющие собой результат взаимодействия между частицами, вызванного изменением расстояния между ними. При низких температурах все вещества переходят в твердое состояние.

Равновесное состояние тела с заданной структурой определяем из условия минимума полного термодинамического потенциала:

$$F = U - \theta S + pV,$$

где  $U$  – внутренняя энергия;  $\theta$  – температура;  $S$  – энтропия;  $p$  – давление;  $V$  – объем.

Твердые тела могут быть кристаллическими или аморфными (стеклообразными). Для *кристаллических тел* характерно наличие дальнего порядка, т.е. периодичности повторения присущей данному материалу элементарной группы атомов (на больших расстояниях); для *аморфных* тел характерно наличие ближнего порядка, т.е. упорядоченности в расположении лишь близлежащих частиц. При одинаковом составе исходных частиц твердые тела могут иметь несколько различных кристаллических структур. Эта способность (*полиморфизм*) обусловлена наличием нескольких относительных минимумов термодинамического потенциала (метастабильные состояния).

Монокристаллические тела (монокристаллы), для которых характерен дальний порядок структуры, обладают анизотропией свойств, которая заключается в том, что механические и физические характеристики в каждой точке тела являются функциями направления. Поликристаллы, состоящие из множества беспорядочно ориентированных монокристаллитов, а также аморфные тела являются изотропными материалами.

Для описания внутреннего строения кристаллов используется понятие *кристаллическая решетка* (пространственная сетка), в узлах которой располагаются частицы (атомы, ионы или молекулы). Кристаллическая решетка является математической абстракцией. В основе кристаллической решетки лежит элементарная ячейка, представляющая собой параллелепипед, простым перемещением которого в трех направлениях (вдоль трансляций) может быть построена пространственная кристаллическая решетка. Длины ребер параллелепипеда  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (параметры решетки) и значения углов между его гранями  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\gamma_0$  (рисунок 1.3) характеризуют кристаллическую решетку кристалла.

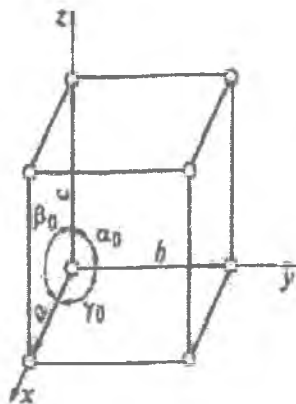


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение кристаллической решетки

Французский кристаллограф О. Бравэ в 1948 г. показал, что в зависимости от величины и взаимной ориентации ребер элементарной ячейки возможно существование 14 типов кристаллических решеток (решетки Бравэ). Наиболее типичными являются достаточно примитивные (простые), базоцентрированные, объемно центрированные и гранецентрированные кристаллические решетки. Если узлы кристаллической решетки находятся только в вершинах параллелепипеда, то решетка называется *примитивной* (простой); если узлы есть также в центре оснований параллелепипеда – *базоцентрированной*; если узел размещен в центре ячейки – *объемно центрированной*; если узлы имеются в центре каждой боковой грани – *гранецентрированной*.

В зависимости от углов  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\gamma_0$  между длинами ребер  $a$ ,  $b$ ,  $c$  различают семь кристаллографических систем (сингоний): кубическая; гексагональная; тетрагональная; тригональная (ромбоэдрическая); ромбическая; моноклинная; триклинная.

В кубической сингонии  $\alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0 = 90^\circ$ ,  $a = b = c$  (рисунок 1.4). При этом возможны три разновидности кубической решетки: простая, объемно- и гранцентрированная.

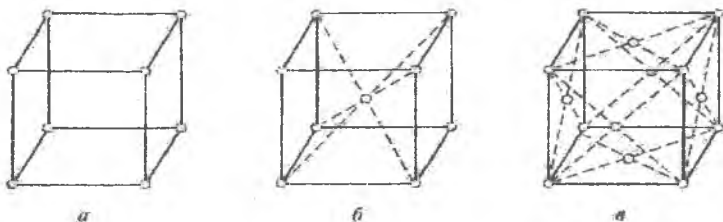


Рисунок 1.4 – Решетки кубической сингонии:

*a* — простая; *b* — объемно центрированная; *c* — гранцентрированная

В гексагональной сингонии ( $\alpha_0 = \beta_0 = 90^\circ$ ,  $\gamma_0 = 120^\circ$ ,  $a = b \neq c$ ) элементарная ячейка представляет собой шестигранную призму (рисунок 1.5).

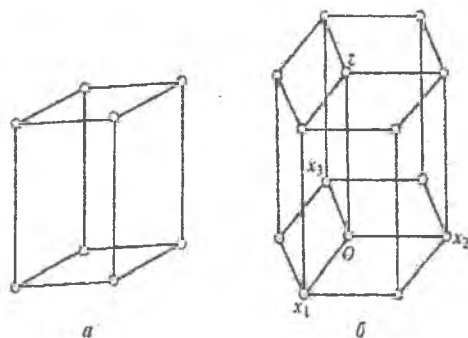


Рисунок 1.5 – Элементарные ячейки:

*a* — одна ячейка гексагональной сингонии; *b* — три ячейки, образующие шестигранную призму

Элементарной ячейкой в *тетрагональной* сингонии ( $\alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0 = 90^\circ$ ,  $a = b \neq c$ ) является прямоугольный параллелепипед, в основании которого лежит квадрат (рисунок 1.6). В этой системе могут быть простая и объемно-центрированная решетки. В *тригональной (ромбоэдрической)* сингонии ( $\alpha_0 = \beta_0 = 90^\circ$ ,  $\gamma_0 = 120^\circ$ ,  $a = b \neq c$ ) элементарной ячейкой является ромбоэдр (рисунок 1.7), а в *ромбической* сингонии

( $\alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0 = 90^\circ$ ,  $a \neq b \neq c$ ) – прямоугольный параллелепипед с различной длиной ребер (рисунок 1.8). В этой сингонии наблюдается четыре пространственные решетки: простая, базо-, объемно- и гранецентрированная.

В *моноклинной* сингонии ( $\alpha_0 = \gamma_0 = 90^\circ \neq \beta_0$ ,  $a \neq b \neq c$ ), элементарная ячейка которой представляет собой наклонный параллелепипед (рисунок 1.9), существуют две пространственные решетки: простая и базоцентрированная.

Пространственная решетка *триклинной* сингонии ( $\alpha_0 \neq \beta_0 \neq \gamma_0 = 90^\circ$ ,  $a \neq b \neq c$ ) имеет элементарную ячейку в виде параллелепипеда (рисунок 1.10), все ребра и углы которого не равны между собой.

Кубическую объемно центрированную решетку имеют V, W, Mo, Ta, Cr, Fe при температуре  $t < 910^\circ\text{C}$ ; Ti при  $t > 882^\circ\text{C}$ ; Zr при  $t > 863^\circ\text{C}$ . Кубическую гранецентрированную решетку имеют Al, Cu, Ni, Pb, Fe при  $t > 910^\circ\text{C}$ ; Co при  $t > 400^\circ\text{C}$ . Гексагональную плотноупакованную решетку имеют Be, Mg, Zn, Ti при  $t < 882^\circ\text{C}$ ; Zr при  $t < 863^\circ\text{C}$ ; Co при  $t < 400^\circ$ .

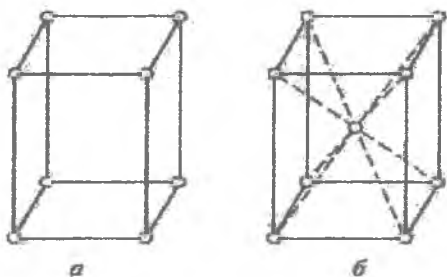


Рисунок 1.6 – Решетки тетрагональной сингонии:

*a* – простая; *б* – объемно центрированная

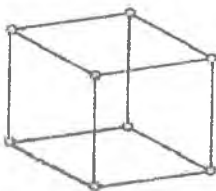
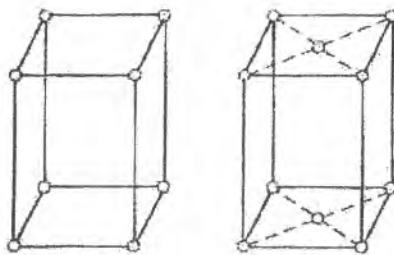
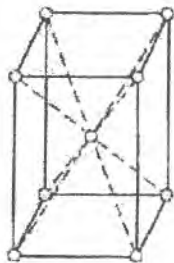


Рисунок 1.7 – Элементарная ячейка тригональной (ромбоэдрической) сингонии

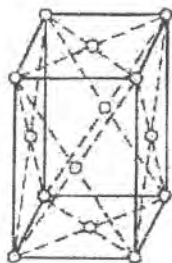


*a*

*б*

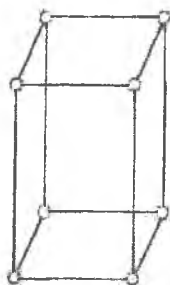


*в*

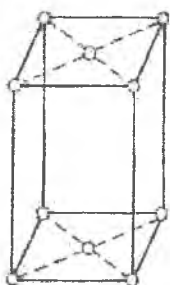


*г*

Рисунок 1.8 – Решетки ромбической сингонии  
*a* – простая; *б* – базоцентрированная  
*в* – объемно центрированная; *г* – гранецентрированная



*a*



*б*

Рисунок 1.9 – Решетки моноклиной сингонии:  
*a* – простая; *б* – базоцентрированная

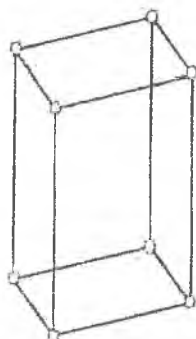


Рисунок 1.10 – Элементарная ячейка триклинной сингонии

В чистом железе модуль нормальной упругости в направлении пространственной диагонали куба равен 290 ГПа, в направлении ребра куба – 135 ГПа. Для этих же направлений  $\sigma_e$  изменяется от 160 до 220 МПа, а относительное остаточное удлинение после разрыва  $\delta$  от 31 до 84%. Модуль нормальной упругости  $E$  зависит от параметра решетки и находится по формуле

$$E = \frac{k}{a^m},$$

где  $k, m$  – некоторые постоянные.

Упругие свойства анизотропных тел характеризуются коэффициентом упругости, равным 3...21 в случае самого общего вида анизотропии. В связи с наличием анизотропии кристаллов систематизируют обозначения координатных плоскостей и направлений в кристалле. Для этого выбирают систему координат, оси которой совпадают с тремя ребрами элементарной ячейки и начало ее размещается в одном из углов решетки.

Осевые единицы длины принимают соответствующими длине ребер ячейки, т.е. единица длины по оси  $x$  будет равна  $a$ , по оси  $y$  –  $b$ , по оси  $z$  –  $c$ .

Положение любой плоскости в пространстве определяется тремя точками, в качестве которых берут точки пересечения плоскости с осями координат.

Пусть плоскость  $S$  пересекает оси координат в точках  $A, B, C$  (рисунок 1.11) и отсекает по осям отрезки  $m = OA/a$ ;  $n = OB/b$  и  $p = OC/c$ .

Для случая, изображенного на рис. 1.11,  $m = 4$ ,  $n = 3$ ,  $p = 2$ .

Отношение обратных значений осевых отрезков  $\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}$ , выра-

женное через отношение трех наименьших целых чисел  $h, k, l$ , называемых индексами Миллера, запишется в виде

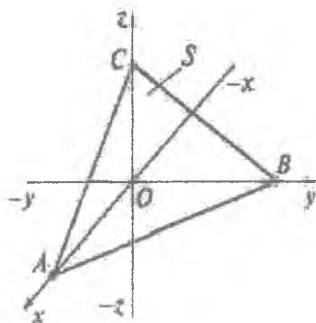


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение сечения координатного угла плоскостью ABC

$$h : k : l = \frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}.$$

Индексы Миллера заключаются в круглые скобки ( $hkl$ ) и знак отношения между ними не ставится. Для плоскости  $S$ :

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = \frac{1}{4} : \frac{1}{3} : \frac{1}{2} = \frac{3}{12} : \frac{4}{12} : \frac{6}{12} = 3 : 4 : 6,$$

т.е. индексы Миллера  $h = 3$ ,  $k = 4$ ,  $l = 6$ , или (346).

Читается это обозначение так: «три, четыре, шесть». Если плоскость параллельна какой-либо из осей, то индекс Миллера, соответствующий этой оси, равен нулю ( $0 = 1/\infty$ ). При отрицательном значении отрезка, отсекаемого плоскостью, соответствующий индекс Миллера имеет отрицательный знак. Этот знак ставится над индексом, например: ( $0\bar{1}0$ ). По известным индексам Миллера легко определить отрезки, отсекаемые плоскостью по осям координат.

Семейство эквивалентных плоскостей обозначается фигурными скобками. Например,  $\{100\}$  — это обозначение всего семейства граней куба: (100), (010), (001) и т.д. Индексы направлений в кристалле представляют собой набор наименьших чисел  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , отношение которых друг к другу равно отношению проекций вектора, параллельного заданному направлению на оси координат (значения проекций вектора на оси координат должны быть выражены в соответствующих масштабах  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ). Эти индексы заключаются в квадратные скобки:  $[n_1n_2n_3]$ . Семейство эквивалентных направлений обозначается следующим образом:  $\langle n_1n_2n_3 \rangle$ .

Кристаллы гексагональной системы описываются с помощью четырех осей координат:  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  и  $z$ . Оси  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  имеют одинаковый масштаб, лежат в одной плоскости и расходятся из начала координат под углом  $120^\circ$ ; ось  $z$  перпендикулярна им (рисунок 1.5, б). В гексагональной сингонии применяются индексы Миллера-Бравэ. Принцип нахождения этих индексов такой же, как и индексов Миллера:

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} : \frac{1}{g} = h : k : l : i.$$

В узлах кристаллической решетки располагаются частицы, составляющие твердое тело. В зависимости от физической природы сил, действующих между этими частицами, в кристаллическом теле возможны несколько типов межчастичных связей: ионная, ковалентная (гомеополярная), металлическая и молекулярная.

В узлах кристаллической решетки кристаллов с *ионной связью* находятся положительные и отрицательные ионы. Силы электростатического притяжения между разноименными ионами больше, чем силы отталкивания между одноименными ионами. Ионная (полярная, электровалентная, гетерополярная) связь типична для неорганических соединений (например, для NaCl,  $C_5Cl$ ).

В основе возникновения *ковалентной (гомеополярной) связи* лежит обменное взаимодействие между атомами посредством электронов, имеющее чисто квантовую природу. Под влиянием ковалентной связи атомы не только устанавливаются на определенных расстояниях друг относительно друга, но и образуют определенные пространственные конфигурации.

Ковалентная связь возникает между двумя атомами за счет образования общей пары валентных электронов, по одному из каждого атома (например, атомы в молекулах  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ). Такая связь бывает не только между атомами одного элемента, но и между атомами разных элементов (например, Si и C). Ковалентная химическая связь очень прочна, и кристаллы с этим типом связи отличаются большой прочностью, твердостью, высокой температурой плавления.

В узлах кристаллической решетки с *металлической связью* находятся ионы. При образовании металлической структуры составляющие ее атомы сближаются настолько, что происходит перекрытие взаимодействия валентных электронов. В результате этого валентные электроны получают возможность свободно перемешаться по всему объему металла и становятся общими («коллективизированными»). Электронный газ является общим для всего кристалла и создает «цементирующее» действие, связывая в прочную систему положительно заряженные ионы металла.

Наличие сил отталкивания между ионами металла и стягивания в результате действия «коллективизированных» электронов приводит к

тому, что ионы металла располагаются на некотором равновесном расстоянии друг от друга (соответствующем минимуму потенциальной энергии системы), образуя прочную металлическую связь.

При *молекулярной связи* в узлах кристаллической решетки находятся устойчивые молекулы, например  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Br_2$ ,  $CO_2$ , которые сохраняют свои индивидуальные особенности и удерживаются в узлах решетки ван-дер-ваальсовыми силами.

### 1.3 НЕСОВЕРШЕНСТВА (ДЕФЕКТЫ) СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллическая решетка является идеальной. На основе физики твердого тела теоретически найдены механические характеристики, которые должны быть у кристаллов строго идеальной структуры. Сопоставление этих характеристик с определяемыми значениями в эксперименте показывает значительное (в десятки и даже в сотни раз) превышение опытных значений теоретическими. Это расхождение объясняется тем, что в реальных кристаллах всегда имеются отклонения от идеального строения атомной решетки, называемые *несовершенствами*, или *дефектами*, строения кристаллов. Они существенно влияют на процессы деформации и разрушения твердых тел. Дефекты в кристаллах подразделяются на точечные (нульмерные), одно-, двух- и трехмерные (дырки).

*Точечные (нуль-мерные) дефекты* подразделяются на энергетические, электронные и атомные. *Энергетические дефекты* (фононы) – это искажения регулярности решетки кристалла, вызванные тепловыми колебаниями частиц.

К *атомным дефектам* относятся: вакансия – отсутствие атома или иона в узле кристаллической решетки (дефект Шоттки, рисунок 1.12, а); междоузельный атом (дефект Френкеля, рисунок 1.12, б), т.е. атом того же сорта, что и атомы, составляющие решетку, но находящийся между узлами решетки, примесный или чужеродный атом, который, как правило, содержится даже в самых чистых материалах.

К *одномерным (линейным) дефектам* кристаллического строения относятся дислокации (смещения). Если в кристаллической решетке (в процессе роста кристалла, при пластической деформации и др.) воз-

никла лишняя полуплоскость атомов, называемая также экстра-плоскостью  $l$  (рисунок 1.13), то край ее образует несовершенство (линейный дефект) решетки, которое называется *краевой дислокацией* – первый основной тип дислокации. Краевая дислокация может простирается в длину (перпендикулярно плоскости чертежа, на рисунке 1.13) на многие тысячи параметров решетки, быть прямой и выгибаться в ту или иную сторону. Эта линия называется линией, или осью дислокации. Вокруг линии дислокации возникает область упругого искажения решетки.

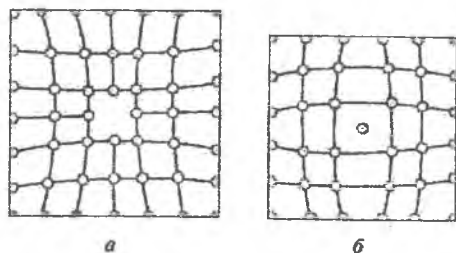


Рисунок 1.12 – Атомные дефекты кристаллической решетки:  
 $a$  – Шоттки;  $b$  – Френкеля

Расстояние от центра дефекта до того места решетки, где она не искажена, принимается равным ширине дислокации (оно равно нескольким межатомным расстояниям). Дислокацию характеризует вектор Бюргерса  $b$ , указывающий направление скольжения атомных плоскостей, в процессе которого возникает такой дефект. Строгое определение этого вектора можно сделать с помощью контура Бюргерса. В совершенной решетке кристалла (нижний контур на рисунке 1.13) такой контур окажется замкнутым прямоугольником, в случае краевой дислокации (верхний контур на рисунке 1.13) он будет иметь разрыв, величина и направление которого определяют вектор Бюргерса  $b$  данной дислокации.

Вектор Бюргерса находится следующим образом: вдоль произвольно выбранного положительного направления оси дислокации строится контур Бюргерса в направлении, противоположном движению часовой стрелки. Вектор Бюргерса равен отрезку, на который не замкнут контур, т.е. это вектор, замыкающий контур Бюргерса и проведенный из

конечной точки контура к его началу. При изменении положительного направления оси дислокации на обратное знак вектора Бюргерса меняется на обратный. Вектор Бюргерса краевой дислокации параллелен направлению скольжения и соответствует вектору скольжения, который равен межатомному расстоянию в направлении скольжения. Линия дислокации перпендикулярна вектору Бюргерса. Краевая дислокация обозначается символом « $\perp$ » или « $\top$ ». Горизонтальная риска указывает на плоскость скольжения, а вертикальная риска указывает, с какой стороны этой плоскости находится экстраплоскость.

Вторым основным типом дислокаций является *винтовая дислокация*, или *дисклинация* (рисунок 1.14). Она возникает при сдвиге частей кристалла по обе стороны неполного разреза, сделанного в совершенном кристалле, друг относительно друга на одно межатомное расстояние в направлении, параллельном краю разреза. В отличие от краевой дислокации у дисклинации отсутствует экстраплоскость, а вектор Бюргерса коллинеарен линии дислокации. Дислокации в кристаллах редко бывают чисто краевыми или чисто винтовыми. Криволинейные дислокации имеют, как правило, смешанный характер. Дислокационная линия не может оборваться внутри кристалла, она выходит на свободную поверхность или замыкается на себя, образуя петлю.

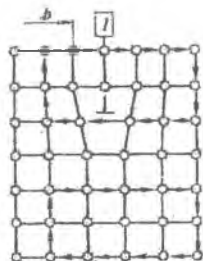


Рисунок 1.13 – Краевая дислокация

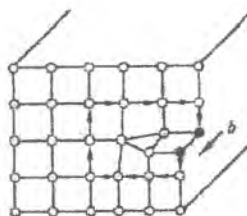


Рисунок 1.14 – Винтовая дислокация – дисклинация

Дисклинации, как и краевые дислокации, могут быть двух знаков, которые определяются направлением вектора Бюргерса при заданной системе координат. Длина вектора Бюргерса дисклинации (см. рисунок 1.14), определяемая по контуру Бюргерса, имеет такое же значение, как

и длина такого же вектора для аналогично ориентированной краевой дислокации, но перпендикулярного к нему. Между дисклинациями разных знаков существует сила притяжения, а между дисклинациями одного знака — сила отталкивания.

Дисклинацию можно определить как линию, разделяющую две плоскости с разными скачками поворота (рисунок 1.15). Дисклинация обозначается символом « $\nabla$ ».

Аппарат теории дисклинации используют для описания состояния решетки вблизи границ зерен или блоков, так как в континуальном приближении существование в кристалле ограниченных, внутренних поверхностей раздела эквивалентно присутствию там несовершенных дисклинаций. Дисклинации (точнее, дисклинационные петли) существенны с точки зрения молекулярного строения и механического поведения полимеров. Дисклинации являются важным элементом биологических структур в мембранной биологии. Наблюдались дисклинационные структуры и в мышцах насекомых. Процессы сокращения мышц существенно связаны с движением дисклинаций. Идея дисклинаций применяется для анализа самых разнообразных явлений в широком классе физических и биологических объектов.

Напряжение сдвига, необходимое для движения дислокации, впервые определили Пайерлс и Набарро. Напряжение сдвига  $\tau$ , действующее в плоскости скольжения (рисунок 1.16), принимают в виде периодической функции относительного смещения соседних плоскостей. Для передвижения линии краевой дислокации из одного равновесного состояния в ближайшее другое необходимо приложить напряжение  $\tau_0$ , которое определяется по формулам:

$$\tau_0 = 2G(1 - \nu)^{-1} \exp(-2\pi r_0 \lambda b^{-1}),$$

$$\lambda = (3 - 2\nu) / [(4(1 - \nu))],$$

где  $G$  — модуль сдвига;  $\nu$  — коэффициент Пуассона;  $r_0$  — межплоскостное расстояние между скользящими атомными плоскостями;  $b$  — межплоскостное расстояние в направлении скольжения.

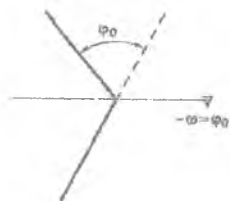


Рисунок 1.15 – Дисклинация  
и ее обозначение

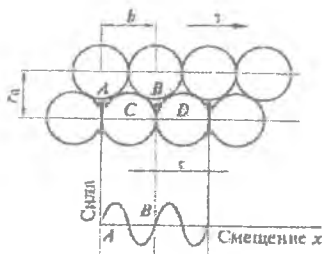


Рисунок 1.16 – Модель  
идеального кристалла

Прочность и пластичность определяются дефектной структурой вещества. Например, предел текучести для кристалла, выращенного с соблюдением обычных мер предосторожности, может составлять около 1,0 МПа, в то время как так называемые усы, являющиеся практически идеальными кристаллами, имеют предел текучести, близкий к 0,1E (~104 МПа). Такое значение типично для сильно наклепанных металлов. Проволока из молибден-ренийевого сплава, испытывавшая при температуре 293 К на удлинение волочением около  $6 \cdot 10^6\%$ , разрушается при напряжении до 9500 МПа. Это объяснимо с позиций теории дефектов. Уникальные механические показатели аморфных металлов также связаны с особенностями неправильного (дефектного) расположения атомов в них.

Дефекты кристаллической решетки вследствие подвижности атомов перемещаются. Атомы кроме колебательного движения около теоретического узла решетки совершают и другие движения вследствие постоянного обмена энергией между собой, что сопровождается пиковым скоплением кинетической энергии в каком-то из них. Может оказаться, что этой энергии достаточно для преодоления сил, удерживающих атом в его регулярном положении в решетке. Так, атом может попасть в промежуток между узлами (дислоцированный атом). Может произойти обмен местами двух атомов. Вакансия может быть занята соседним атомом. Таким образом, она перемещается. При комнатной температуре вакансия может сохранять свое положение в течение суток, а при повышенной температуре – десятитысячные доли секунды. Большой подвижностью отличаются дислокации и дисклинации.

При повышении температуры не только увеличивается скорость перемещения дефектов, но и создаются условия для их возникновения. Так, в  $1 \text{ см}^3$  алюминия при температуре  $300^\circ\text{C}$  содержится  $6 \cdot 10^3$  вакансий. Вакансии могут возникать за счет испарения атомов с поверхности. При температуре, близкой к температуре плавления, вакансии составляют примерно 1% от числа узлов. Вследствие неизбежного присутствия в металле примесей происходит растворение их в основном металле – диффузия. Атомы примеси либо занимают вакантные места в решетке, либо замещают атомы основного металла в узле (растворы замещения), либо внедряются в промежутки между узлами (растворы внедрения). Даже маленький процент примеси приводит к огромному количеству мест возмущения в решетке. Например, при содержании 0,3% Si в Al количество атомов кремния (а следовательно, и количество мест нарушения решетки) в  $1 \text{ см}^3$  алюминия составляет  $2 \cdot 10^{17}$ .

К *двухмерным дефектам* относятся мозаичная структура кристалла, которая заключается в наличии границ между слегка наклоненными друг к другу частями (блоками) одного кристалла; границы между зернами – нарушение правильного кристаллического строения зерна вблизи его границы (в поликристаллическом теле); дефект взаимного расположения соседних слоев атомов в кристалле.

Например, в чистых металлах основным элементом наноструктуры выступают неравновесные границы зерен. Неравновесные границы зерен в наноструктурных материалах вследствие наличия в их структуре внесенных дефектов с предельно высокой плотностью обладают избыточной энергией и дальнедействующими упругими напряжениями. В результате действия этих напряжений вблизи границ зерен возникают значительные искажения и дилатации кристаллической решетки, которые экспериментально обнаруживаются методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Атомные смещения в приграничных областях изменяют динамику колебаний решетки и вследствие этого приводят к изменению таких фундаментальных свойств, как упругие модули.

В неравновесных границах зерен наноструктурных металлов существуют несколько типов внесенных дефектов: сидячие зернограничные дислокации с векторами Бюргерса, нормальными к плоскости границы; скользящие или тангенциальные зернограничные дислокации с векторами Бюргерса, касательными плоскости границы, а также стыковые дисклинации в тройных стыках. Структурная модель наноструктурного материала с размером зерен около 100 нм представлена на рисунке 1.17, а. В этом случае разделяют упругоискаженные зоны: области решетки вблизи границ зерен шириной в несколько нанометров и центральные части зерен с совершенной кристаллической решеткой. Искаженные приграничные зоны характеризуются также изменениями параметров решетки, что следует из данных высокоразрешающей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии.

Такие наноструктуры типичны для чистых металлов, подвергнутых интенсивной деформации кручением или равноканальному угловому прессованию (РУП), когда размер зерен составляет 100...200 нм. Если размер зерен уменьшается до 10...20 нм, то дисторсии и дилатации кристаллической решетки охватывают все зерно (рисунок 1.17, б). Решетка теряет строгую периодичность, а наноструктурные материалы приобретают псевдоаморфную структуру. Это экспериментально подтверждено рентгеноструктурными и электронно-микроскопическими исследованиями наноструктурных металлов, полученных интенсивной пластической деформацией (ИПД-консолидацией) порошков после шарового размола и имеющих чрезвычайно малый размер зерен (меньше 15...20 нм).

Мозаичная структура кристалла возникает в процессе его роста. Вследствие того, что рост кристалла происходит одновременно во многих местах, неизбежна несогласованность (поворот относительно друг друга на 10...15°) смыкающихся частей (блоков) кристалла, возникающая из-за накопления погрешностей решетки внутри каждого блока. Линейный размер блока составляет порядка  $10^{-5}$  см; в  $1 \text{ см}^3$  находится порядка  $10^{12}$  блоков.

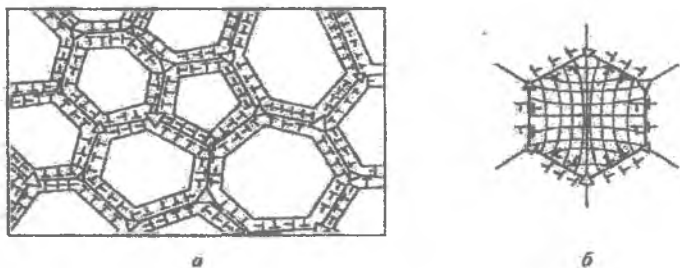


Рисунок 1.17 – Структурная модель наноструктурного материала:  
*а* – со средним размером зерен около 100 нм (треугольники разного размера и ориентации обозначают дискликации различной мощности и знака), где вблизи неравновесных границ формируются упруго-искаженные области; *б* – зернограничных дефектов и искажений кристаллической решетки в наноструктурном материале с размером зерен 10...20 мкм

Дефекты в кристаллической решетке могут быть связаны и с дендритной (ветвящейся) формой роста кристаллов, в результате которой смыкание и пересечение ветвей могут происходить таким образом, что стройность решетки оказывается нарушенной.

Атомы вблизи поверхностей раздела находятся в иных условиях, чем внутри кристалла, вследствие этого нарушается регулярность строения кристалла в окрестности поверхности раздела. У границ блоков это нарушение углубляется внутрь на 5...6 атомных размеров; у границ зерен, где возможно скопление примесей, толщина слоя нарушения структуры доходит до нескольких тысяч атомных размеров.

Количество всевозможных дефектов в кристаллическом строении металла огромно. Так, в 1 см<sup>3</sup> алюминия при температуре 300 °С с содержанием 0,3% Si имеется  $6 \cdot 10^{13}$  вакансий,  $2 \cdot 10^{17}$  атомов примесей, поверхности раздела по границам  $10^{12}$  блоков и  $10^3$  зерен и ряд других дефектов (дислокации, дефекты, связанные с дендритной структурой). Таким значительным отличием теоретического строения металла от реального объясняется сильное отличие ожидаемых на основании теории свойств металла от свойств, обнаруживаемых опытным путем.

## 1.4 ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Деформации в монокристалле возникают под влиянием внешних воздействий. Изменяется расстояние между атомами. Силы межатомного взаимодействия препятствуют перемещениям атомов. При малых смещениях атомов устранение внешних воздействий приводит к восстановлению первоначального состояния монокристалла. Исчезающие деформации называются упругими. Если значения внешних воздействий растет, то возникают пластические (остаточные) деформации и разрушение. Пластические деформации происходят посредством либо скольжения одного слоя атомов по другому, либо двойникования. При двойниковании все слои, расположенные по одну сторону от некоторой плоскости кристалла, переместятся каждый относительно соседнего, а ниже этой плоскости никаких перемещений не будет (рисунок 1.18).

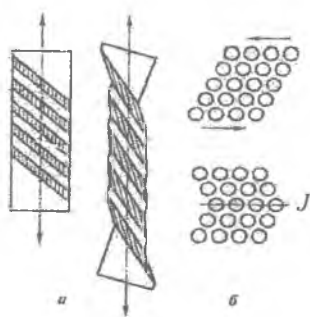


Рисунок 1.18 – Пластическая деформация, происходящая посредством двойникования: *a* – характер деформации образца; *б* – дискретная картина; *J* – плоскость двойникования

Критерий возникновения скольжения записывается в виде  $\tau = \tau_c$ , где  $\tau$  – напряжение, возникающее в монокристалле;  $\tau_c$  – касательное напряжение, при котором происходит скольжение.

Напряжение, возникающее в монокристалле, определяют по формуле

$$\tau = \frac{P}{F} \cos \gamma \cdot \cos \lambda,$$

где  $P$  – сила, растягивающая монокристалл;  $F$  – площадь поперечного сечения образца;  $\gamma$  – угол между нормалью к плоскости скольжения и осью образца;  $\lambda$  – угол между направлением скольжения и осью образца.

Максимальное сопротивление сдвигу

$$\tau = \frac{Ga}{2\pi b},$$

где  $G$  – модуль сдвига;  $a, b$  – параметры решетки;

при  $a = b$

$$\tau_c = \frac{Ga}{2\pi b} = \frac{G}{6}.$$

Некоторые уточнения теоретических положений позволили снизить максимальное значение предельного напряжения:  $\tau_c = G/30$ . Для железа теоретические значения  $\tau_c \in (2,3; 11)$  ГПа, а экспериментальное значение равно 0,029 ГПа.

Существенная разница в значениях предельных напряжений объясняется тем, что при определении теоретических значений не учитываются дефекты кристаллической решетки. Разрушение монокристалла происходит либо путем среза, либо путем отрыва. Разрушение от среза происходит при скольжении или двойниковании и вызывается касательными напряжениями. При этом происходят пластические деформации. Разрушение от отрыва происходит при малых остаточных деформациях. Разрушение носит хрупкий характер.

## 1.5 ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ (МЕТАЛЛЫ)

До настоящего времени не существует теории поликристаллического металла, объясняющей все важнейшие факты. Теории, которые принимают во внимание дискретную природу материала, достаточно сложны и поэтому часто учитывают чисто внешние проявления свойств и зависимостей между напряжениями, деформациями и другими свойствами, которые проявляются в макроскопическом опыте. Такой подход называется феноменологическим. Имеются континуаль-

ные теории, в основе которых лежат объекты дискретной природы. К ним относится континуальная теория дислокаций.

Деформации монокристалла и поликристаллического металла в упругой зоне отличаются тем, что монокристалл анизотропен, а поликристалл квазиизотропен. Внешнее различие в поведении монокристалла и поликристаллического металла в области упругих деформаций меньше, чем в области пластических деформаций.

Свойства поликристаллического металла зависят от его структуры, свойств зерен и соединения их между собой. Основная пластическая деформация поликристаллического металла происходит за счет пластической деформации зерен. Для наноструктурных материалов важно учитывать смещения по границам зерен. Преодоление связей на границах зерен приводит к хрупкому разрушению. Ориентация плоскостей, в которых зерно имеет предпочтительную возможность скольжения по отношению к направлению внешней нагрузки, в разных зернах различна, поэтому они не все сразу пластически деформируются. Наибольшее число зерен одновременно вступает в пластическую деформацию посредством скольжения в поликристаллическом металле, зерна которого имеют кубическую гранецентрированную решетку. Число плоскостей и направлений скольжения в кристаллах с такой решеткой велико. С ростом напряжений в пластическую деформацию вступают все новые зерна с менее благоприятной для нее ориентацией. Пластическая деформация поликристалла возможна в случае перехода скольжения из одного зерна в другое.

Дислокации в зернах могут возникать при образовании на границе дефекта типа микротрещины, который приводит к концентрации напряжений, способной зародить новую дислокацию в соседнем зерне. Чем больше разориентация кристаллитов, тем труднее переход дислокаций из одного из них в другой. Упрочнение, происходящее в поликристалле за счет границ между зернами и разориентировки при малых пластических деформациях, значительно выше, чем у монокристалла. При больших пластических деформациях разница в упрочнении моно- и поликристалла уменьшается.

**Роль дефектов.** Пластическая деформация переходит из одного зерна в другое, и ею захватывается некоторая область поликристаллического металла. Поверхности раздела (границы между блоками мозаичной структуры, границы между зёрнами) упрочняют металлы, препятствуя продвижению дислокаций. Этим объясняется большая прочность мелкозернистого поликристаллического металла, чем крупнозернистого. Поверхность раздела задерживает дислокации, однако, будучи одного знака, они не могут подойти друг к другу сколь угодно близко и располагаются в плоскости скольжения у границы зерна на некоторых расстояниях друг от друга, увеличивающихся при удалении от границы зерна. Такое скопление называется *горизонтальной группировкой дислокаций*.

Это явление обнаруживается на микрошлифах (рисунок 1.19), на которых в местах выхода дислокаций на следы плоскостей скольжения имеются пятна травления. Атомы примесей, которые находятся в растворенном состоянии в основном металле в виде включений тормозят перемещение дислокаций. Дислокация, перемещаясь, захватывает собой атомы примесей, образуя вокруг себя «облака» примесей, которые тормозят движение дислокации, приводят к упрочнению материала. Если при этом дислокация вырывается из таких облаков, то происходит резкое понижение сопротивления пластической деформации.



Рисунок 1.19 – Микроструктура сплава (65% Cu и 35% Zn)  
(образец растянут при напряжении 1 МПа)

**Типы разрушения поликристаллического металла.** В растягиваемом образце поликристаллический металл разрушается либо от отрыва (хрупкое разрушение), либо от среза, завершающего пластическую деформацию. Разрушение от среза поликристаллического металла складывается из срезов отдельных зерен подобно тому, как пластическая деформация поликристаллического металла является следствием пластической деформации зерен. Разрушение от отрыва происходит по границам зерен.

В реальных условиях чаще реализуются одновременно обе схемы разрушения. Это наблюдается при сложном напряженном состоянии, возникающем, например, в образцах с надрезами. Чтобы получить разрушение от отрыва, создают специальные условия: низкие температуры, динамические воздействия. Разрыв образца при его нагружении происходит по плоскости, перпендикулярной его оси, но при большом увеличении обнаруживается характер разрушения, показанный на рисунке 1.20. Вблизи надреза в образце касательные напряжения намного превосходят их значения в других зонах образца, поэтому срезы происходят в ослабленном сечении.

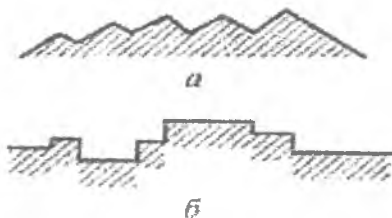


Рисунок 1.20 – Увеличенные продольные сечения образца вблизи плоскости отрыва, перпендикулярной оси образца:  
*а, б* – профили поверхности отрыва

Теории разрушения и развития пластической деформации в поликристаллическом материале основываются на континуальных понятиях. Они не отражают сложной структуры поликристаллических материалов и сложных процессов, происходящих в них. Такие теории называются механическими теориями предельного состояния – тео-

риями прочности. Различают два вида предельных состояний. Если в материале до разрушения возникают заметные пластические деформации, то их появление считают предельным состоянием материала. Если разрушение наступает без предшествующих заметных пластических деформаций, то предельным состоянием материала считают разрушение.

**Собственные напряжения.** Состояние материала зависит не только от напряжений, возникающих от действия внешней нагрузки, но и от самоуравновешенных внутренних напряжений, существующих в ненагруженном теле. Эти напряжения называются собственными, или начальными, а иногда — остаточными. Начальные напряжения влияют на деформацию поликристаллических тел. Они возникают в процессе изготовления элемента или конструкции (при остывании отливки; в процессе проката изделия и остывания его после проката; в процессе соединения частей конструкции при помощи сварки и т.д.). Кроме того, они появляются во время эксплуатации конструкции (например, в результате изгиба изделия с доведением напряжений до значения, превышающего предел текучести, и последующей разгрузки).

В поликристаллическом металле зерна расположены хаотически. При действии растягивающей нагрузки на образец в некоторых из них, при заданном направлении внешних сил, происходят пластические деформации. В других зернах эти деформации могут отсутствовать, поэтому в них возникают большие напряжения. Диаграмма напряжений образца не совпадает с диаграммами отдельных кристаллитов.

Кристаллиты связаны между собой и не могут деформироваться независимо, образуя статически неопределимые системы. При разгрузке в них возникают остаточные напряжения  $\sigma_{ост1}$  и  $\sigma_{ост2}$ . Собственные напряжения классифицируются по размеру объема, в пределах которого они самоуравновешиваются. Различают собственные напряжения I, II и III родов.

На рисунке 1.21 линия  $OABC$  — диаграмма напряжений для образца, линия  $Oa_1b_1c_1$  ( $Oa_2b_2c_2$ ) — диаграмма напряжений для кристаллита, в котором пластические деформации начались раньше (позднее).

*Напряжения I рода* самоуравновешиваются в пределах всего тела (например, монтажные напряжения). В случае удаления части изделия (просверливание отверстия) напряжения I рода приводят к изменению формы изделия — отверстие может перестать быть круглым.

*Напряжения II рода* уравниваются в пределах отдельных зерен металла или их частей (блоки мозаичной структуры) и возникают, в частности, в процессе образования соответствующих структурных единиц и стеснения их деформаций.

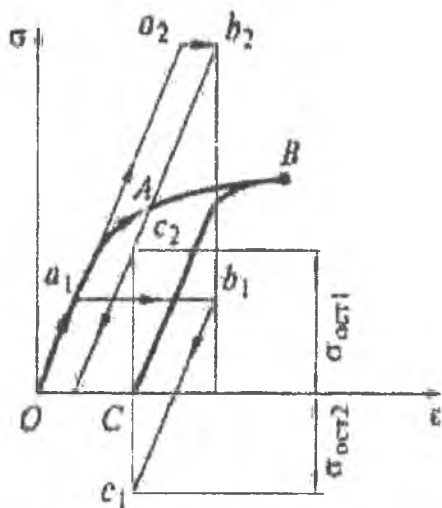


Рисунок 1.21 – Диаграмма нагружения и разгрузки поликристаллического материала

*Напряжения III рода* уравниваются в еще меньших объемах (группа атомов) и связаны с дефектами атомной решетки в окрестности дислокаций, дисклинаций и другими дефектами. Напряжения I, II и III родов исследуются рентгеновским методом. Собственные напряжения II и III родов не оказывают заметного влияния на деформацию изделия, но они влияют на ряд механических и физических свойств материала. Эти напряжения вызывают упрочнение металла, если возникают при пластической деформации. С остаточными напряжениями связан так

называемый эффект Баушингера. Если образец был нагружен при растяжении в области пластических деформаций, то его сопротивляемость пластической деформации при сжатии понижается. Это явление называется эффектом Баушингера. Упрощенная диаграмма, иллюстрирующая эффект Баушингера, представлена на рисунке 1.22.

Криволинейный участок диаграммы выше предела пропорциональности аппроксимирован прямой  $AC$  (участок линейного упрочнения). Эффект Баушингера заключается в том, что абсолютное значение напряжения, соответствующего точке  $A_1$  оказывается меньше, чем значение напряжения, соответствующего точке  $A$  ( $|\sigma_{T1}| < \sigma_T$ ).

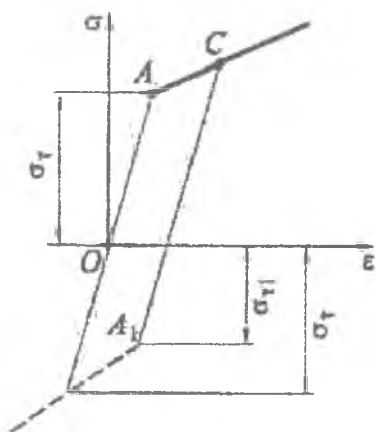


Рисунок 1.22 – Упрощенная диаграмма, иллюстрирующая эффект Баушингера

Это связано с тем, что после нагружения тела до возникновения в некоторых кристаллитах пластических деформаций (стесняемых соседними кристаллитами) и разгрузки остаточные напряжения возникают в системе связанных между собой кристаллитов, как в статически неопределимой системе. Затем при приложении к телу нагрузки противоположного знака возникшие уже в теле начальные напряжения уменьшают сопротивление пластическим деформациям.

## 1.6 СПЛАВЫ И ИХ СВОЙСТВА. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Чистые металлы редко применяются для изготовления изделий, но широко используются при производстве микроэлектронной аппаратуры, биомедицинской техники. Многие металлы обладают способностью к взаимному растворению и образованию соединений различного типа, что позволяет получать большое число сплавов. В жидком состоянии все элементы сплавов полностью растворимы друг в друге. При кристаллизации сплавов могут образовываться механические смеси, твердые растворы и химические соединения.

Сплавы представляют собой сложные материалы, которые получают из более простых материалов. Существуют сплавы однородные, состоящие из одной фазы (фаза – физически однородное тело – твердый взаимный раствор или химическое соединение компонентов), и неоднородные, представляющие собой смеси, которые состоят из двух или большего количества твердых фаз.

Сплав в виде *механической смеси* возникает в случае, если металлы полностью взаимно нерастворимы в твердом состоянии и не образуют химических соединений. Затвердевший сплав состоит из механической смеси зерен каждого компонента. Каждый компонент кристаллизуется самостоятельно. Такие механические смеси образуют свинец и сурьма, кадмий и висмут. Свойства смеси могут быть средними в зависимости от свойств компонентов.

*Твердый раствор* образуют элементы, которые взаимно растворимы в жидком и твердом состояниях. Твердый раствор – это однородное кристаллическое тело, в котором в решетку основного металла – растворителя – входят атомы растворенного вещества. Твердый раствор имеет одну кристаллическую решетку, а атомы растворенного вещества размещаются в узлах общей решетки или между ними. Твердый раствор образуют системы никель—хром, никель—медь.

*Химические соединения* образуют металлические решетки, которые отличаются от решеток составляющих компонентов, что приводит к изменению всех свойств таких соединений.

**Влияние химического состава на механические характеристики сплавов.** Если сплав является твердым раствором, то упрочнение происходит за счет искажения решетки вблизи мест расположения атомов растворимого вещества (легирующей добавки); это относится как к растворам внедрения, так и к растворам замещения, если размеры атома легирующего элемента сильно отличаются от размеров атомов основного металла.

Если сплав является механической смесью различных фаз, то включения легирующего элемента с поверхностью раздела препятствуют движению дислокаций и повышают его прочность. Комбинация обеих форм упрочнения возникает в сплавах, представляющих собой механическую смесь фаз в виде растворов с ограниченным растворением. Прочность сплава после легирования увеличивается на 10...30 %. Свойства сплавов в виде механических смесей линейно зависят от процентного содержания каждой из фаз в смеси. Свойства сплавов в виде растворов нелинейно зависят от процентного содержания растворимого элемента.

На рисунке 1.23 приведены диаграммы растяжения  $P-\Delta l$  для образцов, изготовленных из сталей с различным процентным содержанием углерода в стали.

**Влияние термической обработки на механические свойства материалов.** Термическая обработка широко применяется для придания материалам необходимых качеств. Термическая обработка особенно эффективна, если растворимость одного из его компонентов в другом меняется с изменением температуры и если хотя бы один из компонентов имеет аллотропические модификации. *Аллотропия* — существование одного и того же химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ — аллотропических модификаций (например, углерод существует в виде угля, графита, алмаза).

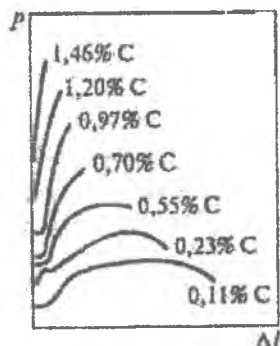


Рисунок 1.23 – Виды диаграмм растяжения  $P-\Delta l$  в зависимости от процентного содержания углерода (C) в стали

При наличии хотя бы одной из этих особенностей возникает возможность закалки. При закалке сплав нагревают и затем быстро охлаждают, фиксируя то состояние сплава, которое он имел при высокой температуре, или одно из состояний, соответствующих какой-то промежуточной температуре. Сплав, получающийся в результате закалки, имеет неустойчивое состояние. Для придания ему большей устойчивости выполняется отпуск. В процессе отпуска часть легирующей добавки выделяется из пересыщенного раствора в виде включений с поверхностью раздела; такая комбинация повышает прочность в большей мере, чем одна пересыщенность раствора.

При втором типе закалки фиксируется состояние, соответствующее промежуточной температуре между температурой закалки и комнатной температурой. Например, железо имеет аллотропическое превращение при температуре  $910\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; в процессе нагревания  $\text{Fe}_{\alpha}$ , имеющее кубическую объемно-центрированную решетку, переходит в  $\text{Fe}_{\gamma}$ , имеющее кубическую гранецентрированную решетку. Одновременно происходит уменьшение плотности на 3% и увеличение в десятки раз растворимости углерода.

Резкая закалка эвтектоидной стали, содержащей 0,8 % углерода, позволяет зафиксировать  $\text{Fe}_{\gamma}$  и растворенный в нем углерод в очень неустойчивой при комнатной температуре структуре, которая называется аустенитом. Аустенит практически всегда переходит в другую структуру, немного более равновесную, — мартенсит. Мартенсит обладает очень высокими прочностью и твердостью ( $\text{HB} = 6 \dots 7 \text{ ГПа}$ ) и низкими пластичностью ( $\delta = 2\%$ ) и ударной вязкостью ( $0,1 \text{ Н}\cdot\text{м}/\text{м}^2$ ); имеет строение  $\text{Fe}_{\alpha}$ , но сильно искаженное атомами углерода, внедренными в решетку. Закалка стали снижает модуль упругости примерно на 10%.

В процессе закалки на мартенсит происходит резкое нарушение регулярности атомной решетки, в пределах одного зерна образуется ряд тонких пластин (мартенситная структура), каждая из которых имеет мозаичное строение. В связи с этим резко увеличивается суммарная удельная поверхность раздела, что приводит к резкому увеличению прочности. Наряду с этим упрочняющее (в пределах каждого блока) влияние оказывают внедренные атомы углерода в перенасыщенном

растворе. Материал становится хрупким, и для улучшения свойств материала применяют отпуск. При этом уменьшается прочность, но повышаются пластичность и ударная вязкость. Термическая обработка – отжиг, состоящая в нагреве до температуры закалки и медленном охлаждении, позволяет полностью снять закалку.

**Влияние деформации в холодном состоянии на механические свойства металлов (наклеп). Отдых (возврат) металлов. Рекристаллизация.** Если металл в холодном состоянии подвергнуть предварительной деформации (нагартовке, накатке роликами, волочению, обработке дробью и т.д.), то его структура изменяется, увеличивается число дефектов – происходит скопление дислокаций вблизи таких препятствий, как поверхности раздела. Сильно искажается решетка, повышается предел текучести и снижается пластичность. Этот процесс механической холодной деформации называется наклепом. Наклепом называют и состояние металла после его холодной механической обработки.

Диаграммы напряжений различных образцов, изготовленных из одного и того же металла, подвергнутых до испытания предварительному наклепу, представлены на рисунке 1.24. Чем больше степень наклепа, тем выше расположена кривая.

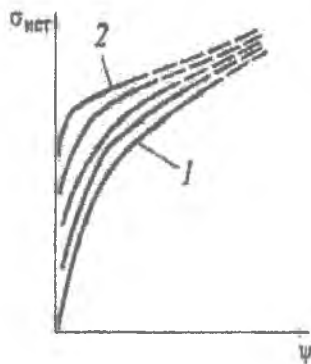


Рисунок 1.24 – Диаграммы напряжений различных образцов, изготовленных из одного и того же металла:

1 – диаграмма образца наклепанного металла; 2 – диаграмма образца с наибольшим наклепом (в рассматриваемой серии)

При механической обработке в холодном состоянии происходят дробление и вытягивание зерен, образуются так называемые фрагменты, увеличивается общая поверхность границ, уменьшаются блоки внутри фрагментов. Под действием деформации распадаются и твердые растворы в сложных сплавах. Продукты этого распада также приводят к упрочнению. Возникающие дефекты тормозят движение дислокаций, уменьшается пластичность поликристаллического тела. Происходит постепенное накопление таких дефектов, которые приводят к разрушению.

При упругой деформации всего образца в целом в отдельных зернах могут возникнуть разрушения. Вакансии, сливаясь, могут образовывать микроскопические трещины; при смещении зерен могут образовываться трещины между зернами.

В процессе пластической деформации при растяжении происходит разрыхление металла, которое заканчивается разрушением. При трехосном сжатии, наоборот, происходит усиление связей между зернами, микротрещины смыкаются. При холодной деформации металла происходит преимущественная ориентация зерен (текстура). Возникает технологическая анизотропия.

Изменения в металле при наклепе связаны с накоплением внутри металла части энергии, затраченной при механическом воздействии на металл. Другая часть этой энергии – тепловая энергия – рассеивается в окружающей среде. Наклеп используется в технике для повышения прочности изделий.

Наклепанное состояние металла неустойчиво – в нем самопроизвольно происходит снятие искажений структуры, вызванных наклепом.

Этот обратный процесс называется *отдыхом*, или возвратом, металла. При комнатной температуре отдых происходит очень медленно; он значительно ускоряется при нагреве (для углеродистой стали — до температуры 200...400°C). Поэтому часто отдыхом называют снятие искажений в наклепанном металле при нагреве до определенной для каждого металла температуры и выдержке при ней. В этом случае отдых можно рассматривать как разновидность термической обработки.

При отдыхе не происходит заметного изменения структуры металла, но свойства металла приближаются к тем, которые были до деформации.

Снятие искажений в металле при отдыхе происходит за счет пластических сдвигов внутри кристаллитов, а также за счет диффузии и сопровождается небольшим выделением теплоты, в которую переходит энергия, освобождаемая при снятии искажения. С течением времени интенсивность протекания отдыха при неизменной температуре падает. Эта интенсивность тем больше, чем выше температура отдыха. Полного устранения искажений в структуре, внесенных в металл наклепом, при отдыхе не происходит.

Для полного снятия наклепа необходим нагрев до более высокой, чем при отдыхе, температуры. В этом случае в металле происходит процесс рекристаллизации, заключающийся в восстановлении исходных свойств наклепанного металла. При рекристаллизации зерна металла перестраиваются: укрупняются, становятся равновесными, т.е. размеры зерен во всех трех измерениях оказываются одного порядка (рисунок 1.25). Происходит уменьшение суммарной поверхности границ между зернами, и металл становится менее прочным и твердым, но более пластичным.

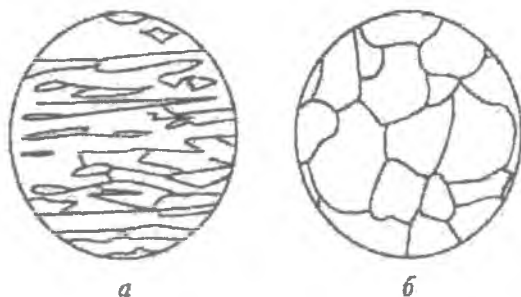


Рисунок 1.25 – Микроструктура ( $\times 100$ ) технического железа ( $C = 0,05\%$ ):  
*а* – в состоянии наклепа; *б* – после рекристаллизации

**Влияние физико-химических взаимодействий с окружающей средой. Коррозия и механические свойства.** Растяжение образца за пределом упругих деформаций увеличивает скорость коррозии. Если

напряжения в металле ниже определенного уровня, то разрушение не наступает даже при значительной продолжительности испытаний в коррозионной среде. При превышении этого уровня напряжений отрезок времени от нагружения до разрушения уменьшается. Это явление называется внутрикристаллическим и межкуристаллическим коррозионным растрескиванием.

В условиях определенных напряженных состояний (возникающих, например, при растяжении с кручением) и наличия коррозионно-активной среды происходит охрупчивание материала. В напряженном наклепанном металле часто возникает наиболее опасная межкуристаллическая коррозия. Особенно опасно сочетание периодических переменных нагрузок и условий, способствующих коррозии. При таком сочетании разрушение превышает сумму разрушений, возникающих при самостоятельном действии каждого из двух указанных факторов.

К коррозии наиболее чувствительны такие механические свойства, как сопротивление разрушению  $\sigma_k$  и относительное поперечное сужение  $\psi$ . Например, у отожженной стали с 0,13 % С после травления в течение 10 ч в 2,5%-м растворе  $H_2SO_4$ , значение  $\sigma_k$  уменьшается с 930 до 520 МПа, а  $\psi$  — с 73 до 28 %. Сопротивление металлов и сплавов атмосферному воздействию и воздействию воды (речной и морской) часто обеспечивается образованием поверхностной защитной пленки. Например, в нержавеющей стали такая пленка образуется при наличии в стали легирующих добавок Cr, Al, Ni, Si.

Чтобы пленка сохранялась, в металле не должно быть фазовых превращений, которые могут вследствие изменения объема разрушить защитную пленку; металл должен обладать однородностью строения, чтобы не возникло вызывающих коррозию начальных потенциалов между различными структурными составляющими.

**Эффект Ребиндера (адсорбционный эффект понижения прочности).** Эффект Ребиндера заключается в облегчении деформации и разрушения твердых тел в среде, содержащей вещества, которые обладают физико-химическим средством с данным телом. При внешнем адсорбционном эффекте благодаря адсорбированию слоя поверхност-

но-активных веществ понижается поверхностная энергия твердого тела, что приводит к облегчению выхода дислокаций.

Внутренний адсорбционный эффект вызывается адсорбцией поверхностно-активных веществ на внутренних поверхностях раздела зародышевых микротрещин разрушения, возникающих в процессе деформации. Вследствие обратимой адсорбции материалом поверхностно-активных веществ из окружающей среды облегчаются упругая, особенно пластическая деформация и разрушение материала. При растяжении монокристалла металла образуются микрощели с радиусом кривизны в вершине порядка нескольких ангстремов. Если при этом деформируемый образец помещен в жидкость с поверхностно-активными веществами, то происходит проникновение адсорбционных слоев молекул из жидкости в микрощели. В упругой области микрощели при разгрузке смыкаются.

На рисунке 1.26 представлены диаграммы напряжений монокристаллов олова при различных концентрациях олеиновой кислоты в вазелиновом масле. Малая добавка олеиновой кислоты к вазелиновому маслу снижает все механические характеристики. В чистом вазелине свойства олова такие же, как и в воздушной среде.

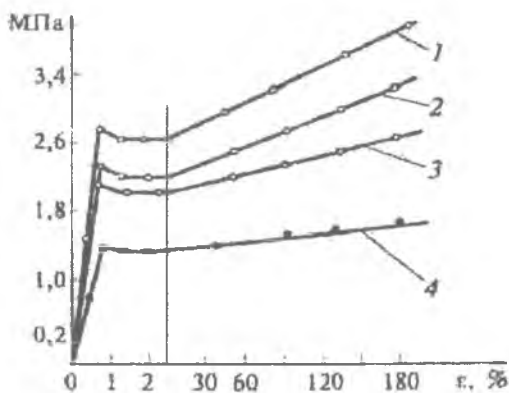


Рисунок 1.26 — Диаграммы напряжений монокристаллов олова при различных концентрациях олеиновой кислоты в вазелиновом масле: 1 — вазелиновое масло; 2 — 0.1 % олеиновой кислоты; 3 — 1% олеиновой кислоты; 4 — 0.2 % олеиновой кислоты

Эффект Ребиндера существенно зависит от продолжительности контакта материала с внешней адсорбционно-активной средой, так как вещество окружающей среды проникает в микрощели постепенно. Спустя некоторый отрезок времени происходит полное проникновение поверхностно-активного вещества внутрь образца — образец как бы набухает. Вследствие разъединения частей металла заполненными микротрещинами резко падает его электропроводность.

Адсорбция поверхностно-активных молекул расширяет, расклинивает слабые места в окрестности дефектов на поверхности материала и способствует развитию микрощелей.

**Старение материала.** В ряде материалов при неизменных внешних условиях с течением времени происходит самопроизвольное изменение упругих и механических свойств. Такие явления, имеющие различную в разных случаях физико-химическую природу, называются *старением материала*.

В металлах старение связано со структурными преобразованиями, которые происходят вследствие преодоления первоначальной неустойчивости структуры, возникшей, например, вследствие термической обработки. При старении стали уменьшается остаточное относительное удлинение, повышается предел текучести, уменьшается ударная вязкость, т.е. сталь становится более хрупкой. Длительность процесса старения стали в разных случаях различна — от десятков лет до нескольких дней. При нагреве стали после пластических деформаций создаются условия для искусственного старения стали, которое может произойти в течение нескольких часов. Чем крупнее зерно в стали и чем больше в ней примесей, тем больше она склонна к старению. Оценки склонности к старению делают согласно ГОСТ 7268-82.

**Влияние на прочность скорости нагружения и скорости деформации.** Скорость нагружения  $v_n$  определяют по формуле

$$v_n = \frac{d\sigma_{\text{ист}}}{dt}.$$

Скорость относительной деформации  $v_d$  определяют по формуле

$$v_d = \frac{d\varepsilon_{\text{ист}}}{dt}.$$

В испытательных машинах в процессе испытания образца поддерживается неизменной либо  $v_n$ , либо  $v_d$ . В области упругих деформаций неизменность одной из величин ( $v_n$  или  $v_d$ ) влечет за собой неизменность и другой величины. В области же нелинейной зависимости ( $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ ), совпадающей с областью пластических деформаций, условия эксперимента с образцом существенно зависят от того, какую из двух величин ( $v_n$  или  $v_d$ ) сохраняют неизменной.

Учитывая, что  $d\varepsilon_{\text{ист}} = \frac{dl}{l}$ , получаем  $v_d = \frac{dl}{l \cdot dt}$ . Таким образом, скорость относительной деформации зависит не только от скорости абсолютной деформации ( $dl/dt$ ), присущей испытательной машине, но и от длины образца. Упругие постоянные металлов — модуль нормальной упругости  $E$  и коэффициент Пуассона  $\nu$  — практически не зависят от скорости деформации, так как сама упругая деформация распространяется в теле со скоростью звука, намного превышающей скорость приложения нагрузки.

**Влияние на прочность скорости деформации.** Влияние на прочность скорости деформации изучено слабо. В одних случаях увеличение скорости деформации приводит к тому, что материал, пластичный при статическом испытании, при высоких скоростях становится хрупким; в других случаях при повышении скорости деформации материал становится пластичнее и приобретает большую вязкость.

Если при определенной скорости деформации предел текучести, повышаясь, достигает значения предела прочности, то происходит переход к хрупкому разрушению материала. Таким образом, увеличение скорости деформации способствует появлению хрупкости.

**Масштабный фактор прочности.** Сопротивление образца или изделия разрушению зависит от его размеров. Такое влияние размеров называют *масштабным фактором прочности*. Сопротивление отрыву с увеличением размеров поперечного сечения стержня значительно уменьшается. Прочность тонких нитей значительно выше, чем прочность нитей большего поперечного сечения, изготовленных из того же материала. Это явление имеет статистическую природу — вероятность наличия дефекта, ослабляющего тело, с увеличением его размеров возрастает. Это справедливо не только для размеров поперечного сечения, но и для других размеров, например для длины образца. Прочность стеклянной нити с увеличением ее длины (при неизменном поперечном сечении) уменьшается.

При достижении некоторого размера образца падение прочности с увеличением размеров прекращается. Зависимость прочности от размера сечения образца имеет асимптотический характер. Это объясняется тем, что при размере, начиная с которого уже не наблюдается дальнейшего понижения прочности, в образце образуется стандартная ситуация дефектов, характерная для данного материала, которая в изделиях большего размера просто повторяется в любом из объемов, равных объему образца.

## 1.7 ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Назовите механические характеристики материалов.
2. Опишите типы состояний твёрдых тел.
3. Какие величины определяют кристаллографическую систему (сингонию)?
4. Как обозначают индексами Миллера плоскости, семейство плоскостей, направление, семейство эквивалентных направлений?
5. Дайте определение дефектов кристаллов.
6. Опишите типы разрушений кристаллов.
7. Какие дефекты имеют поликристаллические материалы? Назовите типы разрушения поликристаллических материалов.
8. Какие напряжения называют начальными (собственными)?

9. Как различают сплавы в твёрдой фазе?
10. Какие факторы влияют на механические свойства сплавов?
11. В чем заключается эффект Ребиндера?
12. Назовите механические характеристики материалов.
13. Опишите типы состояний твёрдых тел.

## 1.8 СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 1

1. Броек, Д. Основы механики разрушения / Д. Броек. – М.: Высш. шк., 1980. – 368 с.
2. Васильев, Д.М. Кристаллография: учебник / Д.М. Васильев. – 4-е изд. – СПб: Изд-во СПбГТУ, 2003. – 474 с.
3. Арзамасов, Б.Н. Материаловедение / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин [и др.]; под общ. ред. Б.Н. Арзамасова, Г. Г. Мухина. – М.: Изд-во им. Н.Э.Баумана, 2005. – 648 с.
4. Дальский, А.М. Технология конструкционных материалов / А.М. Дальский, Т.М. Барсукова, А.Ф. Вязов [и др.]. – М.: Машиностроение, 2005. – 592 с.
5. Гольдштейн, М.И. Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.Д.Грачев, Ю.Т.Векслер. – М.: Изд-во МИСИС, 1999. – 408 с.

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## 2.1 НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В последнее десятилетие большое внимание специалистов, занимающихся созданием и исследованием новых материалов (физиков, химиков, материаловедов), привлекают наноструктурные материалы, обладающие уникальной структурой и свойствами. В наноструктурных материалах часто изменяются фундаментальные, структурно-нечувствительные характеристики, такие как модули упругости, температуры Кюри и Дебая, намагниченность насыщения и др. Это открывает перспективы улучшения существующих и создания принципиально новых конструкционных материалов.

К наноструктурным (нанокристаллическим, нанофазным, наноразмерным и т.д.) материалам согласно принятой терминологии относятся объекты с характерным структурным размером менее 100 нм.

Значение большего размера структурных составляющих является довольно условным и основывается, скорее, на соображениях удобства, нежели на каких-либо физических или химических предпосылках. Начиная с размера  $L = 100$  нм доля атомов, расположенных на поверхностях раздела (границах зерен и фаз), составляет несколько процентов; при дальнейшем уменьшении  $L$  эта доля существенно повышается, включая в себя и так называемые тройные стыки, достигая при  $L = 2$  нм нескольких десятков процентов.

Существуют различные виды наноструктурных материалов. По геометрическим признакам их подразделяют на нуль-мерные атомные кластеры и частицы (*кластер* – комплекс, в основе молекулярной структуры которого лежит объемная ячейка из непосредственно связанных между собой атомов). Либо это одно- и двухмерные мульти-слои, покрытия и ламинарные структуры, трехмерные объемные нанокристаллические и нанофазные материалы (рисунок 2.1).

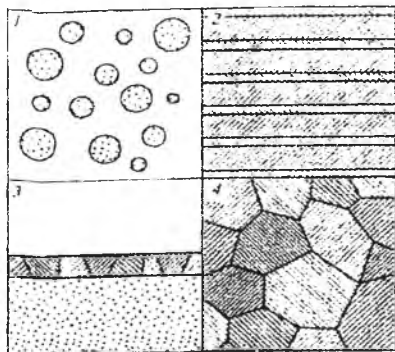


Рисунок 2.1 – Типы наноструктурных материалов, различающиеся размерностью структурных единиц:  
 1 – атомные кластеры и частицы; 2 – мультислои;  
 3 – ультрамелкозернистые покрытия;  
 4 – объемные нанокристаллические материалы

Нанокристаллические материалы и нанотехнологии относятся к самым быстро развивающимся направлениям современной науки. Длительное время исследование нанозффектов проводилось на изолированных кластерах, содержащих от двух до нескольких сотен атомов, малых частицах размером более 1 нм и ультрадисперсных порошках.

Переход от свойств изолированных наночастиц к свойствам массивных кристаллических веществ оставался «белым пятном», так как отсутствовало промежуточное звено — компактное твердое тело с зернами нанометрового размера.

Только после 1985 г., когда были созданы методы получения компактных нанокристаллических веществ, начались интенсивные работы по исследованию свойств наноструктурных материалов. Интерес к наноматериалам стал всеобщим, так как обнаружилось (особенно у металлов), что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к заметному изменению свойств материалов.

Такие эфффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен меньше 10 нм. Таким образом, изучение свойств сверх-

мелкозернистых материалов требует учета не только их состава и структуры, но и дисперсности. Поликристаллические сверхмелкозернистые материалы со средним размером зерен менее 40 нм называются *нанокристаллическими*.

Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства различных авиационных материалов. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы. Нитевидные монокристаллы (усы) и поликристаллы (волокна) обладают очень высокой прочностью, благодаря чему их используют как наполнители легких композиционных материалов аэрокосмического применения. Очень узкое распределение наночастиц по размерам нужно для современной микроэлектроники.

Толчком к развитию исследований в области наноструктурных материалов явились работы Х. Глейтера и сотрудников, которые в начале 1980-х годов впервые сформулировали принципиальные основы наноструктурных материалов. Они предложили установку, позволяющую совмещать процесс получения ультрадисперсных порошков с вакуумным прессованием небольших наноструктурных образцов (диаметром до 10...15 мм и высотой до 0,2...0,5 мм) при высоких давлениях (до 3...5 ГПа). Это дало возможность благодаря исключению контакта с окружающей средой избежать загрязнения и получить образцы для всесторонних физических и физико-химических исследований.

Позднее группа японских исследователей во главе с профессором Иноэ реализовала метод формирования наноструктуры в магнитных сплавах путем кристаллизации из аморфного состояния.

Появились новые методы получения наноматериалов и значительно усовершенствовались существующие методы (например, механосинтез порошков, осуществляемый с помощью размола в высокоэнергетических шаровых мельницах).

Первые публикации по наноматериалам содержали сенсационные результаты и выводы. Прежде всего, это относилось к возможности радикального изменения свойств веществ и материалов при переходе в наносостояние. Надежды возлагались очень большие, но тщательные исследования показали, что многие необычные результаты были связа-

ны не столько с уменьшением размеров частиц, сколько с большим количеством примесей кислорода, азота, водорода из-за большой площади границ раздела, с неравновесностью структуры. На самом деле уменьшение зерен или частиц до нанометрового размера изменяет свойства веществ, но это изменение редко превышает 20...30%. Кроме того, оказалось, что при получении изделий из наноматериала очень трудно сохранить малый размер зерен и достигнутый положительный эффект.

Необычные свойства наноматериалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их «коллективным» поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами. Отметим только те наноструктуры, которые получены экспериментально в последние годы:

- наноструктура карбида ванадия, полученная с помощью упорядочения (г. Екатеринбург (Россия), Институт химии твердого тела УрО РАН);
- нанотрубки карбидов кремния и бора (г. Киев (Украина), Институт проблем материаловедения);
- наноструктура, представляющая собой выращенные на подложке в правильном порядке пучки углеродных нанотрубок (г. Троя (США), Department of Materials Science and Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute).

Последняя наноструктура наиболее перспективна для применения в интегральных микросхемах следующего поколения и в микроэлектромеханических устройствах. Основные области применения наноразмерных элементов: электроника, медицина, химическая фармацевтика и биология. Дополнительные капиталовложения в наноструктурные исследования для медико-биологического и химико-фармацевтического применения сравнимы с дополнительными вложениями средств на аналогичные исследования в области электроники. В области медицины и фармацевтики созданы микронасосы и микро-средства для доставки лекарств непосредственно к большим клеткам того или иного органа, микромеханизмы для обнаружения и разрушения раковых клеток и т.д. В биологии речь идет уже о создании искус-

ственных биологических наноструктур разного функционального назначения.

Успехи в области исследования наноструктурных материалов напрямую влияют на достижения в нанoeлектронике, наномеханике, нанохимии. В России существуют несколько основных методов консолидации ультрадисперсных порошков: одноосное изостатическое прессование, высокотемпературная газовая экструзия, прессование, ударно-волновое воздействие и ультразвуковое прессование. При МИФИ проводятся исследования в области механохимической активации ультрадисперсных порошков с последующим холодным прессованием и спеканием. Этот метод является одним из перспективных методов получения нанокомпозитных материалов и сочетает в себе импульсное и статическое воздействие на наночастицы.

Разрабатывается методика электроимпульсного прессования, применяемая при уплотнении и спекании электропроводящих порошковых материалов. Порошковый сплав меди, полученный этим методом, более чем в 10 раз превосходил по твердости медь марки М1. В институте металлургии РАН совершенствуются технологии и организация производства активных металлических ультрадисперсных порошковых материалов.

Получением нанопорошков различных материалов с использованием нагрева мишени частотным наносекундным пучком электронов занимаются в институте электрофизики (ИЭФ) УрО РАН. Ультразвуковое воздействие позволяет при обычном одноосном прессовании сохранить ультрадисперсионное состояние в спрессованном порошке, ингибировать (сдерживать) рост зерна в процессе спекания. Разработки в области исследования и получения УДП, в частности механохимическим методом воздействия, ведутся в Новосибирском институте химии твердого тела и механохимии СО РАН. Исследования по ультразвуковому воздействию на УДП при прессовании проводятся в Томском политехническом университете. Разработками методов магнитоимпульсного прессования занимается институт электрофизики УрО РАН.

Изучение фуллеренов в России ведется уже несколько десятилетий. В 1992 г. эти исследования, имевшие разрозненный характер, были

объединены в поисковую программу общественного объединения ученых — Фонда интеллектуального сотрудничества, поддержанную Министерством образования и науки Российской Федерации. Наиболее перспективным и распространенным методом является синтез фуллеренов в дуге с графитовыми электродами. Из-за высокой стоимости производства фуллеренов широкомасштабное внедрение их в промышленность задерживается. Разработка способов получения фуллеренов и нанотрубок проводится в ОАО «Фуллереновые технологии», фирме «Астрин», ГНЦ «Курчатовский институт», Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка), РИЦ «Прикладная химия» (Санкт-Петербург), Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург), Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород).

К настоящему времени понятие «наноструктурные материалы» значительно расширилось: оно включает в себя как традиционные консолидированные объекты на основе металлов, сплавов, соединений типа оксидов, интерметаллидов, карбидов, боридов, нитридов, так и нанополупроводники, нанополимеры, углеродные наноструктуры, нанопористые материалы, нанобиоматериалы, гибридные наноконпози- ты, катализаторы и супрамолекулярные материалы. Интерес к развитию этого направления связан в основном с тремя обстоятельствами.

*Во-первых*, это обусловлено стремлением реализовать в нанокристаллическом состоянии высокий уровень физических, механических, химических, биологических и эксплуатационных свойств. *Во-вторых*, проблематика наноструктурных материалов является примером междисциплинарного направления, в развитие которого активно включились физики, химики, материаловеды, механики, биологи, технологи, специалисты в области наук о земле. *В-третьих*, эта проблематика выявила немало пробелов не только в фундаментальных знаниях, но и в технологических приемах (в представлениях о природе нанокристаллического состояния или выборе оптимальных методов его реализации и т.д.).

Вопросы механики наноструктурных материалов и создания на их основе различных устройств в настоящее время выдвигаются на пер-

вый план, и их решает структурная механика материалов. *Структурная механика материалов* учитывает информацию о внутренней структуре материала при построении моделей материалов и исследовании конкретных задач. При этом фундаментальную роль играет моделирование взаимодействия нано-, микро-, мезо- и макромасштабов в процессах деформирования и разрушения.

С 2003 г. в Российской Федерации реализуется Программа фундаментальных исследований Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН «Структурная механика материалов и элементов конструкций. Взаимодействие нано-, микро-, мезо- и макромасштабов при деформировании и разрушении». Цель программы – разработка экспериментальных методов исследования и теоретических основ моделирования процессов взаимодействия нано-, микро-, мезо- и макромасштабов при деформировании и разрушении различных классов конструкционных материалов, слоистых систем и систем с покрытиями.

В реализации Программы участвуют Институт проблем механики РАН (Москва), Институт проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург), Институт машиноведения РАН (Москва), Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН (г. Черноголовка), Институт прикладной механики РАН (Москва), Институт механики и машиноведения Казанского научного центра РАН (г. Казань), Южный научный центр РАН (г. Краснодар), Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН (г. Пермь), Институт машиноведения Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург), Институт гидродинамики им. акад. М.А.Лаврентьева Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск), Институт теоретической и прикладной механики Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск), Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (г. Томск), Институт физико-технических проблем Севера Сибирского отделения РАН (г. Якутск), Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН (г. Владивосток), Институт машиноведения и металлургии Дальневосточного отделения РАН (г. Комсомольск-на-Амуре).

Составными частями структурной механики материалов являются макро-, мезо-, микро- и наномеханика материалов. Единственным и необходимым общим требованием четырех указанных научных направлений является учет внутренней структуры материала в механических моделях и при решении соответствующих задач. Для количественной характеристики внутренней структуры материалов удобно ввести геометрический параметр  $\delta$ . В случае металлов, сплавов и керамики параметр  $\delta$  характеризует среднее значение минимальных размеров ячеек, зерен и других структурных неоднородностей. В случае композитных материалов с полимерной и металлической матрицей параметр  $\delta$  характеризует среднее значение минимальных диаметров частиц для материалов зернистой структуры, среднее значение минимальных диаметров поперечных сечений волокон для волокнистых материалов и среднее значение минимальных толщин слоев отдельных компонент для слоистых материалов. В случае наноматериалов параметр  $\delta$  характеризует среднее значение минимальных диаметров наночастиц.

Среднее значение минимальных диаметров наночастиц может достигать значения 0,4 нм ( $0,4 \cdot 10^{-9}$  м). Таким образом, можно считать, что в структурной механике материалов объектами исследований являются материалы, для которых значение параметра  $\delta$ , характеризующего внутреннюю структуру материала, изменяются в следующем интервале:  $10 \cdot 10^{-2} \geq \delta \geq 0,4 \cdot 10^{-9}$  м. Этот интервал изменения параметра  $\delta$  в структурной механике условно разделяют на отдельные уровни для удобства анализа подходов и результатов. Так, выделяют три диапазона изменения параметра  $\delta$ : макро –  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  м; мезо –  $10^{-5} \dots 10^{-7}$  м; микро –  $10^{-7} \dots 10^{-8}$  м.

Выделяют также четыре диапазона изменения параметра  $\delta$ : макро –  $10^{-2} \dots 10^{-5}$  м; мезо –  $10^{-5} \dots 10^{-7}$  м; микро –  $10^{-7} \dots 10^{-8}$  м; нано –  $10^{-8} \dots 10^{-9}$  м. Поскольку атомный уровень (расстояние между атомными плоскостями в кристаллической решетке) имеет порядок одного или нескольких ангстрем ( $10^{-10}$  м), то нануровень условно ограничен  $10^{-9}$  м.

В рамках структурной механики материалов отдельные научные направления, связанные с материалами конкретного типа, определяют не только принадлежностью к определенному уровню изменения

геометрического параметра  $\delta$ , но и технологическими особенностями создания каждого типа материалов и спецификой исследуемых механических процессов.

*Мезомеханика разрушения* учитывает внутреннюю структуру материала в кончике трещины на любом структурном уровне. Возле кончика трещины происходит взаимовлияние элементов внутренней структуры различного уровня. В рамках мезомеханики разрушения материалов с трещинами рассматривается внутренняя структура материала, для которой параметр  $\delta$  изменяется в следующем интервале:  $1,0 \cdot 10^{-5} \geq \delta \geq 0,4 \cdot 10^{-8}$  м.

В *физической мезомеханике* основные результаты получены для металлов и сплавов. Для анализа развития пластических деформаций применяются методы механики деформируемого твердого тела (как раздела механики сплошной среды) и континуальной теории дислокации, причем существенное внимание уделяется анализу механизмов на различных структурных уровнях и взаимовлиянию этих механизмов. Физическая мезомеханика металлов и сплавов учитывает внутреннюю структуру материалов, для элементов которой параметр  $\delta$  изменяется в следующем интервале:  $10^{-3} \geq \delta \geq 5 \cdot 10^{-8}$  м. Можно рассматривать и расширенный интервал изменения параметра  $\delta$ , который характеризует размеры структурных элементов применительно к физической мезомеханике металлов, сплавов и керамики, в следующем виде:  $10^{-3} \geq \delta \geq 3 \cdot 10^{-9}$  м.

Физическая мезомеханика полностью охватывает мезо- и микроуровни и частично охватывает макро- и наноуровни. В микромеханике композитных материалов с полимерной и металлической матрицей параметр  $\delta$ , характеризующий элементы внутренней структуры, изменяется в следующем интервале:  $10^{-4} \geq \delta \geq 10^{-8}$  м.

Из определения научного фонда США следует, что наноуровень определяется изменением структурного параметра  $\delta$ , в следующем интервале:  $10^{-7} \geq \delta \geq 10^{-9}$  м. Очевидно, что в ряде случаев рассматриваются наноматериалы, в которых размеры частиц могут достигать размеров 200...300 нм или составлять десятые доли нанометра. Наряду с параметром, характеризующим среднее значение минимальных размеров частиц во внутренней структуре, введем еще два геометрических

параметра:  $\delta^*$  и  $\Delta$ . Параметр  $\delta^*$  характеризует среднее значение расстояний между центрами частиц во внутренней структуре материала; параметр  $\Delta$  характеризует минимальные размеры объема материала, в пределах которого материал может рассматриваться как однородное сплошное тело. Значение параметра  $\Delta$  должно превышать значение параметра  $\delta^*$  более чем на порядок. В связи с этим для приближенного и качественного анализа условно будем считать, что  $\Delta > 10\delta^*$ .

## 2.2 ФУЛЛЕРИТЫ (СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ)

Среди кристаллических аллотропных соединений углерода различают графит, алмаз, карбин, а также фуллерит, состоящий из молекул  $C_{60}$ . Фуллерит – кристаллическая модификация углерода – был открыт в 1990 году. Кристаллики фуллерита  $C_{60}$  имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку с постоянной величиной  $a$ , равной 1,417 нм. При температурах 250...260 К ГЦК решетка перестраивается в примитивную кубическую. Кристаллики фуллерита  $C_{70}$  имеют гексагональную плотноупакованную решетку с параметрами:  $a = 1,063$ ;  $c = 1,739$  нм. Фуллериты являются полупроводниками.

Путем обработки фуллерита при разных температурах и давлении 12,5 ГПа удалось получить широкий спектр промежуточных модификаций углерода при превращении фуллерита в смесь графит-алмаз. При этом фазы на основе молекул  $C_{60}$  были синтезированы в виде объемных образцов (цилиндров высотой 2 мм и диаметром 2 мм), что впервые позволило исследовать их механические характеристики. Оказалось, что образцы, состоящие из молекул  $C_{60}$  с плотностью  $\rho = 2,5...2,8$  г/см<sup>3</sup>, имеют модуль нормальной упругости  $E = 300...400$  ГПа; твердость по Виккерсу  $HV = 20...30$  ГПа и предел текучести  $\sigma_T = 10...15$  ГПа. Эти значения в 2-4 раза ниже показателей для алмаза:  $E = 1\ 000$  ГПа;  $HV = 70...140$  ГПа;  $\sigma_T = 30...60$  ГПа.

Другие аморфные модификации углерода с плотностью  $\rho = 3...3.2$  г/см<sup>3</sup> могут иметь модуль нормальной упругости  $E = 70$  ГПа; твердость по Виккерсу  $HV = 60...80$  ГПа; предел текучести  $\sigma_T = 35...42$  ГПа. Очевидно, что по своим механическим характеристикам аморфные фазы углерода уступают алмазу. Кристаллы алмаза, полученного из фул-

леритов, имеют размеры 2...3 мкм и более. Фуллериты могут быть использованы для создания запоминающих сред со сверхвысокой плотностью.

**Углеродные нанотрубки.** Структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток атомов углерода, называются нанотрубками. Впервые их наблюдал Иджима С. (Iijima S.) в 1991 году. Идеальная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость. Она образована правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Угол ориентации графитовой плоскости задает хиральность нанотрубки. На рисунке 2.2, а представлена часть графитовой поверхности и показаны возможные направления ее сворачивания. Идеализированная нанотрубка не образует швов при сворачивании и заканчивается полусферическими вершинами, содержащимися наряду с правильными шестиугольниками шесть правильных пятиугольников.

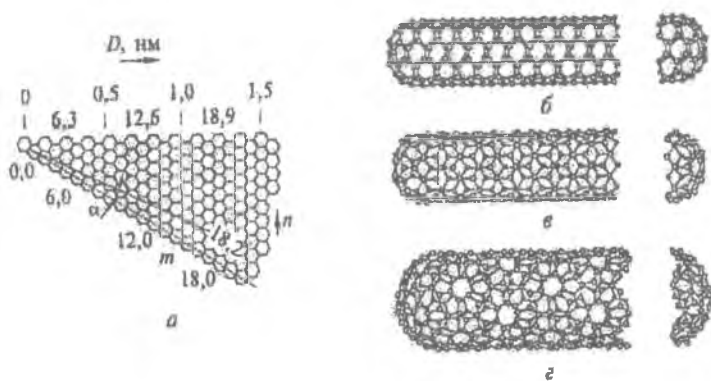


Рисунок 2.2 – Иллюстрация хиральности нанотрубок:

а – часть графитовой поверхности, сворачивание которой в цилиндр приводит к образованию однослойной нанотрубки; б – структура нанотрубки с углом сворачивания  $\alpha = 0$  (структура нанотрубки типа «кресло»); в – структура нанотрубки с углом сворачивания  $\alpha = 30^\circ$  (структура нанотрубки типа «зигзаг»); г – структура нанотрубки с индексами хиральности (10,5)

Хиральность нанотрубок обозначается набором символов ( $m$ ,  $n$ ) указывающих координаты шестиугольника, который в результате сво-

сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Другой способ обозначения хиральности – указание угла  $\alpha$  между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону.

При этом для полного описания геометрии нанотрубки необходимо указать и ее диаметр. Индексы хиральности однослойной нанотрубки  $(m, n)$  определяют ее диаметр  $D$ :

$$D = \frac{\sqrt{m^2 + n^2 + m \cdot n} \cdot \sqrt{3} \cdot d_0}{\pi},$$

где  $d_0$  – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости ( $d_0 = 0,142$  нм).

Связь между индексами хиральности  $(m, n)$  и углом  $\alpha$  задается следующим соотношением:

$$\sin \alpha = \frac{\sqrt{3} \cdot m}{2 \cdot \sqrt{m^2 + n^2 + m \cdot n}}.$$

Углы сворачивания нанотрубок  $\alpha = 0$  ( креслообразные или зубчатые) и  $\alpha = 30^\circ$  ( зигзагообразные) при совмещении шестиугольника  $(m, n)$  с началом координат не искажают его структуру. Эти конфигурации отвечают хиральностям  $(n, n)$  и  $(m, 0)$  соответственно. Все остальные нанотрубки, для которых  $0^\circ < \alpha < 30^\circ$ , имеют индексы  $(m, n)$  и относятся к третьей группе хиральных (спиралевидных) углеродных нанотрубок. Структуры нанотрубок типов «кресло» (arm-chair) и «зигзаг» (zigzag) представлены на рисунке 2.2, б, в. На рисунке 2.2, г приведена структура нанотрубки с индексами хиральности  $(10, 5)$ .

Однослойные нанотрубки типа «кресло», или нанотрубки с хиральностью  $(10,10)$ , обладают чисто металлической проводимостью. Были получены нанотрубки диаметром 1,36 нм и длиной до нескольких сот микрометров. Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа и рентгеновского дифрактометра, показали, что нанотрубки с хиральностью  $(10, 10)$  образуют жгуты диаметром от 5 до

20 мкм, свернутые в клубки. Структура экспериментально наблюдаемых однослойных нанотрубок отличается от идеализированных. Прежде всего, это отличие касается вершин нанотрубки, форма которых далека от идеальной полусферы.

В настоящее время определение структуры однослойных нанотрубок осуществляется методами, в основе которых лежат традиционные подходы, используемые для исследования структуры нанометровых объектов, включая рентгеновскую и нейтронную дифрактометрию, атомную силовую микроскопию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, а также оптическую спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света.

*Многослойные нанотрубки* отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок представлены на рисунке 2.3. Структура «русская матрешка» (рисунок 2.3, а) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Структура в виде шестигранной призмы (рисунок 2.3, б) представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. На рисунке 2.3, в приведена структура, напоминающая свиток. Для всех структур, представленных на рисунке 2.3, значение расстояния между соседними графитовыми слоями близко к величине 0,34 нм (это расстояние между соседними плоскостями кристаллического графита).

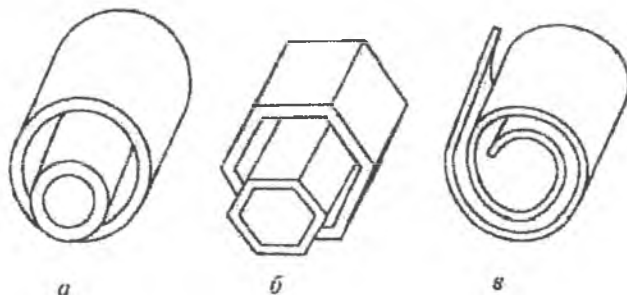


Рисунок 2.3 – Модели поперечных структур многослойных нанотрубок: а – «русская матрешка», б – шестигранная призма, в – свиток (упрощенно)

Наиболее типичной структурой многослойных нанотрубок является структура «русская матрешка», в которой трубки меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера. Подтверждением такой структуры явился эксперимент, в котором удалось с помощью специального манипулятора вытянуть внутренние слои нанотрубки, оставив внешние слои фиксированными. Нанотрубка удлиняется подобно телескопической антенне, приобретая коническую форму.

Углеродная нанотрубка обладает уникальными упругими, механическими и электрическими свойствами. Упругие свойства плотных слоев нанотрубок (пленки) на подложке определялись экспериментально. Алмазная игла вдавливалась в поверхность образца, деформируя его. При вдавливании иглы изменяется частота и амплитуда упругих колебаний системы.

По их изменению можно определить упругие параметры образца. Острые иглы рассматривались как полусфера радиуса  $R$ . Исходя из задачи Герца о вдавливании полусферы радиуса  $R$ , измерялись упругие характеристики. Толщина пленки составляла 142 нм и была получена путем осаждения на поверхность кремния атомов углерода при электроннолучевом испарении чистого графита в вакууме. Это была смесь многослойных нанотрубок диаметром 3 и 5 нм и однослойных нанотрубок диаметром 1,1 нм. Сдвиг частоты определялся по формуле

$$f - f_0 = \frac{f_0}{k_0} \cdot \sqrt{R} \cdot \frac{E}{1 - \nu^2} \cdot \sqrt{h},$$

где  $f$  – резонансная частота системы при вдавливании иглы;

$f_0$  – резонансная частота системы в воздухе;

$k_0$  – коэффициент упругости системы;

$E$  – модуль нормальной упругости исследуемого образца;

$\nu$  – коэффициент Пуассона образца;

$h$  – смещение конца иглы при ее вдавливании в образец.

Нагрузка на образец составляла всего 2,5 Н. Предполагая, что для слоя нанотрубок  $\nu \ll 1$ , получают оценку для модуля нормальной уп-

ругости:  $E = 140$  ГПа. Изолированная нанотрубка может иметь модуль нормальной упругости вдоль оси больше 1 ТПа, модуль сдвига – только 1 ТПа. При превышении нагрузки 2,5 Н разрушение нанотрубок наблюдалось при глубине вдавливания 100 нм, что сравнимо с толщиной пленки.

Наиболее важным применением нанотрубок, основанным на их механических свойствах, является упрочнение композиционных материалов. Несмотря на то что полимеры с нанотрубками в качестве наполнителя — это очевидная область их применения, не так много успешных экспериментов, отражающих преимущества использования нанотрубок в качестве наполнителя перед обычным углеродом. Основная проблема заключается в получении хорошей адгезии между нанотрубками и полимерной матрицей и достижении хорошей передачи нагрузки от матрицы нанотрубкам при нагружении. Нанотрубки атомарно-гладкие и имеют почти те же диаметры и отношения длины к диаметру, как и полимерные цепи. Нанотрубки почти всегда организованы в совокупности (жгуты), воспринимающие нагрузку не как отдельные нанотрубки.

Для максимального эффекта упрочнения нанокompозита клубки нанотрубок нужно разделить, а нанотрубки распределить или переплести. Упрочнение композита нанотрубками увеличивает прочность композита, поглощая энергию за счет своей гибкости и упругости. Увеличение прочности на разрыв на 25% наблюдалось у нанокompозита с 5 % нанотрубок по весу. Низкая плотность нанотрубок является преимуществом полимерных нанокompозитов по сравнению с композитами, упрочненными коротким углеродом. Нанотрубки также повышают электропроводность материала и улучшают поведение композита при сжимающих нагрузках по сравнению с обычным углеродом за счет гибкости и меньшей склонности нанотрубок к разрушению при сжимающих нагрузках.

В настоящее время помимо углеродных синтезированы нанотрубки и наностержни многих химических элементов (например, бора, висмута, кремния, германия), их нитратов и оксидов (рисунок 2.4). Проводи-

лись испытания композитов. Углеродные нанотрубки были синтезированы с помощью каталитического разложения углеводородов. Жгуты композита длиной 20 мм, состоящие из вытянутых однослойных нанотрубок и смолы поливинилхлорида, были использованы для прямого измерения прочности на растяжение.

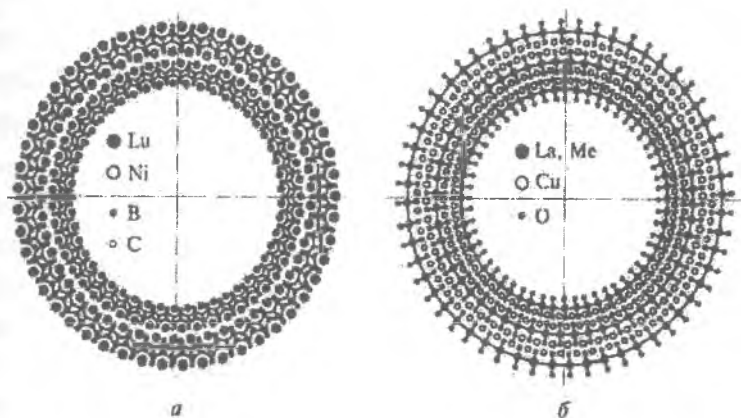


Рисунок 2.4 – Поперечные сечения гипотетических нанотрубок на основе сверхпроводящих фаз:  
 а – борокарбонитрида  $\text{LaNiBC}$ ,  
 б – оксида  $\text{La}_2\text{Me}_{2-x}\text{CuO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ )

Средняя прочность на растяжение композитов из жгутов нанотрубок составила  $\sigma_p = (3,6 \pm 0,4)$  ГПа. Это совпадает с прочностью углеродных волокон, а прочность на растяжение  $\sigma_p$  связки жгутов углеродных нанотрубок изменяется от  $(2,3 \pm 0,2)$  до  $(14,2 \pm 1,4)$  ГПа. Прочность на растяжение  $\sigma_p$  одиночной нанотрубки равна  $(22,2 \pm 2,21)$  ГПа. Очевидно, что углеродные нанотрубки могут с успехом использоваться в качестве упрочняющего материала в композитных структурах.

Среди наиболее интересных свойств углеродных нанотрубок в первую очередь отмечают связь между геометрической структурой нанотрубки и ее электронными характеристиками. В зависимости от угла ориентации графитовой плоскости, составляющей нанотрубку, относи-

тельно ее оси (хиральность) нанотрубка может либо обладать металлической проводимостью, либо иметь полупроводниковые свойства.

Углеродные нанотрубки образуют принципиально новый класс электронных приборов рекордно малых размеров. Разработка интегральных схем, включающих в себя элементы на основе углеродных нанотрубок, может привести к революционным изменениям в области миниатюризации современных компьютеров. Разработка эмиттеров на основе углеродных нанотрубок ведет к созданию нового широкого класса электронных приборов, отличающихся малыми поперечными размерами и низким напряжением питания.

Углеродные нанотрубки могут быть заполнены газообразными или жидкими веществами. Вещество проникает внутрь нанотрубки под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта и удерживается внутри нее благодаря сорбционным силам. Это может привести к созданию нового типа автомобильных двигателей, отличающихся высокой степенью экологической безопасности и использующих в качестве топлива водород.

В прикладных целях используются механические свойства углеродных нанотрубок. Нанотрубки обладают аномально высокой прочностью на растяжение и изгиб, что позволяет применять их в качестве активных элементов измерительных устройств, определяющих нанометровую структуру поверхностей. Введение даже небольшого количества углеродных нанотрубок в состав композитных полимерных материалов существенно улучшает их механические характеристики. Обнаруженная недавно связь между электрическими свойствами углеродных нанотрубок и приложенной механической нагрузкой открывает начало исследованиям акустооптических явлений в нанометровом масштабе. Эти исследования могут привести к разработке и созданию сверхминиатюрных преобразователей механического сигнала в электрический, что в конечном счете способно изменить состояние современных акустических устройств, в том числе атомно-силовой микроскоп.

## 2.3 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПАКТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Компактные наноструктурные материалы могут быть получены различными методами (таблица 2.1). Порошковая технология – наиболее универсальный метод. Однако в связи с интенсивной рекристаллизацией получение беспористых образцов (изделий) с наноструктурой представляет определенные трудности и может быть реализовано в большинстве случаев только при использовании высокоэнергетических методов консолидации (например, обработка при высоких давлениях и высоких температурах).

Т а б л и ц а 2.1. *Основные методы получения компактных НМ*

Название метода	Технологический вариант	Объекты
Порошковая технология	Метод Глейтера (газофазное осаждение и вакуумное компактирование). Обычное прессование и спекание. Горячая обработка давлением (горячее прессование, ковка, экструзия и др.). Высокие статические и динамические давления при обычных и высоких температурах	Элементы, сплавы, соединения
Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния	Обычные и высокие давления	Аморфные вещества
Интенсивная пластическая деформация	Деформация кручением при высоких давлениях. Равноканальное угловое прессование. Обработка давлением многослойных композитов	Деформируемые металлы и сплавы
Технология пленок и покрытий	Химическое и физическое осаждение из газовой фазы. Электроосаждение. Зольгель-технология	Элементы, сплавы, соединения

Спекание с контролируемой скоростью нагрева и электроразрядного горячего прессования дает возможность получения кристаллитов с

размером не меньше 50... 100 нм, но реализация преимуществ наноструктуры достигается не всегда. Пористость нанокерамики, полученной компактированием порошков, связана с тройными стыками кристаллитов. Уменьшение дисперсности порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании с использованием одинакового давления. Понижение и более равномерное распределение пористости достигается прессованием при такой повышенной температуре, которая еще не приводит к интенсивной рекристаллизации.

Так, обычное спекание высокодисперсного порошка оксида циркония с размером частиц 40...60 нм при температуре 1370 К в течение 10 с позволяет достичь относительной плотности 72% при средней величине зерна в спеченном образце 120 нм; горячее прессование при этой же температуре и давлении 1,6 ГПа позволяет получить спеченный материал с относительной плотностью 87% и средним размером зерна 130 нм. Снижение температуры спекания до 1320 К и увеличение продолжительности спекания до 5 ч дает возможность получить компактный оксид циркония ( $ZrO_2$ ) с относительной плотностью более 99% и средним размером зерна 85 нм.

Процессы испарения и конденсации используют для получения нанокристаллических частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра; испарение и конденсация проводятся в атмосфере разреженного инертного газа. При осаждении на холодную или подогретую поверхность подложки получают пленки и покрытия, т.е. непрерывные слои нанокристаллического материала. При этом способе образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности подложки, а не в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки. Благодаря получению компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования.

При кристаллизации аморфных сплавов нанокристаллическая структура создается путем их кристаллизации. Применяют *спиннинг* — получение тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью быстрого (со скоростью не менее  $10^6$  К/с) охлаждения рас-

плава на поверхности вращающегося диска или барабана. Аморфная лента отжигается при контролируемой температуре кристаллизации. Для создания нанокристаллической структуры отжиг проводят так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Первой стадией кристаллизации может быть выделение мелких кристаллов промежуточных фаз. С помощью этого метода можно получать нанокристаллические ферромагнитные сплавы систем Fe—Cu—Si—B (Cu—Nb—Ta—W—Mo—Zr), мягких магнитных материалов, имеющих очень низкую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость. На основе изучения тонких пленок сплава Ni—Fe было доказано, что мягкие магнитные свойства улучшаются при уменьшении эффективной магнитокристаллической анизотропии. Этого достигают, увеличивая число зерен, участвующих в обменном взаимодействии в тонких магнитных пленках. Уменьшение размера зерен приводит к росту обменного взаимодействия, уменьшению магнитокристаллической анизотропии, и, тем самым, — к улучшению мягких магнитных свойств.

Интенсивную пластическую деформацию (ИПД) используют для получения компактных сверхмелкозернистых материалов со средним размером зерен не более 100 нм. В основе этого метода лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением (рисунок 2.5,а), равноканальное угловое прессование (рисунок 2.5,б), прокатка, всесторонняя ковка.

Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов. При этом достигается истинная логарифмическая степень деформации  $e = 4 \dots 7$ . Использование интенсивной пластической деформации позволяет наряду с уменьшением среднего размера зерен получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удается достичь компактированием высокодисперсных порошков.

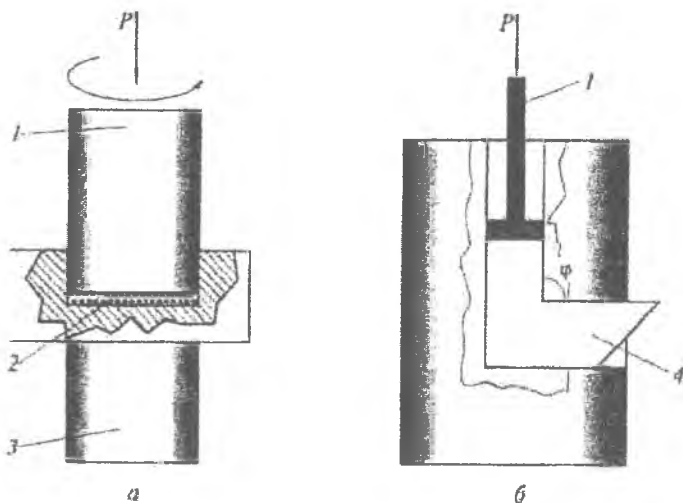


Рисунок 2.5 – Схема методов интенсивной пластической деформации:  
 а – метод кручения под квазигидростатическим давлением;  
 б – метод равноканального углового прессования: 1 – пуансон;  
 2 – образец; 3 – суппорт; 4 – заготовка

При кручении геометрическая форма образцов такова, что основной объем материала деформируется в условиях гидростатического сжатия, в результате чего образцы не разрушаются. Они имеют форму дисков диаметром 10... 20 мм и толщиной 0,2... 0,5 мм. Их структура измельчается уже после деформации на пол-оборота, но для формирования однородной ультрамелкозернистой структуры необходима деформация в несколько оборотов. При этом средний размер зерен в полученных образцах, как правило, составляет 100... 200 нм. Конечный размер зерен в структуре зависит от условий интенсивной деформации: приложенного давления, температуры, скорости деформации, а также вида исследуемого материала.

Для получения массивных наноструктурных материалов используется равноканальное угловое прессование (РУП). При реализации РУП заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями при комнатной или повышенной температуре, в зависимости от де-

формируемости материала. При наиболее часто используемом угле  $\varphi = 90^\circ$  каждый проход соответствует истинной степени деформации, примерно равной единице. Для формирования наноструктур важным является не только число проходов, но и направления прохода через каналы, в зависимости от которых различают несколько маршрутов РУП. Важным фактором для данного метода является также сохранение целостности получаемых образцов из малопластичных материалов. Реализация данного метода может обеспечить формирование структуры со средним размером зерен от 200 до 500 нм.

Схема всестороннейковки основана на использовании многократного повторения операций свободнойковки — осадка-протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия. Однородность деформации в данной схеме по сравнению с РУП или кручением ниже. Однако этот способ позволяет получать наноструктурное состояние в достаточно хрупких материалах. Например, выбор соответствующих температурно-скоростных условий деформации позволяет получить зерна размером около 100 нм. Метод ИПД всестороннейковки использовался для измельчения структуры в ряде сплавов, в том числе в чистом Ti, титановых сплавах VT8, VT30, Ti6Al3Zr2Mo, магниевом сплаве Mg6Zr и др.

Специфические микроструктуры в объемных наноматериалах определяют их необычные уникальные свойства. Эти качества связаны с изменением некоторых фундаментальных свойств материала при уменьшении размера частиц или зерна, а также с изменением соотношения некоторых объемных и поверхностных свойств.

К уникальным особенностям наноматериалов относятся отличия их температур плавления и размеров кристаллических решеток от соответствующих величин в материалах с обычной структурой.

Наноструктурные металлы и сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью. Значительно улучшаются физические свойства материалов: наноструктурный нитинол обладает исключительной сверхупругостью и эффектом памяти формы; в нанокompозите  $\text{CuAl}_2\text{O}_3$  наблюдается сочетание высокой термостабильности и электропроводности; наноструктурные магнитотвердые сплавы (FeNbB, CoPt и

др.) имеют рекордные магнитные гистерезисные свойства, а магнитно мягкие наноматериалы проявляют очень низкую магнитную проницаемость.

Особый интерес представляют механические свойства объемных наноструктурных материалов. С точки зрения механического поведения, формирование наноструктур в различных металлах и сплавах может привести к высокопрочному состоянию в соответствии с соотношением Холла-Петча, а также к появлению низкотемпературной (или) высокоскоростной сверхпластичности. Реализация этих возможностей имеет непосредственное значение для разработки новых высокопрочных и износостойких материалов, перспективных сверхпластичных сплавов, металлов с высокой усталостной прочностью.

Наноструктурная медь (Cu), полученная РУП, по сравнению с хорошо отожженным крупнозернистым состоянием имеет два наиболее существенных различия: имеет, во-первых, в несколько раз более высокое значение предела текучести, превышающее 400 МПа; во-вторых значительно менее выраженное деформационное упрочнение на стадии пластического течения. Короткий отжиг не приводит к заметному росту зерен, однако ведет к возврату дефектной структуры их границ, выраженному в резком уменьшении внутренних напряжений. Кроме того на прочностные свойства наноструктурных материалов может влиять не только средний размер зерна, но и дефектная структура границ зерен.

Был обнаружен новый эффект, заключающийся в одновременном увеличении прочности и росте пластичности в металлах после интенсивных пластических деформаций. При обычных обработках чем больше величина деформации, тем прочнее металл, но тем меньше его пластичность.

Физическая природа нового явления, названного парадоксом прочности и пластичности в ИПД-материалах, связана с формированием наноструктур и изменением микромеханизмов деформации. На рисунке 2.6 показаны истинные диаграммы напряжений чистой Cu (99,996%), которую подвергали РУП, чистого Ti (99,98%) и интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, деформируемых кручением под высоким давлением.

Осуществлялась ИПД при комнатной температуре. Приведены и диаграммы напряжения этих же, но отожженных крупнозернистых материалов, а также материалов, подвергнутых обычной деформации прокаткой.

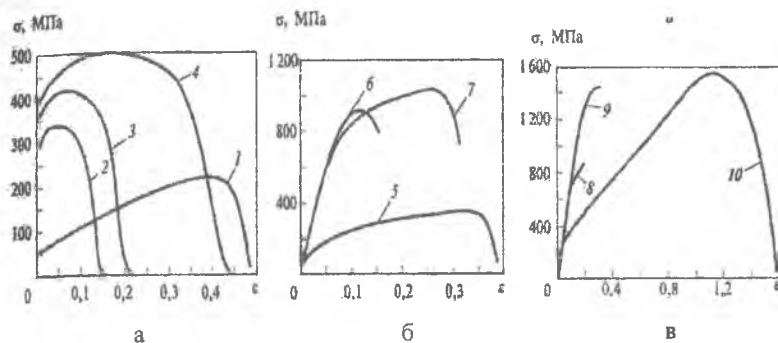


Рисунок 2.6 – Истинные диаграммы напряжений для наноструктурных материалов:  
 а – Cu; б – Ti; в – Ni<sub>3</sub>Al

Исходная крупнозернистая медь с размером зерен около 30 мкм проявляет типичное поведение (рисунок 2.6, а, кривая 1), связанное с низким пределом упругости, незначительным деформационным упрочнением и высокой пластичностью. После холодной прокатки наблюдается существенное повышение прочности меди, но значительно снижается пластичность (рисунок 2.6, а, кривая 2). При этом, чем больше величина деформации при прокатке, тем выше прочность, но ниже пластичность. Эта тенденция сохраняется для меди, подвергнутой двум проходам РУП, где величина деформации близка к 2 (рисунок 2.6, а, кривая 3). Ситуация принципиально меняется для меди, подвергнутой интенсивной деформации с числом проходов РУП, равным 16 (рисунок 2.6, а, кривая 4). Здесь заметен не только дальнейший рост прочности, достигающей рекордных значений для меди, но и значительное увеличение пластичности.

Аналогичная закономерность была обнаружена в титане, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением (рисунок 2.6, б, кривая 5). Упрочнение наблюдается после деформации кручени-

ем в один оборот, когда истинная логарифмическая деформация близка к единице, и затем после деформирования растяжением при температуре 250 °С. Однако при этом пластичность падает (рисунок 2.6, б, кривая 6) по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием и приводит к рекордной прочности для титана (рисунок 2.6, б, кривая 7) с пределом прочности около 1000 МПа, сравнимым со значением, характерным для наиболее прочных титановых сплавов. При этом происходит рост пластичности, когда удлинение до разрыва превышает даже максимальное удлинение для исходного отожженного образца.

Интерметаллид  $Ni_3Al$  в рекристаллизованном состоянии, полученном горячей экструзией (размер зерна — 6 мкм), проявляет ограниченную пластичность, в том числе при растяжении при температуре 650 °С (рисунок 2.6, в, кривая 8), что типично для данного материала. Интенсивная деформация кручением в один оборот увеличивает прочность, но пластичность остается незначительной (рисунок 2.6, в, кривая 9). Дальнейшая интенсивная деформация (до пяти поворотов) качественно изменяет ситуацию. Материал приобретает очень высокую прочность и одновременно — рекордную пластичность с удлинением до разрушения более 300 % (рисунок 2.6, в, кривая 10).

В условиях ИПД происходит формирование наноструктур, имеющих очень малый размер зерен (около 100 нм). Наноструктуры, формирующиеся в результате интенсивной пластической деформации, качественно отличаются от ячеистых или фрагментированных микроструктур, образующихся после обычных больших деформаций.

Вследствие формирования наноструктур может происходить изменение механизмов деформации в условиях растяжения образцов, когда наряду с движением решеточных дислокаций активное участие начинают принимать процессы на границах нанозерен, сформировавшихся при интенсивной пластической деформации. Механические свойства титана, подвергнутого ИПД кручением, были определены при испытании на изгиб образцов, которые имели размеры около 10 мм в диаметре. Определялись предел текучести  $\sigma_T$ , временное сопротивление  $\sigma_B$  и максимальная величина прогиба  $\Delta$ .

Электронно-микроскопические исследования образцов титана, подвергнутых деформации кручением, выявили в них средний размер зерен около 100 нм и угловые разориентировки соседних зерен. Наблюдался сложный неоднородный контраст внутри зерен, что свидетельствовало о наличии в них значительных упругих деформаций и сильных искажений кристаллической решетки. В процессе нагрева этих образцов заметные структурные изменения начинаются при отжиге при температуре 250°C и выше. Средний размер зерен становится несколько больше, хотя миграции границ зерен не происходит.

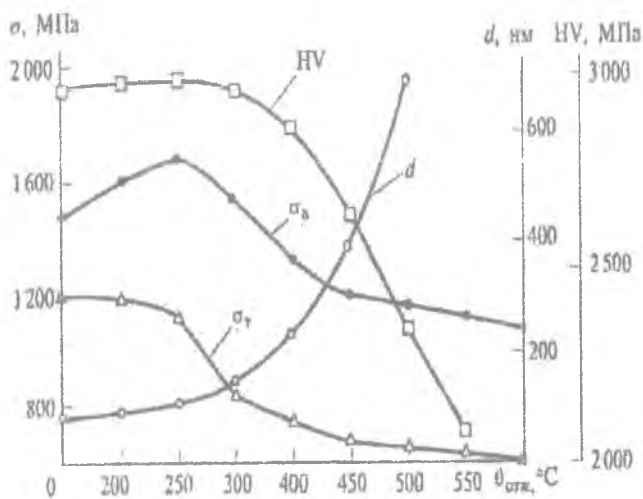


Рисунок 2.7 – Графики зависимостей среднего размера зерна и механических свойств наноструктурного Тi от температуры отжига

Рост зерен в титане, подвергнутом ИПД, начинается после отжига при температуре 350°C. Результаты измерений микротвердости и испытаний на изгиб (рисунок 2.7) показали, что после ИПД микротвердость и прочность титана достигают максимальных значений. Эти значения более чем в 3 раза выше, чем в отожженном крупнозернистом состоянии. После последующего отжига значения HV остаются почти постоянными до температур 300...350°C, но выше 350°C (температура

начала роста зерен) они резко уменьшаются. В то же время величина предела текучести  $\sigma_T$  (рисунок 2.7) значительно уменьшается уже после отжига при 250°C (температура начала заметных структурных изменений).

Для наноразмерных материалов характерно сочетание прочности и пластичности. Такие наноструктурные материалы обладают более высокими значениями прочности, ударной вязкости, усталости по сравнению с используемыми в настоящее время промышленными материалами. Например, наноструктурный титан VT1-0 после ИПД имеет очень высокие значения предела прочности  $\sigma_B = 1010...1040$  МПа и выносливости  $\sigma_{-1} = 591$  МПа, что превышает аналогичные параметры высоколегированного титанового сплава VT-6 ( $\sigma_B = 990... 1000$  МПа;  $\sigma_{-1} = 567$  МПа).

Во многих моделях объектов наноразмерного масштабного уровня принимается, что основные механические характеристики нанообъектов совпадают с их значениями, полученными из макроскопических экспериментов. При этом не учитывается, что структуры содержат всего несколько слоев атомов, а значения модулей упругости, полученных из микро- и макроэкспериментов, отличаются. Необходима оценка влияния масштабного фактора на механические характеристики материала с той или иной кристаллографической решеткой. В результате определяются зависимости коэффициента Пуассона и модуля нормальной упругости конечного (в одном из направлений) монокристалла от числа атомарных слоев.

## 2.4 МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТУГОПЛАВКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Нанокристаллические материалы тугоплавких соединений могут быть получены уплотнением при повышении температуры в условиях высоких давлений. Использовались плазмохимические порошки нитрида титана (TiN) со средним размером частиц  $d = 80$  и  $70$  нм, а также более мелкие порошки ( $d = 18$  и  $16$  нм). Формульный состав и теоретическая плотность  $\rho_T$  были оценены по данным химического и рент-

генофазового анализом и оказались следующими:  $d = 80$  нм –  $\text{Ti}(\text{N}_{0,96}\text{C}_{0,01}\text{O}_{0,03})_{0,925}$ ,  $\rho_T = 5,32$  г/см<sup>3</sup>;  $d = 70$  нм –  $\text{Ti}(\text{N}_{0,97}\text{C}_{0,01}\text{O}_{0,02})_{0,88}$ ,  $\rho_T = 5,255$  г/см<sup>3</sup>;  $d = 18$  нм –  $\text{Ti}(\text{N}_{0,9}\text{C}_{0,035}\text{O}_{0,065})_{0,89}$ ,  $\rho_T = 5,3$  г/см<sup>3</sup>;  $d = 16$  нм –  $\text{Ti}(\text{N}_{0,93}\text{C}_{0,045}\text{O}_{0,025})_{0,0925}$ ,  $\rho_T = 5,215$  г/см<sup>3</sup>.

На рисунке 2.8 показаны зависимости относительной плотности  $\rho$  образцов TiN диаметром 6...10 мм от температуры (длительность выдержки составляла 5 мин) при давлениях 4,0 и 7,7 ГПа. Повышение давления в области этих значений  $\rho$  мало сказывается на уплотнении, но заметно влияние исходной величины частиц на изменение плотности. Аналогичная картина наблюдается и при обработке нитрида титана высокими давлениями при комнатной температуре. Роль межчастичного трения, проявляющаяся в снижении уплотнения, оказывается существенной и при высокотемпературной консолидации ультразвуковым прессованием.

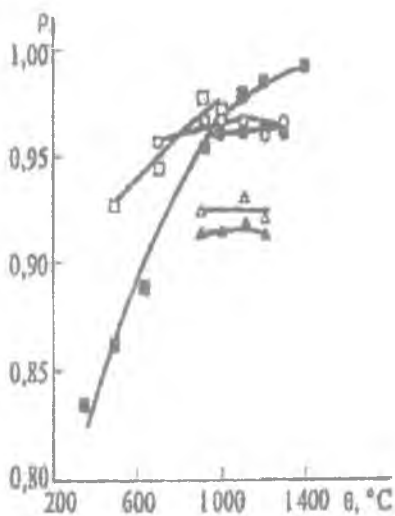


Рисунок 2.8 – Зависимость относительной плотности образца УДП TiN с различными исходными размерами частиц от температуры:

- –  $d = 80$  нм,  $p = 7,7$  ГПа; ■ –  $d = 80$  нм,  $p = 4,0$  ГПа;
- –  $d = 70$  нм,  $p = 7,7$  ГПа; ● –  $d = 70$  нм,  $p = 4,0$  ГПа; △ –  $d = 18$  нм,  $p = 7,7$  ГПа; ▲ –  $d = 18$  нм,  $p = 4,0$  ГПа

Твердость и упругие характеристики изменяются в основном в соответствии с изменением плотности. Однако применительно к твердости здесь выявились некоторые особенности влияния исходного размера частиц. На рисунках 2.9 и 2.10 показаны зависимости относительной плотности  $\rho$  соответственно от микротвердости HV (нагрузка на индентор – 0,5 Н) и модуля нормальной упругости  $E$  образцов, изготовленных из различных по величине ультрадисперсных (УДП) TiN. В терминах пористости ( $\Pi$ ) эти зависимости могут быть записаны следующим образом: HV:  $HV_K(1 - 4,7 \Pi)$  для  $d = 70...80$  нм; HV:  $HV_K(1 - 2,1 \Pi)$  для  $d = 16... 18$  нм;  $E_K(1 - 3,9\Pi)$ , где  $HV_K$  и  $E_K$  – значения твердости и модуля нормальной упругости для компактного состояния ( $\Pi = 0$ ;  $\rho = 1,0$ ), которые соответственно равны 26,2 ГПа ( $d = 70...80$  нм), 28,8 ГПа ( $d = 16... 18$  нм) и 490 ГПа.

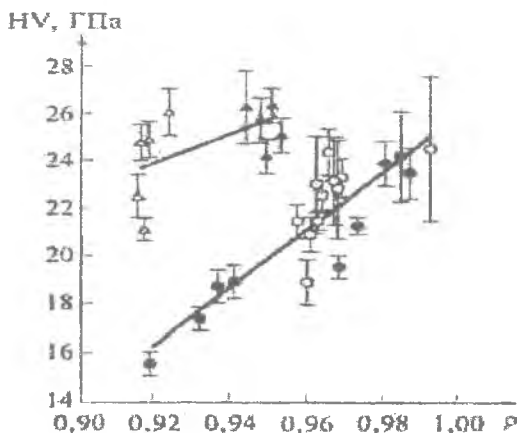


Рисунок 2.9 – Зависимость относительной плотности от микротвердости HV образцов, изготовленных из различных по величине УДП TiN:

▲ –  $d = 16$  нм;  $\Delta$  –  $d = 18$  нм;  $\circ$  –  $d = 70$  нм;  $\bullet$  –  $80$  нм

Линейный характер зависимостей характерен для многих порошковых материалов в области небольших интервалов плотности. В таблице 2.2 приведены данные о твердости беспористого нитрида титана с учетом сведений о нагрузке при измерениях, отклонении от стехиомет-

рии и тонкой структуры, а также результаты по изучению величины кристаллитов и микродеформации, полученные для образцов, изготовленных из УДП  $d = 16... 18$  нм и  $d = 70... 80$  нм.

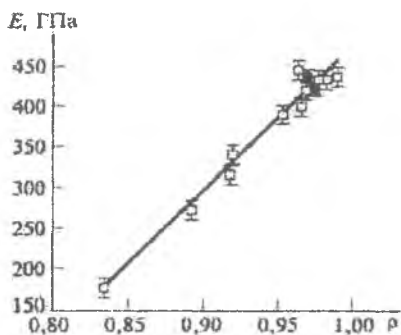


Рисунок 2.10 – Зависимость относительной плотности от модуля нормальной упругости  $E$  образцов, изготовленных из различных по величине УДП TiN:  $\circ$  –  $d = 80$  нм;  $\bullet$  –  $d = 70$  нм;  $\blacksquare$  –  $d = 18$  нм

Данные по твердости примерно в 1,5 раза выше по сравнению с результатами, известными для нитрида титана, изготовленного сквозным насыщением азотом металлического титана. Для обычных спеченных или горячепрессованных образцов нитрида титана твердость, как правило, не превышает 10... 15 ГПа. Значения, приведенные в таблице 2.2, также превышают значения HV для монокристаллических совершенных пленок и находятся на уровне результатов, реализуемых на пленках нитрида титана, получаемых разнообразными методами физического осаждения.

Значение  $E_x = 490$  ГПа совпадает с данными, полученными для беспористых образцов  $TiN_{0,9}$  и  $TiN_{0,87}$  и составляющими соответственно 530 и 470 ГПа.

Значения модуля нормальной упругости практически нечувствительны к размеру кристаллитов, что отражает сравнительно малую структурную чувствительность упругих характеристик.

При высоких давлениях и высокотемпературной консолидации УДП нитрида титана получают наноматериалы с высокими показате-

лями твердости, которые сравнимы с показателями для для пленок титана и превышают показатели твердости для обычного поликристаллического беспористого нитрида титана примерно в 1,5 раза. Этот показатель значительно ниже показателя, достигнутого на металлических наноматериалах, для которых это превышение составляет 4–6 раз. Такое различие связано с механизмом деформации хрупких и пластичных наноматериалов.

Т а б л и ц а 2.2. *Твердость беспористого нитрида титана (TiN)*

Характеристика образца	Метод получения	Нагрузка, Н	Твердость HV, ГПа	Примечание
TiN	Сквозное насыщение азотом титана	0,98	17,2	Компактные беспористые образцы
TiN <sub>0,96</sub>		0,98	19,0	
TiN <sub>0,86</sub>		0,98	19,8	
TiN <sub>0,83</sub>		0,98	20,8	
TiN <sub>1,0</sub>	Магнетронное напыление	0,02 ...0,05	23,6	Монокристалл (111) с минимальными искажениями
TiN <sub>x</sub>	Ионно-плазменное напыление	0,025	34,5	L = 20 нм L = 30 нм
TiN <sub>x</sub>	Напыление с использованием полого катода	0,1	35,3	L = 8 нм L = 11 нм
Ti(N,C,O) <sub>0,88...0,92</sub>	Консолидация	0,5	26,2	L = 50...70нм
Ti(N,C,O) <sub>0,84...0,89</sub>	УДП	0,5	28,8	L = 30...40 нм

## 2.5 ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Какие материалы относятся к наноструктурным?
2. Перечислите основные разделы структурной механики материалов.

3. Перечислите основные физико-механические характеристики фуллерита.
4. По каким признакам классифицируются нанотрубки?
5. Каковы физико-механические свойства нанотрубок?
6. Назовите области применения нанотрубок?
7. Какие методы используют при исследовании механических свойств тугоплавких материалов?
8. Следует ли учитывать масштабный фактор при исследовании наноструктурных материалов?
9. Опишите физические процессы, возникающие при формировании нанобъектов.
10. Существует ли подобие в поведении под нагрузкой разномерных структур?
11. По какому признаку классифицируются нанокompозиты?

## 2.6 СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 2

1. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы: учеб. пособие / Р.А. Андриевский, А.В. Рогуля. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 192 с.
2. Байдаровцев, Ю.П. Метод определения прочностных характеристик ультратонких слоев / Ю.П. Байдаровцев, Г.Н. Савенков, В.А. Тарасенко // Высокомолекулярные соединения (Серия А). – 1999. – Т. 41. – № 8. – С. 1302-1307.
3. Брок, Д. Основы механики разрушения / Д. Брок. – М.: Высш. шк., 1980. – 368 с.
4. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
5. Васильев, Д.М. Кристаллография: учебник / Д.М. Васильев. – 4-е изд. – СПб: Изд-во СПбГТУ, 2003. – 474 с.

6. Головнёва, Е.И. Молекулярно-динамический анализ динамического разрушения наноструктур / Е.И. Головнёва, И.Ф. Головнёв, В.М. Фомин // Физическая мезомеханика. – 2003. – Т. 6. – № 3. С. 37-46.

7. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2001. – 222 с.

8. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

9. Гуткин, М.Ю. Предел текучести и пластическая деформация нанокристаллических материалов / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько // Успехи механики. – 2003. – Т.2. – №1. – С.68-125.

## Глава 3

# ФРАКТАЛЬНАЯ РАЗМЕРНОСТЬ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

### 3.1 ФРАКТАЛЬНАЯ РАЗМЕРНОСТЬ И ФРАКТАЛЬНЫЙ КЛАСТЕР

Примерно до середины прошлого века физика стремилась к идеализации окружающего мира, который был разнообразен и многолик. Один объект этого мира, будучи даже очень похож на другой, все равно от него отличался, и чем глубже мы их изучали, тем больше различий обнаруживалось. С целью приведения удобных для расчета представлений об идеальном физическом объекте ученые пытались строить модели объектов реального мира из простых геометрических фигур: прямых линий, правильных окружностей, кубов, параллелепипедов, сфер и многогранников. Историческими объектами геометрического анализа служили 5 многогранников Платона, 13 многогранников Архимеда, 4 многогранника Кеплера-Пуансо.

Классическая кристаллография имела дело исключительно с идеализованными формами, в которые пыталась встроить все разнообразие окружающего мира, начиная с 1830 г., когда Гессель вывел 32 кристаллографических класса, содержащих элементы симметрии порядка 1,2,3,4,6, описывающие все возможные формы кристаллических тел в виде многогранников.

Традиционные методы геометрии, широко используемые в естественных науках, в том числе в материаловедении и механике деформируемых тел, основаны на приближенной аппроксимации структуры исследуемого объекта геометрическими фигурами, например, линиями, отрезками, плоскостями, многоугольниками, многогранниками, сферами. При этом внутренняя структура исследуемого объекта, как правило, игнорируется, а процессы образования структур и их взаимодействие между собой и с внешней средой характеризуются усредненными, интегральными параметрами. Это приводит к утрате значительной части информации о свойствах и поведении исследуемых систем, которые, в сущности, заменяются более или менее адекватными моде-

лами, причем скорее менее, чем более. В некоторых случаях такую замену с натяжками можно считать оправданной, но известны ситуации, когда использование топологически неэквивалентных моделей принципиально недопустимо.

При изучении достаточно массивных образцов с таким подходом можно было если не согласиться, то смириться. Переход к нанотехнологии и уход в проблемы наномира заставил искать новые геометрические и физические подходы. В 1975 г. бельгийский математик Бен Мандельброт ввел понятие фрактала и фрактальной геометрии для описания реальных объектов и математических абстракций. Название «фрактал» Мандельброт произвел от латинского «fractus», что означает дробный, ломаный, нерегулярный, фрагментарный, рекурсивный, создающий фрагменты неправильной формы, и определил как структуру, состоящую из частей, которые в каком-либо смысле подобны целой структуре. Определение это оказалось чрезвычайно широким, поскольку под него попадают практически все объекты реального мира. Любая попытка как-либо уточнить это определение приводит к его неоправданному сужению. В другой, тоже авторской трактовке, *фрактал – это самоподобная структура, чье изображение не зависит от масштаба*. Это рекурсивная модель, каждая часть которой повторяет в своем развитии развитие всей модели в целом. Фрактал, инвариантный при обычном геометрическом преобразовании, называется самоподобным. Основным термин фрактал подразумевает неупорядоченность, относится к структурам ярко выраженной иррегулярности, тогда как определение *масштабно-инвариантный* означает наличие некоторого порядка, хотя в окружающем мире нет ничего строго однородного или строго масштабно-инвариантного.

Таким образом, Мандельброт постулировал, что фрактальная структура обладает иерархичностью и масштабной инвариантностью (*скейлингом*), а одним из важнейших свойств фрактала является свойство самоподобия, т.е. вид фрактальной структуры не меняется в любом пространственном масштабе. Это означает сохранение принципа подобия при различных уровнях рассмотрения структуры – в идеале о

атомного силового микроскопа до наблюдений из кабины космического корабля.

Вырезав небольшую часть из структуры, имеющей свойства фрактальности, мы можем рассмотреть ее в некотором увеличении и обнаружить, что она подобна всей структуре в целом. Вырезав еще более мелкую часть из уже вырезанной части и увеличив ее, мы опять же с немалым удивлением обнаружим, что и она подобна первоначальной структуре. Подчеркиваем, не идеально идентична, а подобна.

Если рассматривать идеальную фрактальную структуру, такую операцию мы можем проделывать до бесконечности, и даже самые микроскопические частички будут подобны структуре в целом. Поскольку теоретики, а особенно математики, никогда не слышали, а уж тем более не применяли на практике такие скучные и прозаические понятия, как предел делимости материи, элементарная частица и прочее, то такая точка зрения имеет право на жизнь.

Природные же и техногенные фракталы имеют четко ограниченный интервал масштабов, в которых сохраняется принцип фрактальности и в которых они проявляют свою фрактальную природу. В реальности любой фрактал имеет некоторый минимальный и максимальный линейные масштабы, при выходе за пределы которых самоподобие пропадает или нарушается.

Когда в форме фрактала появляются элементы случайности, говорят о "случайных фракталах". Вести речь о самоподобии в этих случаях можно, но только в статистическом смысле, т. е. нельзя говорить о точных копиях, а только о совпадении статистических характеристик (когда проводится усреднение по всем статистически независимым реализациям объекта).

Основу фрактальной геометрии составляет так называемая аффинная геометрия. Она использует понятие аффинного (линейного) пространства и оперирует его свойствами. Множество  $R$  элементов  $x, y, z \dots$  называется линейным (аффинным) пространством, если:

1) каждым двум элементам  $x$  и  $y$  поставлен в соответствие элемент  $Z$ , называемый суммой элементов  $x$  и  $y$  и обозначаемый как  $x+y$ ;

2) каждому элементу  $x$  и каждому числу  $\lambda$  из некоторого поля  $\mathbb{F}$  ставлен в соответствие элемент  $\lambda x$ , называемый произведением числа  $\lambda$  на элемент  $x$ .

Аффинная геометрия задает только соотношения между объектами аффинного пространства и служит математической базой для описания фракталов. Мандельброт ввел также понятие размерности фрактальных объектов ( $D$ ).

Пусть мы имеем дело с круговым или сферическим объектом массой  $M$  и радиусом  $R$ . Справедливо соотношение  $M \sim R^E$ , где  $E$  – размерность (число координат) пространства. Для радиуса (эвклидова размерность 1) масса пропорциональна его длине, для круга (эвклидова размерность 2) масса пропорциональна площади круга ( $\pi R^2$ ), для сферы (эвклидова размерность 3) масса пропорциональна объему сферы ( $\sim R^3$ ). А вот для фрактальных объектов справедливо соотношение  $M \sim R^D$ , где  $D$  фрактальная размерность, не совпадающая с пространственной эвклидовой размерностью. Отсюда можно сделать вывод, что фрактальная геометрия описывает объекты с дробными размерностями. Как это можно понять и как это выглядит на практике, рассмотрим чуть позже.

Все сказанное выше подходит только для геометрических фракталов. На практике, в реальных физических системах, фрактальная размерность  $D$  выполняется не для любых масштабов длины, а ограничивается верхними и нижними пределами фрактальных объектов, которые являются не самоподобными.

Вводят понятие локальной и глобальной фрактальной размерности. Глобальная размерность оценивает рост числа объектов бесконечно малого диаметра, необходимых для того, чтобы покрыть данную форму, и изменяется от размерности гладкого объекта до размерности пространства. Её также называют размерностью Хаусдорфа – Безиковича.

Локальная размерность – размерность, характеризующая "квазиобъем" этого объекта с учетом протяженности соприкосновения общих элементов его форм и изменяющаяся от размерности гладкого объекта

о бесконечности. Еще одно название – мера Хаусдорфа. Для наглядности построим один из фрактальных геометрических объектов (кривая Коха) и найдем его размерность.

Возьмем отрезок прямой единичной длины, назовем его инициатором ( $K_0$  – рисунок 3.1, а) и разделим на три равные части. Теперь среднюю часть выкинем и заменим ее двумя такими же отрезками, равными  $1/3$  от первоначального ( $K_0$ ) и соединенными друг с другом и оставшимися отрезками, получив, таким образом, второе приближение – ломаную линию, составленную из четырех отрезков равной длины, и назовем ее генератором (рисунок 3.1, б). Далее каждый прямой отрезок получившейся ломаной линии будем преобразовывать согласно этому алгоритму. Будем повторять эту операцию до бесконечности, поскольку в математике нет понятия предела делимости материи. Каждый раз мы делим отрезок на три части, среднюю выбрасываем и добавляем ломаную линию, в результате чего первоначально прямой инициатор постепенно превращается во все более длинную изощренного характера ломаную линию, как это показано на рисунке 3.1, а – г.

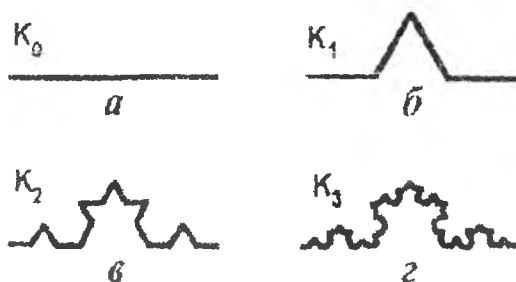


Рисунок 3.1 – Алгоритм построения кривой Коха

Поскольку на каждом шаге отрезок разбивался на три части, то в итоге получаем фигуру, названную Мандельбротом триадным тетрагоном (от греческого слова терос – чудовище, странное создание) Коха, длина стороны которого при каждом шаге уменьшается, стремясь в пределе к бесконечно малой величине, но число таких сторон адекватно увеличивается, стремясь к бесконечности. При этом при каждом

шаге длина кривой Коха  $L(\epsilon)$  увеличивается на треть и при бесконечном числе шагов длина линии бесконечна. На первом шаге алгоритма длина отрезка  $\epsilon$  составляет  $1/3$  от первоначальной длины. Тогда для кривой Коха вычисляется просто:

$$L = 4 \cdot \frac{1}{3} = \frac{4}{3} = 1,33.$$

На втором шаге алгоритма длина элементарного отрезка  $\epsilon = 1/9$ , соответственно длина кривой

$$L = 16 \cdot 1/9 = 16/9 = 1,777.$$

На третьем шаге алгоритма  $\epsilon = 1/27$  и длина кривой

$$L = 64 \cdot 1/27 = 64/27 = 2,370370.$$

Процесс этот можно продолжить до бесконечности, заметив, что с увеличением числа шагов  $n$  длина элементарного отрезка  $\epsilon$  стремится к 0, а длина кривой  $L$  стремится к бесконечности:

$$L = (4/3)^n, \quad \epsilon = (1/3)^n$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$  и из этих выражений получаем:  $n = (\ln(4/3) - \ln(1/\epsilon)) / \ln(1/3)$ .

Подставляя  $n$ , получим

$$L = \exp[n \cdot \ln(4/3)] = \exp[(\ln(4/3)/\ln(1/3)) \ln(1/\epsilon)].$$

Обозначив  $D = \ln 4 / \ln 3$ , получаем

$$L(\epsilon) = \epsilon^{1-D}.$$

Из последнего соотношения видно, что постоянным показателем остается только величина  $D$ , поскольку она не зависит от масштаба измерения и является характеристикой данной линии "кривая Коха". Она называется фрактальной размерностью, а сама кривая Коха представляет собой реальный объект, описываемый с помощью так называемого математического множества.

С геометрической точки зрения фрактальная размерность является показателем того, насколько плотно этот объект (линия, математиче

ское множество) заполняет плоскость или пространство. Аналогичным образом можно рассчитать фрактальную размерность других регулярных фракталов, например, плоского регулярного фрактала – салфетки Серпинского и множества других, измышленных математиками.

Логарифмируя, получим  $D = \ln(4)/\ln(3) = 1,2618$ . Получается, что фрактальная размерность кривой Коха больше, чем у линии, но меньше, чем у плоскости. На самом деле мы имеем дело с особым физическим (или математическим) объектом, относящимся к классу множеств. В зависимости от того, как мы его измеряем, он несколько меняет свои параметры, а возможно, и свойства. Это уже не линия, но еще и не полноценная плоскость. Кривую Коха можно растянуть в прямую линию, поэтому ее топологическая размерность равна единице. Фрактальная размерность, равная 1,2618, больше топологической, что и говорит о том, что кривая является структурой, отличной от линии, но еще не ставшей плоскостью.

Идеально гладкий лист бумаги есть символ плоскости, его топологическая евклидова размерность равна 2 и фрактальная с ней совпадает. Хорошо помятый лист бумаги уже представляет собой фрактал, площадь которого зависит от того, как мы его измеряем, хотя до акта помятости никаких сомнений не возникало, и измерить эту площадь мы могли легко и без проблем. Перевод объекта в иные рамки изменил его свойства. Интересен вопрос о фрактальной размерности тонкой мятой вуали, изготовленной из очень тонких нитей.

Другим математическим фракталом, имеющим аналоги как в нанотехнологии, так и в космогонии, является канторова пыль. Инициатором является единичный отрезок прямой линии. Первый этап построения состоит в разделении интервала на три части и удалении открытой средней части. Затем удаляются средние трети у каждого из  $N = 2$  оставшихся отрезков. И так продолжается до бесконечности. Образовавшееся множество остатков  $C$  определяется как двоичное, поскольку  $N = 2$ , и называется канторовым дисконтинуумом, но Мандельброт предложил его называть канторовой пылью.

В общем случае количество частей, называемое основанием, обозначается буквой  $b$ , причем отношение между  $N$ -й частью множества всем множеством определяется коэффициентом подобия  $r = 1/b$ . Множество, полученное в результате этих несложных манипуляций, само подобно, а его размерность определится как

$$D = \ln N / \ln(1/r) = \ln 2 / \ln 3 \approx 0,6309.$$

Изменяя алгоритм построения (можно делить на 5 частей и удалять четные и т.п.), можно получать и другие значения фрактальной размерности, лежащие в интервале  $0 \dots 1$ . С топологической же точки зрения все канторовы множества имеют размерность 0, так как по определению любая точка канторова множества отделена от любой другой, причем для ее отделения ничего не надо удалять. С этой точки зрения не никакой разницы между дисконтинуумом и конечным множеством точек. Однако, взяв один и тот же инициатор и применяя разные генераторы (разделяя инициатор на разное количество частей), мы каждый раз в итоге получим бесконечности, но разные. Каждая из этих бесконечностей будет характеризоваться своей фрактальной размерностью. Мы впервые получаем мощный инструмент для анализа разных бесконечностей с помощью фрактальной размерности. Интервал самоподобия различных природных объектов может содержать масштабы от долей микрометра при рассмотрении структуры пористых горных пород и сплавов металлов до десятков километров при рассмотрении рельефа местности и формы облаков.

В качестве примеров естественных (природных) фракталов можно привести деревья, облака, реку и разветвленную сеть ее притоков, систему кровообращения человека, морозные узоры на стекле и т.д. Само подобие предполагает, что копирование и масштабирование некоторого эталонного образа позволяет природе легко создавать сложную многомасштабную структуру. Если совершенно разные, но схожие между собой объекты характеризуются одной фрактальной размерностью, то мы вправе предположить, что они обладают и похожими свойствами в каком-то ограниченном масштабе. Поэтому, изучая свойства доступно

го фрактального объекта, мы можем прогнозировать свойства другого фрактального объекта, нам недоступного, но имеющего такую же фрактальную размерность, например, звездную систему.

На рисунке 3.2 приведены примеры различных фрактальных объектов, математических, природных и техногенных. Поражает подобие структур, имеющих совершенно разные масштабы измерения. Структура наноразмерной пленки и поверхность астероида, образец соединительной ткани человека (коллаген) и рельеф пустыни, срез микросферолита и срез дерева. Это наводит на мысль, что Природа живет по одним законам, понять которые поможет фрактальная геометрия и фрактальная физика.

Еще одним важным свойством фракталов является их иерархичность, т.е. способность повторяться в разных масштабах пространства и времени. Однако существует четкий, но не всеми признанный, критерий принадлежности объекта к фракталам — объект нельзя считать фрактальным, если он не обладает свойством самоподобия.

Математические фракталы обладают удивительной и неповторимой красотой. Сейчас известно громадное количество алгоритмов их построения и использование самых разных инициаторов и генераторов. В Интернете можно найти целые галереи различных математических фракталов. На рисунке 3.2 приведены в качестве примера математические фракталы "салфетка Серпинского", "дракон Пеано" и "губка Менгера".

Фрактальный агрегат каждого вещества формируется при определенных физических условиях, которые до конца не поняты. Тем не менее, то что уже известно, дает возможность использовать законы образования фрактальных агрегатов для создания материалов с необычными физическими свойствами. Так, можно создавать материалы, способные поглощать электромагнитное излучение в достаточно широком диапазоне длин волн, новые красители, жидкокристаллические системы, наноструктуры, твердые вещества с пористостью до 99% и новые технологии борьбы с накипью в паровых котлах энергетических установок и др.

## Математические фракталы



Салфетка  
Серпинского

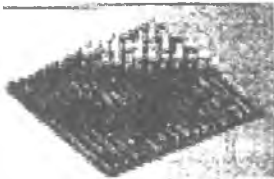


Дракон Пеано



Губка Менгера

## Реальные фракталы, природные и техногенные



Структура пленки CdHgTe,  
скан 1,8x1,8 мкм



Поверхность  
астероида



Срез сферолита  
пропилена, 70x70 мкм



Срез дерева



Коллаген на Ga подложке,  
скан 50x50 нм



Пустыня

Рисунок 3.2 – Примеры математических и реальных фракталов

Реальные физические структуры как природные, так и техногенные могут являться (а чаще всего и являются) суммой или разностью множеств с различной фрактальной и топологической размерностью. Причем ни одно из этих множеств нельзя исключить из рассмотрения без потери информации об объекте, даже если они пренебрежимо малы как во фрактальном, так и топологическом смысле. Таковую совокупность множеств, принято называть неоднородным фракталом.

Много вещей вокруг нас выглядят, похоже, вне зависимости от степени их увеличения. Многообразие Природы поражает, но подобие можно находить в ветвях деревьев, горах, облаках, реках и фактически повсюду в природе. Подобны друг другу, но различные объекты – капиллярная система человека и дельта реки, структура холма и структура фрактальной наноразмерной пленки

Работа Мандельброта была связана с реальной, наущной задачей, получившей название "Определение длины береговой линии". На самом деле проблема была в том, что длина государственной границы между двумя государствами оказывается разной для одного государства и для другого. Для Испании – Португалии и Бельгии – Нидерландов эта разница, согласно официальным сведениям, опубликованным в справочниках, может достигать до 20 %, что может привести даже к локальному конфликту, несмотря на то, что эти государства используют практически одни и те же языки по разные стороны одной границы разной длины.

Для начала рассмотрим более простую задачу об определении длины береговой границы озера. Если радиус озера представить величиной  $R$ , то периметр озера пропорционален  $2\pi R$ , а площадь поверхности этого озера  $S$  пропорциональна  $\pi R^2$ . Проведем измерение периметра этого озера. Интуитивно кажется ясным, что измеренная длина береговой линии озера  $L$  не должна зависеть от того, какой линейкой мы ее измеряем. Однако, как ни странно, это совершенно не так. Возьмем 100-метровую линейку и проведем измерение таким образом, чтобы концы линейки были на границе раздела вода – суша.

Полная длина ломаной линии – это периметр озера. Затем возьмем 10-метровую линейку и с ее помощью измерим периметр озера. В этом

случае он будет больше и будет лежать внутри предыдущего. Если измерить периметр озера 1-метровой линейкой, то он увеличится еще больше, и так далее. С каждым увеличением точности метрологического инструмента результат измерения неизменной береговой линии во время увеличивается.

На определенном этапе в нее начнут вписываться прибрежные скалы, валуны и камни, на каком-то этапе мы начнем учитывать песчинки и так далее. Таким образом, получается, что измеренный периметр озера зависит от масштаба измерения. По мере того как длина линейки (масштаб измерения) уменьшается, длина ломаной линии возрастает как  $L = I (R / I)^D$ , где  $I$  – величина используемого масштаба. Параметр  $D$  является фрактальной размерностью береговой линии. Береговая линия озера является множеством, занимающим промежуточное положение между обычной линией ( $D = 1$ ) и поверхностью ( $D = 2$ ), причем величина  $1 < D < 2$  тем больше, чем более изрезанным и неоднородным является берег.

Совершенно аналогичная ситуация при определении государственной границы. Разные страны измеряли ее разным масштабом измерения. Те, что поменьше – более тщательно, те, что побольше – более безалаберно. Вот и получилась разница порядка 20 километров. Интересно, какова длина границы Российской Федерации и как ее измеряли?

Отсюда следует вывод, что все границы между государствами, береговые линии, границы облаков и людских толп – суть фрактальные объекты. С определенными очень грубыми допущениями, их можно аппроксимировать кривой Коха, но лучше этого не делать, а, честно преодолевая трудности, заниматься измерением фрактальной размерности реальных физических объектов.

Важным понятием фрактальной геометрии и фрактальной физики является *перколяция*. Бродбент и Хаммерсли рассмотрели общую ситуацию, возникающую при случайном распространении жидкости через среду, когда абстрактные термины "жидкость" и "среда" могут быть интерпретированы в соответствии с физическим смыслом задачи. В

обычных процессах диффузии случайность есть не что иное, как случайные блуждания частиц жидкости. Примером может служить нерегулярное тепловое движение молекул в жидкости. Другой пример случайности Хаммерсли назвал протеканием, или перколяционным процессом, поскольку жидкость в среде ведет себя, как вода в перколяторе (например, кофеварке).

Диффундирующая частица в случае классического рассмотрения может достигать любой точки в среде. Иначе обстоит дело в случае перколяции. Наиболее характерной особенностью перколяционных процессов является существование порога протекания, ниже которого процесс распространения жидкости ограничен конечной областью среды. Жизненно важным примером является просачивание радиоактивных отходов в трещины и разломы горной породы. Вопрос заключается в том, останутся ли они локализованными в каком-то объеме или будут распространяться все дальше и дальше. И в этой задаче можно ожидать, что существует критический порог концентрации трещин. Величину порога протекания можно определить с помощью численного моделирования.

Похожей проблемой, имеющей огромный практический интерес, является распространение воды, вытесняющей нефть в пористых породах. В этом случае распространяющийся фронт жидкости (воды) может запереть нефть в некоторой области ("ловушке"), что приводит к инвазивной перколяции. Случайность, связанная с инвазией (вторжением) вытесняющей жидкости, зависит, помимо прочего, от динамики образования ловушек. Ловушки возникают в пористой нефтеносной среде при вытеснении нефти водой (один из хищнических способов добычи нефти), нефть в этих ловушках капсулируется и уже никогда не может быть извлечена! Причем необратимые потери нефти могут достигать очень больших величин.

Идеи и понятия теории протекания применимы и к распространению и взаимосвязи трещин и разломов в горных породах и в материалах, используемых в технике. Во многих приложениях не существует резкого различия между перколяционными процессами и диффузией.

Важным случаем является диффузия от источника. Возникающий фронт диффузии имеет геометрическую структуру, тесно связанную фрактальной геометрией протекания.

Для описания фрактальных структур, встречающихся на микро-наномасштабах, широко используют понятие *кластер*. Это – скопление близко расположенных, тесно связанных друг с другом частиц любой природы (атомов, молекул, ионов, ультрадисперсных и наночастиц) общим количеством 2-100 частиц. В последнее время термин кластер распространяется и на системы, состоящие из большого числа связанных макроскопических частиц. Введено также понятие фрактально-кластера, под которым понимают структуру, образующуюся в результате ассоциации частиц при условии диффузионного характера их движения. Основной чертой фрактального кластера является то, что средняя плотность частиц в нем  $\rho(r)$  падает по мере удаления от образующего центра по закону

$$\rho(r) = \text{const} / (r \cdot a),$$

где  $r$  – расстояние от центра.

Связь между размером кластера и числом частиц  $N$  (или массой фрактала) можно представить в виде

$$N \sim R^D,$$

где  $R$  – расстояние от центра кластера;  $a$  – размер частицы;  $D = d - a$  – фрактальная размерность кластера;  $d$  – размерность объемлющего пространства.

В другом виде это же соотношение можно представить следующим образом:

$$N = \rho(R/R_0)^D,$$

где  $R_0$  – размер частицы или мономера (все частицы полагаются равными по размеру);  $\rho$  – плотность массы (учитывает тип упаковки и плотность кластера).

Размерность кластера  $D$  не зависит ни от его формы, ни от типа упаковки в нем частиц. Она лишь служит количественной характери-

стикой того, как кластер заполняет занимаемое им пространство. Поскольку фрактальная система обладает свойством самоподобия, то его можно сформулировать следующим образом: если в окрестности точки, занятой кластером, выделить область относительно небольшого объема, то попадающие в него участки кластера будут подобны в физическом смысле. Таким образом, фрактальный кластер, построенный по случайному закону, имеет внутренний порядок, а свойство самоподобия следует понимать статистически.

Фрактальная размерность кластера служит количественной характеристикой того, как кластер заполняет занимаемое им пространство. Надо отчетливо понимать, что если кластер пористый или случайный, то это отнюдь не означает, что он фрактальный. Фрактальный кластер в большинстве случаев отличается тем свойством, что с ростом размеров его плотность убывает по закону, описываемому показателем степени в соотношении число частиц – радиус.

Типичным примером фрактального кластера является столь хорошо знакомая всем снежинка. Все снежинки самоподобны, но по утверждениям гляциологов на свете нет двух абсолютно одинаковых и идентичных снежинок. Мы этот факт не проверяли, но готовы с ним согласиться.

Фрактальная размерность кластера в принципе не описывает его форму, однако существуют другие характерные особенности кластера, которые также допускают его количественное описание. К их числу относится разветвленность кластера, являющаяся мерой числа связей, которые нужно перерезать, чтобы изолировать произвольно большую часть кластера. Необходимо, однако, все время помнить, что фрактальные кластеры одной размерности могут иметь несовпадающие другие характеристики, такие, как разветвленность. Типичная форма фрактального кластера приведена на рисунке 3.3.

Процесс взаимодействия кластера с электромагнитным излучением имеет свою специфику. Сечение рассеяния излучения на кластере, деленное на число частиц в нем, может сильно превышать сечение рассеяния излучения на отдельной частице. Сечение рассеяния излучения на кластере, отнесенное к отдельной частице кластера, зависит от раз-

мера кластера и его фрактальной размерности. Сечение поглощения нерезонансного излучения кластером является суммой сечений поглощения для отдельных частиц.



Рисунок 3.3 – Типичный фрактальный кластер

В силу интерференционных явлений фрактальный кластер может быть эффективным поглотителем излучения для длин волн, сравнимых с его размерами. Этот факт используется при нанесении покрытий на приемники инфракрасного излучения. Такие покрытия изготавливаются путем испарения металла и осаждения его на поверхность.

Осаждение имеет место в форме частиц, и эти частицы образуют фрактальный кластер на поверхности. Такие покрытия сильно поглощают в далекой инфракрасной области спектра. Весьма интересным представляется получение фрактальных кластеров, сильно поглощающих радиоволны, особенно в диапазоне действия радиолокационных станций.

Наиболее интересные оптические свойства фрактальных кластеров могут быть связаны с нелинейными оптическими процессами. Фрактальный кластер является набором случайно расположенных самостоятельных элементов, причем корреляции в конфигурации этих элементов определяют взаимодействие системы с фотонами. Поскольку конфигурация частиц в кластере не меняется в процессе взаимодействия с фотонами, то корреляция в их расположении проявляется тем сильнее, чем больше фотонов участвует в элементарном акте излуча-

тельного процесса. По этой причине нелинейные эффекты при взаимодействии излучения с фрактальными кластерами будут усиливаться.

С пористыми структурами также связано несколько странноватое для нашего восприятия понятие «вязких пальцев». Проблема их образования представляет интерес и для гидродинамики, и для физики пористых сред. Это явление связано с неустойчивостью фронта вытеснения в пористых средах, где очень вязкая жидкость вытесняется жидкостью, обладающей меньшей вязкостью. При контакте двух подобных разнородных жидкостей поверхность их раздела для двумерной задачи в случае покоя определяется действием капиллярных сил, и между двумя жидкостями существует разность давлений, определяемая как

$$(P_1 - P_2) = \sigma \left( \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right),$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе раздела между двумя жидкостями, а два главных радиуса  $R_x$  и  $R_y$ , описывают границу раздела жидкостей локально, как это показано на рисунке 3.4, где нижняя жидкость, обозначим ее индексом 1, вытесняет верхнюю жидкость – индекс 2. Жидкости расположены между двумя пластинами, имитирующими пористую структуру, на расстоянии  $b$  друг от друга.

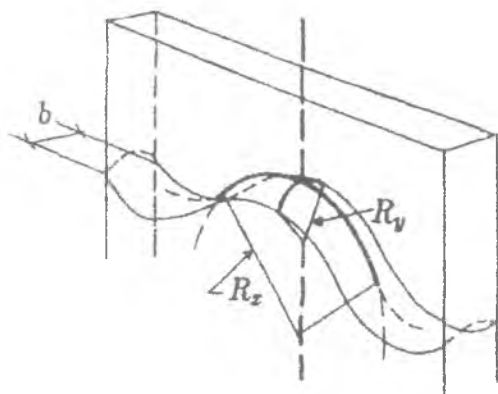


Рисунок 3.4 – Геометрия поверхности раздела жидкость – жидкость

Условимся считать радиусы кривизны положительными, если центр находится в жидкости 1. Радиус кривизны  $R_y$  определяется углом смачивания, который описывает, как именно граница раздела двух жидкостей соприкасается с пластинами, которые задают геометрию ячейки. Обычно  $R_y \sim b/2$ , и, кроме того, мы будем предполагать, что  $R_x \gg R_y$ . Если жидкости покоятся и жидкость 2 смачивающая, то  $p_1 > p_2$ .

Будем теперь инжектировать жидкость 1 с постоянной скоростью в точке  $z = -\infty$  и отводить жидкость 2 с такой же постоянной скоростью в точке  $z = \infty$ . Граница раздела между двумя жидкостями в этом случае будет двигаться с постоянной скоростью  $U$  вдоль оси  $z$ . Но если вязкость вытесняющей жидкости меньше вязкости вытесняемой жидкости, то граница раздела двух жидкостей оказывается неустойчивой. Энгельбертс и Клинкаберг, описывая свои наблюдения такого рода неустойчивостей при вытеснении нефти водой в пористой среде, предложили термин "образование вязких пальцев".

Физика процесса образования «вязких пальцев» определяется динамикой движения границы. Вследствие ее неустойчивости некоторые локальные области начнут двигаться быстрее, образуя «пальцы». Предполагается также, что «палец» выступает в ту сторону, куда движется фронт вытеснения, опережая остальную его часть. Следовательно, наибольший градиент давления в очень вязкой жидкости, образуется на конце «пальца» и его можно определить соответствующими формулами. Этот большой градиент индуцирует максимальную скорость течения жидкости непосредственно перед самым длинным «пальцем», который растет быстрее, чем фронт в среднем, а такая ситуация, как нетрудно видеть, неустойчива. Как только этот самый большой «палец» достигнет определенных размеров, весь процесс повторяется на его границе, в результате чего образуется ветвистая структура.

Саффмэн и Тейлор исследовали образование «вязких пальцев» на примерах вытеснения глицерина воздухом. Начальная граница раздела имеет мелкие нерегулярности, как это показано на рисунке 3.5, а. Поскольку давление воздуха одинаково, то эти нерегулярности начинают

развиваться на средней стадии, как это показано на рисунке 3.5, б. На поздней стадии более длинные пальцы тормозят рост соседей (рисунок 3.5, в).

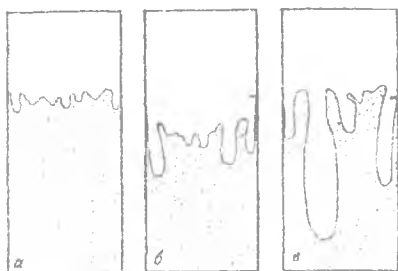


Рисунок 3.5 – Образование вязких пальцев в вертикальной ячейке

К настоящему моменту теория развития вязких пальцев достаточно разработана и нашла применение для объяснения многих физических процессов, в частности пробоев, диэлектриков, дендритного роста, процессов в пористых структурах.

### 3.2 РЕАЛЬНЫЕ ФРАКТАЛЫ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

Распространенность фрактальных структур в природе крайне широка. Фрактальны пористые минералы и горные породы; расположение ветвей, узоры листьев, капиллярная система растений; кровеносная, нервная, лимфатическая и др. системы в организмах животных и человека; реки, облака, линия морского побережья, горный рельеф и многое другое. Мало того, фрактальны практически все поверхности твердых тел. В последнее время появляются теории фрактального строения и принципов развития Вселенной, физического вакуума и много других разнообразных теорий. Возникает естественный вопрос, как рассчитывать фрактальную размерность реальных природных объектов или субъектов?

К настоящему времени разработано довольно много методов измерения фрактальной размерности, которые можно разделить на геомет-

рические (метод островов среза, Фурье-анализ профилей, метод вертикальных сечений, метод подсчета числа ячеек и пр.) и физические, связанные с использованием сложной физической аппаратуры (рентгенометриа, растровая электронная и просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, вторичная электронная эмиссия, малоугловое рассеяние электронов и нейтронов и т.д.).

Получаемая с помощью физических методов информация о характеристиках объекта носит косвенный характер и требует дополнительной обработки и осмысления. Геометрические методы можно условно разбить на два направления. Первое направление занимается непосредственным измерением фрактальной размерности собственно самой фрактальной структуры. Второе направление моделирует реальную фрактальную структуру с помощью известных математических структур или регулярных фракталов, фрактальная размерность которых уже известна, и приписывает изучаемой фрактальной структуре характеристики структуры-модели. Метод настолько же удобен, насколько неадекватен.

Разработано множество модельных механизмов формирования фрактальных структур и кластеров. Это во многом связано с развитием и все более широким внедрением вычислительной техники. Проведено огромное количество численных экспериментов, в которых выявлялись закономерности фрактальной природы реальных объектов на основе модельных механизмов. Среди моделей агрегации следует выделить модель агрегации с ограниченной диффузией (DLA или ОДА), модель ограниченной диффузии кластерной агрегации (DLCA – ОДКА) и модель кластер-кластерной агрегации (CCA – ККА).

Многие реальные физические процессы хорошо описываются ОДА-моделью. Это, прежде всего электролиз, кристаллизация жидкости на подложке, осаждение частиц при напылении твердых аэрозолей. В компьютерном моделировании ОДА-процесса на начальном этапе моделируемая область разбивается координатной сеткой на пиксели, в центре области устанавливается затравочное зерно, затем из удаленного источника на границе области поочередно выпускаются частицы, которые совершают броуновское движение и в конечном итоге прили-

падают к неподвижному зерну. После чего выпускается следующая частица. Таким образом, происходит рост ОДА - кластера.

При помощи ККА-процесса моделируются гелеобразование и формирование связанно-дисперсных систем. В этом процессе нет загравочного зерна. Все частицы совершают случайные блуждания и образуют кластеры, которые продолжают диффундировать, формируя кластеры больших размеров. В пределе система может превратиться в один гигантский кластер.

Традиционные методы геометрии, как было отмечено в начале раздела, широко используются в естественных науках, в том числе в материаловедении и механике деформируемых тел. Они основаны на приближенной аппроксимации структуры исследуемого объекта геометрическими фигурами, например, линиями, отрезками, плоскостями, многогранниками, сферами. При этом внутренняя структура исследуемого объекта обычно во внимание не принимается, а процессы образования структур и их взаимодействия между собой и с окружающей средой характеризуются интегральными термодинамическими параметрами. Это приводит к утрате значительной части информации о свойствах и поведении исследуемых систем, которые, в сущности, заменяются более или менее адекватными моделями. В некоторых случаях такая замена вполне оправдана. В то же время известны ситуации, когда использование топологически неэквивалентных моделей принципиально недопустимо.

В металлических материалах и сплавах существуют ячеистые или зернистые микроструктуры, чаще всего нанокристаллические. Они могут иметь фрактальный или нефрактальный характер. В развитых фрактальных структурах, образовавшихся в условиях самоорганизации и действия различных физических процессов, возникает конкуренция нескольких центров за доминирование на плоскости или в объеме. В результате такого соперничества редко возникают простые границы между территориями. Чаще происходит взаимопроникновение структур и их конкуренция за самые незначительные участки территории, что приводит к деформации и искажению нормальной структуры границы. Пограничные области в большей или меньшей мере неоднород-

но и непредсказуемо зависят от условий, характеризующих изучаемый процесс.

Может возникнуть и большее число конкурентов, что особенно характерно для неоднородных фракталов и их структур. Может случиться, что один центр захватит всю локальную область и полностью на ней доминирует, но и в этом случае его доминирующее положение ограничено. Подобного рода границы могут быть описаны исключительно фрактальной геометрией. Инструментом для описания подобных объектов служат фрактальные множества. Расчет фрактальной размерности и других характеристик реальных объектов немислим без применения современной компьютерной техники и компьютерных технологий.

В зависимости от размера реального объекта (фрактального агрегата) его изображение можно получить фотографированием в обычном оптическом, электронном растровом или просвечивающем микроскопе, сканирующем туннельно-зондовом или атомно-силовом микроскопе (три основные ступени увеличения исследуемого объекта).

Дальнейший анализ изображения для получения фрактальных характеристик сводится к тому, что поле изображения фотографии разбивается на конечное число элементов, в простейшем случае квадратов или пикселей. Яркость изображения в пределах каждого элемента считается одинаковой. Минимальный размер изображения определяется разрешающей способностью аппаратуры, что, в свою очередь, определяет качество фрактального анализа.

Оптимальным является случай, когда размер элемента изображения соответствует размеру частицы  $\rho$ , из которых затем образуется фрактальный агрегат. Размер кадра или области сканирования должен приблизительно соответствовать размеру фрактального агрегата. Число дискретных элементов изображения должно быть достаточно большим, чтобы масштабную инвариантность можно было проверить в достаточно широком диапазоне размеров. Поэтому желательно производить анализ структуры на всех трех уровнях, от оптической микроскопии по всем ступеням ее возможностей и до атомно-силовой микроскопии. В тех случаях, когда фрактальные свойства проявляются на масштабах,

не превышающих 1 мкм, для измерений можно использовать излучение с короткими длинами волн – рентгеновское или глубокий (вакуумный) ультрафиолет.

Геометрический метод весьма эффективно используется для природных ломаных форм типа описания броуновского движения. Его использовали, чтобы вычислить размерности побережий, границ и облаков, микропористых структур и наноразмерных частиц.

Метод подобия и геометрический метод для вычисления фрактальной размерности требуют измерения размера. Самым простым способом является разбиение изображения объекта (микрофотографии или схемы границ) посредством координатной сетки на квадраты или пиксели, с размером стороны  $h$ . Современная компьютерная техника позволяет это делать практически с любой точностью. Вместо нахождения точного размера фрактала, производится подсчет числа клеток, которые не пусты. Приравняем к этому числу переменную  $N$ . Уменьшение клеток делает подсчет более точным, что равносильно увеличению. Фактически увеличение  $e$  является равным  $1/h$ . Тогда формулу для фрактальной размерности

$$D = \log N / \log e,$$

заменяем с учетом произведенного разбиения на формулу

$$D = \log N / \log (l/h).$$

Уменьшение  $h$  будет делать размерность более точной. Для 3-размерных фракталов аналогичную операцию можно производить с кубами вместо квадратов, а для фракталов в одном измерении можно использовать отрезки. Метод счета клеток применим для природных форм, которые с трудом поддаются измерению, от фрактальных наноразмерных пленок до культуры бактерий.

Для определения фрактальной размерности можно применять также дисперсионный метод, состоящий в следующем. Используется временной ряд из  $N = 2^M$  отсчетов. На первом шаге из  $N = 2^M$  отсчетов вычисляется коэффициент вариации  $C_V(l)$ , с использованием всех  $N$  значений временного ряда. Затем каждые два соседних отсчета усред-

няются, и для вновь полученного временного ряда длиной  $N/2$  вычисляется  $C_v(2)$ .

На следующем шаге усредняются два отсчета из полученного на предыдущем шаге ряда длиной  $N/2$  и вычисляется  $C_v(3)$  и т.д. Данный процесс усреднения двух соседних отсчетов в пределах зерна укрупнения временной шкалы и расчета  $C_v(i)$  для вновь модифицированного ряда производится  $(M-1)$  раз до достижения ряда, состоящего только из двух отсчетов, каждый из которых есть результат усреднения первой или второй половины временного ряда. Затем строится в логарифмических шкалах график зависимости  $C_v(i)$  от размера зерна укрупнения временной шкалы. Вычисляется тангенс угла наклона  $\alpha(\text{tg}\alpha)$  прямой регрессии для отмеченных точек оси X. Фрактальная размерность временного ряда определится как

$$D = 1 - \text{tg}\alpha.$$

К непрямым геометрическим методам относится метод вертикальных сечений, состоящий в исследовании зависимости длины профиля поверхности разрушения от масштаба разрушения.

Максимальная достоверность достигается при анализе нескольких ориентаций профилей на обрабатываемой поверхности. Профили получают при шлифовании вертикальных сечений поверхности разрушения, покрытой твердым компаундом.

Зависимость длины профилей  $l$  от масштаба измерения  $\epsilon$  описывается уравнением

$$l(\epsilon) = l_0 \epsilon^{d-D'},$$

где  $d = 1$  – целая размерность линии,  $D'$  – размерность профиля. В методе вертикальных сечений непосредственно измеряется наклон зависимости  $\ln l(\epsilon)$  от  $\ln(\epsilon)$ , а размерность самой поверхности разрушения определяется по формуле

$$D = D' + 1.$$

Также к непрямым методам относится метод островов среза, состоит в получении зависимости  $A = f(P)$ , где  $P$  – периметр,  $A$  – площадь

островов, получающихся при сечении поверхности разрушения плоскостями, параллельными основной (средней) плоскости поверхности разрушения (рисунке 3.6, а).

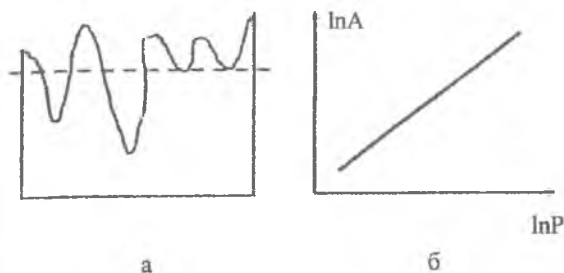


Рисунок 3.6 – Шлифование поверхности разрушения и средняя линия (а); регрессионная прямая в двухлогарифмических координатах (б)

Для получения таких срезов обычно применяется специальная технология. Поверхность разрушения сначала покрывают тонким слоем электролитически выращенного никеля, образец заливается компаундом и после затвердения компаунда подвергается ступенчатой полировке.

Получаемые при этом последовательные шлифы обрабатываются тем или иным способом, чаще всего с помощью анализатора изображения, который выделяет границы островов срезанной верхушки поверхности разрушения, что дает статистику точек на плоскости  $\ln P - \ln A$ . Наклон  $D'$  прямой, проводимой по методу наименьших квадратов, является размерностью береговых линий островов. Регрессионный анализ зависимости площади  $A$  островов от их периметра  $P$  в двухлогарифмических координатах показан на рисунке 3.6, б.

Для описания реальных объектов существует довольно большое множество различных типов фрактальных размерностей. Если использовать модельную систему фрактального пористого (перколяционного) кластера, то возникает вопрос, а что, собственно, понимать тогда под поверхностью, поскольку для нее возможно уже несколько определений, а не одно, как в случае классической физики? Как показано на ри-

сунке 3.7, это может быть внешний периметр  $D_h$  (иногда не совсем корректно с высоконаучной точки зрения, зато понятно и доходчиво, его называют кожурой или скорлупой), полный периметр  $D_b$  и неэкранированный периметр  $D_u$ .

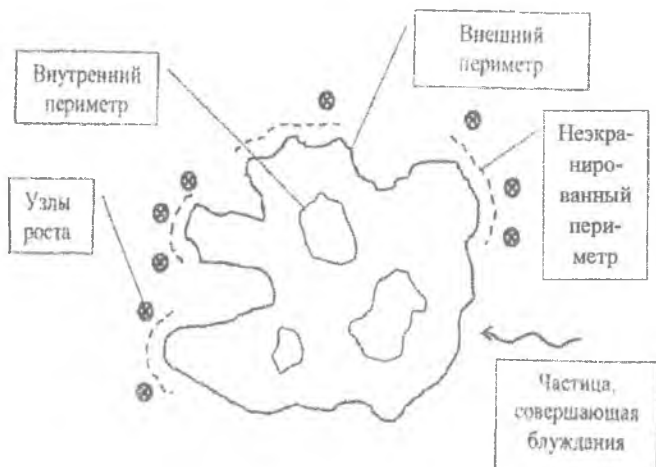


Рисунок 3.7 – Различные виды фрактальных поверхностей, возникающих при описании перколяционных кластеров

Неэкранированный периметр (показан штриховой линией) с размерностью  $D_u$ , – это области, где велика вероятность столкновения блуждающей частицы с границей кластера. Узлы роста образуют границу кластера, фрактальная размерность их множества  $D_g$ , а конкретный вид фрактала, образованного этими узлами, зависит от механизма роста кластера.

Наиболее применяемыми типами фрактальных размерностей, если так позволено будет выразиться, являются:

1. Химическая фрактальная размерность  $D_{хим}$ , которая учитывает расположение и величину всех химических связей. Они существуют между частицами кластера и определяются через соотношение

$$N = l^{D_{хим}},$$

где  $N$  – число узлов (частиц) в кластере, а  $l$  – длина химических связей между узлами.

2. Статистическая (массовая) фрактальная размерность объекта  $D_{\text{стат}}$ , характеризующая распределение всех узлов кластера в пространстве, и является фрактальной размерностью в обычном понимании.

3. Фрактальная размерность узлов роста  $D_g$  характеризующая пространственное распределение узлов, к которым далее могут присоединяться частицы в процессе роста кластера. Иногда ее называют фрактальной размерностью периметра роста.

4. Фрактальная размерность незранированной части поверхности  $D_u$ .

5. Фрактальная размерность минимального пути для блуждающей частицы, помещенной на кластер.

Эти величины связаны соотношениями:

$$D_{\text{хим}} = D_{\text{стат}} / (D_{\text{стат}} - D_g).$$

Поскольку  $D_{\text{хим}} = D_{\text{стат}} / D_{\text{мин}}$ , то  $D_{\text{мин}} = D_{\text{стат}} - D_g$ . Если образующиеся в процессах кристаллизации и конденсации критические зародыши новой фазы имеют фрактальное строение, значительный интерес представляет вопрос о дальнейшей эволюции кристаллизующейся системы. С учетом того, что  $D_{\text{хим}} = D_{\text{стат}} / D_{\text{мин}}$ , и предполагая, что для критического зародыша в процессах кристаллизации и конденсации свойственно  $D_g \sim D_{\text{стат}}$  при  $D_{\text{стат}} = 2,5$ , т.е. каждый узел фрактального кластера (в данном случае частицы критического зародыша новой фазы) является потенциальным узлом роста, получаем:

$$\lim D_{\text{мин}} = D_{\text{мин}}^{\text{крит}} \ll 1,$$

$$D_{\text{хим}} = D_{\text{стат}} / D_{\text{мин}}^{\text{крит}} = D_{\text{хим}}^{\text{крит}} \gg 1.$$

Значит, "химическая" фрактальная размерность системы в момент образования критических зародышей новой фазы возрастает до критического порогового насыщения. Это означает, что каждая частица жидкого расплава становится потенциальным узлом перколяционного кластера. Поэтому данное состояние системы можно охарактеризовать как состояние предкристаллизации жидкой фазы. В этом состоянии частицы расплава уже не движутся хаотически по броуновским траекториям,

а находятся в поле сил дальнего действующего притяжения между собой, в особенности, к узлам роста критических зародышей новой фазы. Процесс предкристаллизации характеризуется переходом жидкой фазы в состояние геля — своеобразного студня, подобного застывшему киселю. Центрами уплотнения данной системы являются критические зародыши новой фазы. Плотность системы в дальнейшем возрастает.

Поскольку при кристаллизации система не обменивается веществом с окружающей средой, то ее общее количество узлов  $N = \text{const}$ . При постоянном значении  $N$  рост химической фрактальной размерности системы приводит к снижению длины химических связей  $l$ . Когда химическая размерность достигает определенного критического значения  $D_{\text{хим}}^{\text{крит}} \gg 1$ , достигается критическое значение длины химических связей  $l_{\text{крит}}$ , которое соответствует химическому расстоянию между частицами в более плотной конденсированной фазе. С этого момента все составляющие систему частицы лавинообразно стремятся сконцентрироваться на узлах критического зародыша и находиться на расстоянии друг от друга, равном  $l_{\text{крит}} \ll l$ , что соответствует началу фазового перехода первого рода с образованием частиц новой, более плотной конденсированной фазы.

Однако с ростом фрактального кластера все большее число его узлов лишается возможности присоединения частиц жидкой фазы, то есть экранируется. Под экранированием понимается прекращение процесса роста на отдельных участках поверхности кластера. Экранированными узлами чаще всего являются узлы, расположенные во впадинах извилистой фрактальной поверхности кластера, куда вероятность проникновения частицы из мезофазы очень мала. Обычно частицы присоединяются к тем узлам роста кластера, которые более доступны для контакта в первые моменты попадания частицы на кластер. Такие узлы роста оказываются расположенными на выступах поверхности кластера. Поэтому экранированные узлы роста фрактального кластера остаются незадействованными. Они трансформируются в процессе роста кластеров во внутренние замкнутые поры и служат причиной возникновения внутренних напряжений и накапливают внутри себя

энергию, которая называется скрытой теплотой фазового перехода первого рода.

По мере дальнейшего роста частиц конденсированной фазы часть энергии, выделяющейся при образовании связей между атомами, не уносится, а аккумулируется в кластерах. Данный факт является одной из причин стабилизации температуры во время фазовых переходов первого рода. Это снижает тенденцию активного присоединения атомов расплава к фрактальным частицам новой фазы. За счет этого, в свою очередь, снижается плотность расположения атомов в кластерах по мере их роста, увеличиваются размеры и количество пор на периферии растущих фрактальных кластеров. Это приводит к тому, что непрерывный рост фрактальных кластеров в системе кристаллизующегося жидкого расплава не может продолжаться бесконечно.

Это также означает снижение вероятности дальнейшего роста фрактальных кластеров посредством присоединения атомов из расплава. Физической причиной этого является возникновение внутри кластеров процессов выделения и диссипации скрытой теплоты фазового перехода первого рода, которая была запасена при образовании связей кластер-частица. Таким образом, плотность кластера падает от центра к периферии, в этом же направлении снижается его фрактальная размерность, которая в центре кластера приближается к  $D = 3$  (плотная упаковка), а на границе к  $D = 2$ .

Применение модельных фракталов для моделирования реальных и приписывание затем реальным фракталам свойств модельных достаточно широко применяется вследствие его простоты, тем более, что диапазон совместимости целиком определяется добросовестностью исследователя. Подбирая тип структуры, ее параметры и свойства из числа известных фракталов, можно сопоставлять им исследуемую структуру. Чаще всего в качестве модельных фракталов используются достаточно простые структуры: ковер и салфетка Серпинского, кривые, снежинки и острова Коха, канторова пыль.

Физические методы измерения размерности, как отмечалось выше, менее популярны вследствие их технической сложности. Часто встречаются случаи, когда изучаемый материал имеет исключительно разви-

тую внешнюю поверхность или сложную трехмерную структуру взаимосвязанных пор различного размера и формы. К ним относится значительное количество наноматериалов, включая нанопорошки, аэрозоли, адсорбенты и пр. Для них специально были введены новые структурно-чувствительные параметры: поверхностная фрактальная размерность  $D_{fs}$  (наружная поверхность или поверхность пор) и фрактальная размерность порового объемного пространства  $D_{fv}$ . Методы определения являются отчасти калькой метода подсчета клеток (считаются либо молекулы и атомы адсорбата, либо используется связанное с ними какое-либо физическое свойство).

Одним из старых методов, обретшим новую фрактальную жизнь является метод ртутной порометрии. В этом методе в исследуемый пористый образец нагнетается или вдавливается жидкость с углом смачивания более  $90^\circ$  (ртуть, расплавленный сплав Вуда, глицерин) и измеряется зависимость объема вдавленной жидкости от внешнего давления. Ртуть привлекательна тем, что изменение объема вдавленной жидкости определяется по изменению электрического сопротивления проволоки, погруженной в жидкость на достаточном удалении от образца. Экологические и медицинские аспекты, связанные с таким «приятным и полезным» веществом, как ртуть, во внимание как-то не принимаются.

Для фрактальной параметризации пористых структур вводится понятие эффективного геометрического объекта (скейл), с помощью которого можно моделировать структуру материала с любой пористостью  $m$ . В этом случае под пористостью  $m$  понимают относительный объем порового пространства так, что  $m \sim 0$  для сред с малой пористостью (в пределе весь объем твердого тела – скелет материала), а  $m \sim 1$  для сред с большой пористостью (в пределе – поровое пространство). Скейл, сохраняя свойство самоподобия, не имеет фрактальной размерности, но характеризуется заданной пористостью  $m$  и степенным распределением числа пор по размерам.

Основная проблема представления фрактальных структур только с помощью фрактальной размерности в том, что сложность и однородность модельных фрактальных структур могут быть различны, хотя

величина их фрактальной размерности будет совпадать до четвертого знака. Это связано не только со сложностью и колоссальным многообразием реальных фракталов, но и с тем, что модельные регулярные фракталы задаются малым числом параметров и характеризуются только фрактальной размерностью (та же канторова пыль), и в принципе не могут охватить всего природного разнообразия. Структуры реальных материалов являются исключительно сложными стохастическими образованиями (стохастическими фракталами), самоподобными только в определенных рамках масштаба. Поэтому однозначная корреляция между фрактальной размерностью структуры и ее механическими, электрофизическими и прочими свойствами пока не найдена.

### 3.3 ФРАКТАЛЬНЫЙ ПОДХОД В МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Рассмотрим возможности фрактального подхода для описания процессов и структур микро- и нанотехнологии. Одним из самых хорошо изученных с незапамятных времен и самым до сих пор актуальным является процесс получения сталей и различных сплавов. Анализ процессов кристаллизации при их производстве есть путь для понимания процессов их разрушения во время дальнейшей эксплуатации. Процесс кристаллизации жидкого расплава в отсутствие директивного и организующего начала, в роли которого обычно выступает затравка, начинается в тот момент, когда в кристаллизующейся системе начинают самопроизвольно формироваться частицы новой конденсированной фазы. При этом они должны иметь радиус не менее определенного критического значения  $r_{кр}$ . Частицы с радиусом меньшим  $r_{кр}$  неустойчивы и исчезают, как работа, необходимая для образования их поверхности по мере увеличения радиуса зародыша  $r$ , нарастает быстрее, чем происходит снижение величины объемной энергии жидкой фазы при ее затвердевании. При увеличении частиц до размеров, превышающих  $r_{кр}$ , их дальнейший рост приводит к общему уменьшению энергии системы и является энергетически выгодным. Выигрыш в энергии тем больше, чем крупнее размер образующейся частицы твердой фазы. Поэтому такие частицы устойчивы и растут самопроизвольно.

С точки зрения термодинамики можно связать работу образования критического зародыша, его критический радиус, поверхность и степень пересыщения расплава, если знать молярный объем вещества критического зародыша и его химический потенциал. Вопрос в том, как это определить. Кроме того, непонятна физика и динамика процесса кристаллизации, при котором однозначно для формирования зародышей новой фазы с критическим радиусом  $r_{кр}$  необходимо преодолеть энергетический барьер определенной высоты, а все частицы с радиусом меньше  $r_{кр}$  по определению неустойчивы и сразу же исчезают.

Однако в условиях, далеких от термодинамического равновесия, структура вещества может быть описана при помощи математического аппарата фрактальной геометрии. В соответствии с этим возможно, что структура вещества, составляющего критический зародыш новой конденсированной фазы, образующейся в процессах кристаллизации сплавов, фрактальна и является фрактальным кластером, рост и развитие которого хорошо описываются теорией ОДА. Основным свойством такой фрактальной структуры является способность активно распространяться в объеме расплава при использовании малого количества вещества. При этом создаются ажурные и сильно разветвленные структуры, растущие в условиях взаимной конкуренции, что объясняет по крайней мере, качественно факт преодоления энергетического барьера.

Для того чтобы частицы новой фазы имели возможность участвовать в хаотическом тепловом движении, необходима их седиментационная устойчивость (седиментация – осаждение), т.е. низкая скорость оседания частиц. Фрактальные кластеры обладают гораздо большей седиментационной устойчивостью по сравнению с плотными трехмерными кластерами в силу своей рыхлой структуры и, следовательно, меньшей плотности. К тому же для образования фрактального кластера необходимо меньшее по сравнению с плотным кластером количество частиц, поскольку плотность частиц фрактального кластера снижается от центра к периферии. Это означает, что для него практически не существует поверхности раздела с окружающей средой, а имеется плавный переход в окружающую среду – расплав.

Фрактальная структура критического зародыша более реалистична с точки зрения статистической вероятности столкновения небольшого числа частиц жидкой фазы (расплава). Вполне возможно, что в случае, когда критический зародыш новой фазы имеет фрактальное строение, то не существует энергетического барьера для его образования. Поэтому образование зародышей твердой фазы в виде фрактальных кластеров оказывается термодинамически наиболее выгодным процессом и может происходить самопроизвольно.

Вследствие иерархического принципа строения материи процесс кристаллизации и рост фрактальных частиц на начальных этапах имеют ступенчатый характер. Сам термин "критический зародыш" при этом остается справедливым, однако физический смысл его приобретает иное значение. Скорость роста конденсированных фрактальных частиц новой фазы остается очень малой, пока их радиусы не достигнут критического размера. Параметром состояния структуры является фрактальная размерность  $D_{\text{класт}}$  распределения частиц в кластере. Сам кластер находится в трехмерном объеме расплава. Как только структура расположения частиц в критическом зародыше становится таковой, что фрактальная размерность образовавшегося из них кластера  $D_{\text{класт}} = 2,5$ , кластер приобретает особые свойства.

Структура такого кластера становится пористой, и в нем одновременно возможна двусторонняя перколяция (протекание). Образуются два вложенных друг в друга перколяционных кластера. Один кластер состоит из твердого материала, а другой – из материала среды, окружающей кластер. При этом возможны различные процессы, связанные с перетеканием материала. Поверхность такого кластера имеет фрактальную размерность  $D_{\text{класт}} = 3$  и ведет себя как обычное твердое тело, имеющее объемные свойства. Теоретически любая точка этого твердого тела достижима снаружи для материала расплава, поэтому критический зародыш новой фазы представляет собой идеальный пористый объект.

Для кластера с размерностью  $D_{\text{класт}} = 2,5$  геометрическая фрактальная размерность поверхности критического зародыша новой фазы имеет максимальное значение, что приводит, в свою очередь, к максималь-

ной площади поверхности данного объекта. Соответственно, в системе возникает максимальное стремление уменьшить эту вновь образующуюся площадь поверхности критических зародышей новой фазы. Достижение такого состояния системы определяется как начало процесса кристаллизации или фазового перехода первого рода.

Одной из физических причин возникновения конкуренции может служить следствие уменьшения вероятности присоединения частиц к кластерам и наступление момента недостаточности количества выделяемой при этом системой теплоты для выполнения принципа взаимности Онзагера, или принципа противодействия. Принцип взаимности Онзагера является важным положением теории неравновесных процессов. Согласно ему в результате действия на систему какой-либо внешней силы в ней появляются внутренние силы, направленные на компенсацию действия внешней силы.

При охлаждении кристаллизующейся системы в ней возникает градиент температур, направленный от центра расплава к стенкам сосуда в котором этот расплав кристаллизуется. В этом случае принцип взаимности Онзагера проявляется в стремлении кристаллизующейся системы к компенсации температурного градиента за счет теплоты, которая выделяется при образовании связей между элементами уплотнения.

В таком случае при использовании ККА-механизма кластеризации система переходит на новый, более эффективный уровень диссипативных процессов, который заключается в активизации взаимодействия между фрактальными кластерами. За один акт взаимодействия между кластерами образуется множество связей между частицами, которые находятся в активных граничных зонах фрактальных кластеров, тогда как на предыдущем уровне (ОДА – механизм сборки фрактальных кластеров) за один акт роста структуры возникала лишь одна связь. Это приводит к гораздо более интенсивному выделению и диссипации теплоты, что необходимо для соблюдения принципа взаимности Онзагера при неравновесных процессах.

При этом в целом по системе при переходе к механизму кластерной агрегации за один акт роста возникает меньшее количество

межчастичных связей в единицу времени, чем на предыдущем уровне структурирования системы (ОДА – механизм). Это происходит за счет меньшего значения концентрации в системе структурных элементов второго уровня (фрактальных кластеров) по сравнению с количеством структурообразующих единиц первого уровня (отдельных атомов из расплава). Следствием уменьшения во времени (или при переходе с масштаба на масштаб) числа возникающих в системе связей между фрактальными частицами новой конденсированной фазы и количества выделенной энергии является уменьшение производства энтропии в целом внутри системы. Это полностью соответствует поведению неравновесных самоорганизующихся по иерархическому принципу систем.

Состояние системы на конечном этапе фазового перехода первого рода характеризуется отсутствием как локальных, так и объемных макромасштабных областей, в которых примеси и другие элементы, не вошедшие ранее в кристаллическую структуру, обладали бы размерностью распределения свойств  $D_{\text{класт}} = 3$ . Данные области, следовательно, располагаются целиком в граничных межзеренных зонах твердой структуры сплава и находятся в более структурированном уплотненном состоянии под воздействием силового поля плотных областей системы. Естественно, что в полупроводниковых структурах картина будет существенно отличаться.

Таким образом, по достижении момента формирования зернистой структуры в системе кристаллизующегося расплава временной интервал фазового перехода первого рода считается завершенным. Качественный скачок при образовании зернистой структуры, трактуемый как фазовый переход первого рода, визуально отображается в потере системой текучести, приобретении устойчивой формы слитка и сохранении ее при деформациях. Кристаллизация из расплава сталей и сплавов относится к фазовым переходам первого рода в открытой неравновесной системе, который осуществляется посредством последовательно-параллельных фазовых переходов второго рода.

Управляющим механизмом структурообразования по иерархической схеме является принцип минимума производства энтропии в про-

цессе диссипации энергии. На этапе зарождения и роста фрактальной частицы новой фазы происходит увеличение суммарной поверхности раздела фаз, которая характеризуется величиной свободной поверхностной энергии, что повышает энергетическую составляющую системы. Это является движущей силой для частичного слияния граничных зон кластеров и формирования структур высшего масштаба.

Управляющим механизмом формирования зернистой структуры и кластеров является стремление уменьшить свободную поверхностную энергию. Экспериментальные исследования показывают частичное сохранение индивидуальности кластеров, фрагментов и блоков в структуре зерна. Причиной этого является сохранение остаточной пористости на границах структурных элементов каждого масштабного уровня. Именно пористость является носителем энергии границ зерен и структурных элементов других масштабных уровней. При формировании зернистой структуры происходит также перераспределение компонентов системы исходного расплава, заключающееся в концентрации примесей, легирующих элементов и углерода на границах зерен. При этом данные компоненты заполняют некоторый объем пор на границах зерен, что является термодинамически выгодным фактором, т.к. приводит к снижению энергии границ зерен и, следовательно, снижается значение свободной энергии в целом по системе твердого сплава.

Наличие пор и различного рода примесных и легирующих компонентов приводит к тому, что имеется существенное различие как в составе, так и в структуре центральной и периферийной части структурных элементов стали и сплавов. Пористая структура граничных зон является неотъемлемым элементом иерархической структуры, пористость и разрежение структуры вещества закономерно увеличиваются по мере продвижения от центра к периферии. В процессе кристаллизации структурные элементы неизбежно взаимодействуют друг с другом посредством контакта граничных слоев. При этом обязательно будут образовываться участки несплошности и лакуарности между конденсированными центральными областями структурных элементов, что будет оказывать влияние на процессы дальнейшей эволюции при эксплуатации образца. Несплошности играют роль генераторов при обра-

зовании субмикротрещин и микротрещин, которые возникают в основном по границам раздела структурных элементов твердого материала.

Величина свободного объема на границе раздела является мерой лакунарности, которая является одновременно мерой отклонения границы раздела от равновесия. Чем больше количество и объем лакун, тем дальше граница от равновесного состояния и тем ближе к состоянию двух не взаимодействующих поверхностей, которое является критическим с точки зрения возможного разрушения системы. С другой стороны, содержание пустот не может быть нулевым, т.к. тогда граница раздела потеряет свои защитные свойства. Имеется оптимальное значение содержания пустот в граничном слое, соответствующее равновесному состоянию границы раздела. Может существовать не одна, а несколько неравновесных границ (в отличие от равновесной), т.к. свободная поверхность в зависимости от температуры, давления, примесей может находиться в разных структурных состояниях, между которыми возможны структурные фазовые переходы.

На границе фрактального кластера всегда распределено некоторое физическое свойство, ответственное за интенсивность присоединения частиц к кластеру. В идеализированном случае в трехмерной системе процесс роста фрактального кластера должен завершаться в тот момент, когда значение фрактальной размерности распределения этого свойства  $D = 2$ , то есть достигает размерности поверхности. При этом формируются фрактальные кластеры определенного размера. В реальности же прекращение роста фрактальных кластеров наступает еще раньше при достижении в системе критических значений такого параметра, как концентрация кластеров, поэтому формирование граничного слоя фрактальных частиц конденсированной фазы остается незавершенным. Фрактальная размерность граничных слоев остается в пределах  $2,5 > D > 2$ . Если бы происходила достройка граничных слоев фрактальных кластеров до равновесного значения фрактальной размерности  $D = 2$ , то стабилизирующее влияние граничного слоя отрицательно сказывалось бы на возможности дальнейшей кристаллизации. На практике же, как известно, наблюдается самопроизвольная кристал-

лизация расплавов по достижении температуры кристаллизации при нормальном давлении, т.е. без дополнительных нагрузок на систему.

Рассмотрим дальнейшую эволюцию образовавшейся поликристаллической структуры. Образованием зеренной структуры сплавов достигается лишь формирование уплотненной конденсированной фазы структурированной по иерархическому принципу и имеющей набор масштабных уровней структурных элементов, причем на всех уровнях структура фрактальна. Кристаллическая упорядоченность внутренних областей структуры на данном этапе формирования сталей и сплавов отсутствует. Следующий шаг эволюции – формирование кристаллически упорядоченной внутренней части, которая обособлена и вместе с тем тесно взаимосвязана с фрактально упорядоченной граничной зоной структурного элемента. Данное явление известно как явление посткристаллизации, и оно имеет место при аномально низких температурах – около  $2/3$  от температуры плавления. Обнаружено, что это происходит внутри фрактально расположенных пор твердого сплава. Образующиеся в результате рекристаллизации области с упорядоченной кристаллической структурой (кристаллиты) оказываются расположенными так же фрактально, как были расположены поры, а межзеренные границы не изменяют свой фрактальный характер. Фрактальное иерархическое строение поликристаллических сплавов в целом сохраняется.

При этом в локальных областях, на каждом масштабном уровне, происходит трансформация твердого сплава из фрактальной структуры в более плотную и прочную структуру, имеющую трехмерную кристаллическую упорядоченность в расположении частиц. Структура граничных зон кристаллитов является фрактальной, она имеет дробную размерность заполнения веществом сплава трехмерного пространства  $2 < D < 3$ .

Посткристаллизация, по сути, является неравновесным диссипативным процессом, который возникает в результате необходимости компенсировать температурный градиент от дальнейшего охлаждения системы. Поскольку одним из свойств фрактальных кластеров является аккумуляция части энергии, выделяющейся при образовании связей

между атомами, то благодаря этому свойству фрактальные кластеры новой фазы, образующиеся в процессе кристаллизации сплавов, содержат значительное количество дополнительной энергии, что создает напряжения во фрактальном кластере и, в итоге, приводит к его неустойчивости. Можно сказать, что при этом система еще раз включает механизм диссипации энергии, которая была накоплена, но не рассеяна в процессе фазового перехода первого рода. Диссипация этой энергии и проявляется в качестве эффекта посткристаллизации.

Начало процесса посткристаллизации характеризуется достижением критического градиента температуры между внутренней частью фрактальных кластеров, составляющих твердое тело, и окружающей среды. При этом внутренняя часть элементов, составляющих фрактальную структуру твердого сплава на каждом масштабном уровне, претерпевает акт рекристаллизационного упорядочения – уплотнения структуры с образованием трехмерноупорядоченной объемной части для каждого составляющего звена и масштаба конденсированной иерархической системы.

Одновременно происходит "вытеснение" зоны с фрактальной пористой разреженной структурой из внутренней части структурных элементов на их периферийную область. Это объясняет обнаруженный многими исследователями пористый фрактальный характер внутренних межзеренных границ в сплавах при комнатной температуре. Неотъемлемым свойством фрактальных структур является наличие флуктуации плотности. Например, в направлении прямой, проведенной через какую-либо область объекта с фрактальной структурой, плотность вещества кластера будет сильно различаться. В связи с этим процесс посткристаллизации характеризуется значительными флуктуациями многих параметров во времени.

В процессе посткристаллизационной трансформации фрактальной структуры сплава в кристаллическую структуру происходит пространственная перестройка и увеличение количества связей между частицами (уплотнение твердой фазы), а также упорядочение связей по длинам и энергиям.

Такие процессы, происходящие с фрактальной структурой, должны быть связаны с флуктуациями выделяющейся в процессе образования дополнительных связей энергии. Поэтому данный тепловой процесс может рассматриваться как фрактальный шум. Фрактальным шумом называется последовательность случайных значений какой-либо величины, лежащей в определенных пределах.

Поликристалл можно рассматривать как перколяционный кластер. Совокупность границ зерен можно представить как арочную конструкцию, состоящую из межкристаллитных химических связей (мостиков) и пустот. Признаком процесса образования уплотненной трехмерно-упорядоченной объемной части структурных элементов кристаллической системы, происходящего за счет рекристаллизации вещества во фрактально расположенных порах, может служить начало резкой усадки твердых тел при некотором их охлаждении ниже температуры кристаллизации (около  $2/3$  от температуры плавления сплава). Процесс кристаллизации можно охарактеризовать как уплотнение вещества под воздействием сжимающих напряжений термической природы. Вследствие этого на конечном этапе формирования кристаллически упорядоченных областей в сплаве остается своего рода память о процессе, который привел к их возникновению.

Иначе говоря, в кристаллически-упорядоченных областях структуры всегда имеются "носители памяти" – элементы, которые поддерживают остаточные сжимающие напряжения в кристаллической структуре. Они называются дислокациями, и с классической точки зрения считаются дефектами кристаллической структуры.

Фрактальный подход к биологическим структурам для всех нас представляет исключительный и чрезвычайно прагматический интерес, поскольку мы и есть такие структуры, а функциональные устройства, полученные нанотехнологиями, в большой степени будут иметь биологическую природу. Развитие этого направления подошло уже к грани дозволенного ортодоксальным мышлением. Фрактальность биологических объектов может формироваться как детерминированными, так и шумовыми механизмами. Наличие хаоса в биологических системах может приводить к высокой чувствительности биологических объ-

ектов к сверхслабым внешним воздействиям по механизму стохастического резонанса.

Сущность этого эффекта состоит в том, что при воздействии на какую-либо нелинейную систему слабого периодического сигнала эффект воздействия значительно увеличивается, если на эту систему действует одновременно и шумовой сигнал (внешний шум или шум внутреннего происхождения). Обнаружено, что участие в организации деятельности мозга низкочастотных шумов включает в себе возможность передачи и обработки сверхслабых, подпороговых сигналов в нервной системе.

В порядке косвенного подтверждения принципа "фрактал – к фракталу" можно привести следующие хорошо известные, но не слишком популярные в массах факты: синтезированная компьютером человеческая речь не обладает фрактальными свойствами и плохо воспринимается на слух. Симфоническая музыка обладает фрактальными свойствами и, как правило, хорошо воспринимается среднестатистическим слушателем, тогда как музыка типа "тяжелый рок" не обладает фрактальными свойствами и многими слушателями воспринимается тяжело и оказывает угнетающее воздействие на центральную нервную систему. Причина красоты и гармоничности музыки определяется ее фрактальными свойствами.

Можно с осторожностью предположить, что по мере нашего понимания роли фрактальных структур и процессов в биологии мы будем иметь дело, по существу, с новым видом информационного взаимодействия в природе – фрактальным взаимодействием. Под этим взаимодействием можно понимать явление передачи биологически значимой информации между процессами разных временных и пространственных масштабных уровней, целиком определяемое их взаимным подобием. Для такого взаимодействия особую значимость имеет диапазон низких частот.

Фрактальные кластеры являются промежуточным звеном между молекулярной формой и конденсированными формами материи и обладают особыми физико-химическими свойствами. Как промежуточная структура вещества кластеры должны играть основную формооб-

разующую роль в формировании свойств и характеристик более высокоорганизованных конденсированных веществ и процессов, что и имеет место в живых системах.

С большой достоверностью можно предположить, что фрактальные кластеры играют определяющую роль при формировании в организме дифференцированных (специализированных) тканей. В живых системах имеется огромное количество фрактальных анатомических структур и биологических процессов. Фрактальные структуры в человеческом организме являются результатом медленной динамики эмбрионального развития и эволюции.

Динамические фрактальные флуктуации играют большую роль в эмбриогенезе, и фрактальные алгоритмы развития должны включаться на ранних стадиях роста организма – до появления специализированных структур и устойчивых биохимических связей. Однако нас в первую очередь интересуют волновые процессы во фрактальных структурах, которые можно условно разделить на два типа.

Во-первых, распространение волн во фрактальных структурах, когда фрактал является средой распространения.

Во-вторых, генерация и рассеяние волн фрактальными структурами, когда волны распространяются в однородной среде с погруженными в нее фрактальными неоднородностями.

Фрактальные свойства самих волновых полей и сигналов могут проявляться в различных ситуациях, которые также делятся на два класса. В однородных или регулярно неоднородных средах фрактальные свойства волновых полей появляются вследствие нелинейных взаимодействий волн или нелинейной динамики лучей. В статистических волновых задачах фрактальность обусловлена диффузионными или кинетическими процессами.

Исследования волновых явлений во фрактальных материалах привели к понятию фрактонов – локализованных колебательных состояний на фракталах, сменяющих обычные фононные состояния при частотах, превышающих некоторую частоту перехода (кроссовера). Плотность распределения фрактонов по частотам имеет в силу масштабной инвариантности степенной вид. Показатель степени определяется так называемым

ваемой фрактонной (спектральной) размерностью, которая в случае фрактонных выполняет роль размерности пространства в низкочастотной асимптотике плотности состояний.

Фрактонные свойства, первоначально исследованные для материалов, имеющих фрактальную структуру в малых, не превышающих нескольких микрометров масштабах, могут проявиться в естественных и искусственных фрактальных структурах на существенно больших масштабах. Для фрактальных материалов теория фрактонных исчерпывающе решает проблему определения спектра механических колебаний и условий локализации волн.

Структура спектра колебаний фракталов определяется масштабами, ограничивающими диапазон проявления фрактальных свойств материала, и значением спектральной размерности. На больших масштабах колебания имеют обычный фоновый спектр. В пределах масштабов фрактальной структуры колебания представляют собой локализованные состояния (фрактонны) со степенной плотностью распределения по частотам, определяемой спектральной размерностью.

На меньших масштабах спектр колебаний определяется свойствами составляющих структуру частиц. При конкретных применениях теории фрактонных проблема заключается в определении значения спектральной размерности.

Оказалось, что значение спектральной размерности зависит от деталей структуры и природы действующих между ее элементами сил.

Что касается детального изучения формы волновой функции фрактонных, то здесь пока нет большого разнообразия подходов. Как правило, применяют модель суперлокализованной волновой функции. Рассмотрение же результатов численного определения форм волновых функций фрактонных показывает, что их структура значительно сложнее, и исследования в этой области должны, по-видимому, развиваться.

Излучение и рассеяние волн фракталами связано с рассеянием волн случайной фрактальной поверхностью. Такая поверхность не дифференцируема и, в отличие от рассеяния гладкой поверхностью, угловое распределение интенсивности рассеянного поля не определяется рас-

пределением наклонов поверхности, а имеет степенной вид с показателем степени, определяемым фрактальной размерностью поверхности.

Такой же вид угловой зависимости рассеяния имеет место при малом угловом рассеянии света, рентгеновских лучей или нейтронов реальными материалами с фрактальной структурой. Измерение угловой зависимости рассеяния – практически единственный метод определения фрактальной размерности реальных материалов. Связь показателя угловой зависимости с фрактальной размерностью неоднозначна и зависит от принятой модели структуры. Речь может идти о пористых материалах с развитой внутренней фрактальной поверхностью или о материалах, имеющих структуру фрактального агрегата.

В этих случаях реализуется режим однократного рассеяния. В случае многократного рассеяния фрактальная структура рассеивателя проявляется более ярко. Коррелированность фрактальных структур в широком диапазоне масштабов приводит при многократном рассеянии к возникновению спектра аналогичных фрактонам коллективных возбуждений рассеивателей. Это существенно меняет картину рассеяния на фракталах по сравнению со случаем независимо распределенных в пространстве рассеивателей. В случае резонансных рассеивателей существенно меняется форма резонансной кривой поглощения. Поглощение медленнее спадает при отстройке от резонанса. Коэффициент поглощения и сечение рассеяния волн фрактальной структурой в расчете на одну частицу растут. А при достаточно малой фрактальной размерности рост сечения рассеяния настолько велик, что можно говорить о переходе видимость-невидимость.

При излучении волн фрактальными структурами особенности возникают уже в простейшем случае независимых излучателей с фрактальным расположением в пространстве, вследствие необычной зависимости интенсивности излучения фрактальной структуры от расстояния. Структура волнового поля имеет выделенный масштаб – длину волны. Фрактальная структура, предполагающая масштабную инвариантность, может проявиться здесь либо на масштабах, превышающих длину волны, либо при наличии самоподобного спектра волн, например, стационарных спектров волновой турбулентности. Каких-

либо общих представлений (типа теории фракталов) в этой области нет.

Наличие в волновых полях выделенного масштаба (длины волны) ограничивает масштабы проявления фрактальных свойств. В случае широкого спектра волн речь идет о фрактальной структуре формы волны при наличии самоподобного участка спектра. В общем случае фрактальность может проявиться на масштабах, превышающих характерную длину волны, в лучевой структуре или распределении интенсивности поля.

### 3.4 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР В МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ

В принципе методы получения фрактальных структур ничем не отличаются от обычных технологических методов микро- и нанотехнологии. Более того, фрактальные структуры зачастую получаются без всяких особых ухищрений и даже самопроизвольно. Поскольку эти структуры существенно отличаются от того, что рассчитывали получить технологи, то всегда объявлялись браком и служили объектом уничтожения. Безусловно, получение фрактальных структур имеет свои нюансы и тонкости.

Фрактальные агрегаты металлов получают при испарении металла в атмосфере аргона при давлении порядка 10 Па и собирают образовавшийся конденсат металлических частиц в виде фрактальных образований. Осадок имеет пористую структуру, и основной объем его занимают поры. Средний радиус частиц в этих образованиях возрастает с увеличением давления аргона. Фрактальная размерность агрегатов лежит обычно в пределах 1,75...1,9 при давлении аргона в 0,01-0,1 Па, средний радиус частиц – менее 0,8 нм.

Фрактальные агрегаты могут быть получены также путем сжигания смеси в горящем пламени, если обеспечиваются условия конденсации и образования твердых частиц. Этот метод используется для получения фрактальных агрегатов  $\text{SiO}_2$  путем сжигания в водородно-кислородном пламени  $\text{SiH}_4$ . Образующийся при сжигании порошок содержит фрак-

тальные агрегаты, состоящие из частиц с радиусом в пределах 8-10 нм. Фрактальная размерность агрегатов  $D=1,8-2,0$ . Образующиеся частицы имеют внутреннюю структуру, поскольку их удельная поверхность в 1,8-3,0 раза превышает поверхность частиц, являющихся сплошными наночастицами. С ростом размера фрактального агрегата падают его плотность и прочность. Максимальный размер фрактальных агрегатов достигает единиц микронов.

Полученные путем конденсации в газовой среде фрактальные агрегаты имеют очень высокую степень пористости. Объемная доля твердого вещества обычно составляет  $10^{-2} - 10^{-4}$ . Определение каких-либо свойств твердого тела становится при этом чрезвычайно затруднительным и в большинстве случаев, даже невозможным. Поэтому актуальной проблемой является поиск способов и методов создания в твердых телах управляемой фрактальной структуры.

Фрактальные агрегаты можно также получать путем изменения дислокационной структуры в металле при возрастающих степенях деформации, приводящих к созданию ячеистой структуры. В начальной стадии пластической деформации образуется значительное количество дислокаций, равномерно распределенных по объему. При более высоких степенях деформации образуются скопления в виде клубков и рыхлых стенок ячеек. В конце концов, образуется четко выраженная ячеистая структура. Считается, что скопления дислокаций, формирующие стенки ячеек, являются фракталами, размерность которых увеличивается от  $D = 1$  и достигает  $D = 2$  (геометрические стенки ячейки). Таким образом, могут быть созданы фрактальные структуры в твердых телах с компактностью, близкой к равновесному состоянию.

В физике твердого тела реальные фрактальные структуры типа дислокаций, пор или трещин начали изучаться сравнительно недавно. Хотя наблюдение самих многомасштабных структур затруднительно, их последовательное описание может быть достигнуто только в рамках фрактальной идеологии. Научно выражаясь, такие неравновесные системы представляются как суперансамбли, состоящие из иерархически соподчиненных статистических ансамблей, которые, в свою очередь, состоят из набора подансамблей и т.д. Поэтому, говоря о фракталах в

конденсированной среде, следует иметь в виду скорее использование концепции, а не описание наблюдаемого геометрического образа, хотя первоначально фрактал был введен как геометрический объект в обычном физическом пространстве.

Как показывает опыт исследования турбулентности, фрактальные множества, представляющие реальные физические образования и процессы, характеризуются не одним значением размерности  $D$ , а целым их спектром. Это приводит к необходимости введения понятия мультифрактала, который можно представить как суперпозицию монофракталов с разными величинами  $D$ . Причем свойство неоднородности распределения проявляется с изменением характерных линейных масштабов измерения или наблюдения. Переход от фрактального описания к мультифрактальному означает переход от исследования масштабно инвариантных свойств объектов, обладающих скейлинговой симметрией, к изучению особенностей распределений физических свойств или каких-нибудь других величин на геометрических носителях.

Рассмотрим некоторое множество или некоторую "популяцию", занимающую область с характерным линейным размером  $L$  или объемом  $L^3$ . Элементы этого множества могут быть распределены по нему неравномерно, научно выражаясь, быть подвержены флуктуациям. Такой популяцией могут быть, например, народонаселение, распределение ракетных шахт, особняков олигархов или сеть метеостанций. Все эти популяции неравномерно распределены по поверхности Земли.

Многие переменные подвержены флуктуациям. Важно отметить, что это утверждение остается в силе независимо от линейного масштаба, будь он глобальным, порядка нескольких метров, или микроскопическим. С исследованием распределения физических или каких-нибудь других величин на геометрическом носителе связаны так называемые мультифрактальные меры.

Они связаны также и с необходимостью разработки методов количественного описания (параметризации) внешне хаотических (сложных) структур и субструктур материалов (границ зерен, скоплений

дислокаций, совокупностей точечных дефектов, пор, мелкодисперсных частиц вторичных фаз и др.).

Под *параметризацией* понимается способ описания различных систем с помощью некоторых количественных характеристик (метрик), таких как размер, размерность, площадь, масса, температура и др. Введение количественных характеристик, позволяющих так или иначе различать подобные друг другу системы, является инструментом научного исследования, которое полностью определяется способом и уровнем описания объекта исследования.

Мультифрактальная параметризация структур основана на генерации тем или иным способом (или/и с использованием того или иного распределения) меры. Для этого исследуемый объект с неупорядоченной структурой "помещается" в евклидово пространство, которое разбивается на ячейки характерного размера. Ячейкам приписываются "веса" в соответствии с распределением, которым характеризуется объект. Каждой ячейке сопоставляется мера (вес) в виде некоторого положительного числа, а полученная совокупность (матрица) значений задает глобальную меру на том или ином масштабе дискретизации изображения структуры. Основной идеей мультифрактального подхода к количественному описанию структур различной природы является построение тем или иным способом меры множества, аппроксимирующего изучаемую структуру. Разбиение пространства, охватывающего множество, на элементарные гиперячейки и суммирование непустых, т. е. содержащих элементы множества, ячеек в определенном смысле эквивалентно покрытию исследуемого множества, называемого носителем меры.

Разбивая на ячейки евклидово пространство, охватывающее изучаемую структуру, можно приписать каждой ячейке свою меру (вес) соответственно природе объекта (доли массы, площади, энергии и пр.). Таким образом, исследуемое самоподобное множество моделируется набором взаимопроникающих множеств сингулярностей, каждое из которых имеет соответствующую размерность.

Изучение скейлинговых свойств обобщенной корреляционной функции меры при некоторых предположениях относительно скейлин-

га самой меры (или без них) предоставляет исследователям широкие возможности для довольно тонкой идентификации объектов со сложной структурой, часто неразличимых (или плохо различимых) при традиционных способах описания.

Под скейлингом понимается свойство масштабной инвариантности измеряемых характеристик, что математически выражается степенными зависимостями характеристик от масштаба измерения. В общих чертах такой подход к количественному описанию структур дает возможность ставить в соответствие изучаемой структуре кривые (графики зависимостей) характерного вида. Некоторые параметры этих кривых вычисляются довольно точно даже при достаточно грубой обработке компьютерных изображений структур, поэтому их можно использовать для количественного описания, а сам подход получил название мультифрактального формализма.

Поэтому даже относительно грубые оценки мультифрактальных характеристик структур в соединении с их качественной нагрузкой на основании информационной интерпретации мультифрактального формализма позволяют извлекать дополнительные сведения о различных процессах, например, разрушений в реальных материалах. Значения фрактальных размерностей структур поверхностей изломов лежат в довольно узком диапазоне ( $1,9 < D < 2,0$ ), что свидетельствует об ограниченности параметризации структур с помощью лишь одной величины фрактальной размерности.

Мультифрактальный формализм может служить основой эффективной количественной параметризации структур материалов, количественно отражая такие свойства структур, как сложность, упорядоченность и неоднородность. Мультифрактальный формализм предоставляет дополнительные возможности для прогнозирования механических свойств материалов и для предсказания возможных путей эволюции структуры при внешних воздействиях, а также для оптимизации структур материалов.

Идея о том, что фрактальная мера может быть представлена взаимосвязанными фрактальными подмножествами, изменяющимися по степенному закону с различными показателями, открывает новый про-

стор для применений фрактальной геометрии к физическим системам. Исследование мультифракталов представляет собой быстро развивающуюся область физики фракталов. Ведущее положение и приоритет в использовании концепции фракталов в исследовании металлических материалов принадлежит школе профессора В.С. Ивановой. Первый вариант методики мультифрактальной параметризации структур материалов был создан в 1993 г. в лаборатории прочности металлических материалов ИМЕТ РАН Встовским Г.В., Колмаковым Л.Г. и Терентьевым В.Ф.

Возможны два пути генерации мультифрактала. Первый путь связан с геометрическим построением, в процессе которого исходный фрагмент делится на несколько блоков, число и взаимное положение которых затем изменяется, и процесс многократно повторяется. Второй путь связан с методом свертывания, где в отличие от предыдущего построения остаются постоянными как число блоков, так и полная величина их физической меры (например, масса), сам же процесс построения сводится к сжатию блоков (свертыванию).

Особый интерес представляет генерация меры по "рельефу" плоского изображения структуры (микрофотографии). Современные компьютерные технологии позволяют любую микрофотографию представить в оцифрованном виде, если она изначально уже не была получена именно таким образом, как матрица дискретных одинаковых по размеру элементов изображений – пикселей. Пикселы – это "точки" различных цветов, уровней серого и пр. Каждому пикселу приписывается три числовые характеристики (координаты): две из них задают положение пиксела на плоскости изображения, а третья характеристика задает его полутоновую характеристику или цвет. Цветовые характеристики пикселей задаются целыми числами: от 0 до 16, от 0 до 256 или от 0 до 256 – для цветных изображений, от 0 до 256 – для серых изображений и от 0 до 1 для черно-белых изображений (бинарные матрицы из нулей и единиц). "Координаты" пикселей на плоскости представляют собой номера рядов и колонок в матрице пикселей (с помощью которой представляются изображения в цифровом виде) и также задаются целыми числами.

Значение цветовой характеристики можно интерпретировать как высоту рельефа в данной точке (пикселе) изображения. Таким образом, используя цветовую характеристику пиксела как обычное число, можно представить себе плоское изображение в виде рельефа поверхности в трехмерном пространстве. Причем координаты точек этой поверхности имеют целочисленные значения.

При изучении топографических структур вместо характеристик цвета можно использовать и непосредственно значение высоты рельефа изучаемой поверхности (после нормировки и/или дискретизации для получения целочисленных значений высоты). Например, трехмерные цифровые изображения поверхности материалов, полученные с помощью туннельного зондового, атомно-силового или растрового электронного микроскопов. Генерируемая по характеристике цвета или высоты на множестве элементарных ячеек мера может непосредственно использоваться для мультифрактального анализа изображений. Таким образом, при разбиении охватывающего пространства, в котором содержится изучаемый объект, на нем можно генерировать меру, распределение некоторой эффективной не меняющей свой знак величины. Сам объект называется носителем меры.

Такая интерпретация мультифрактального формализма не является единственной. Имеются интерпретации Мандельброта, термодинамическая и информационная. Последняя интерпретация дает ряд дополнительных возможностей и позволяет вводить характеристики упорядоченности и однородности упорядоченных структур и измерять относительную величину степени нарушения фрактальной симметрии.

Для практических расчетов применяется метод генерации мер огрубленных разбиений (МГМОР). При использовании данного метода охватывающее изучаемую структуру пространство разбивается на как можно более "мелкие" равные элементарные ячейки определенного размера. Их величина может определяться условиями эксперимента, способом представления наблюдаемой структуры, чувствительностью аппаратуры и пр. Форма ячеек предполагается кубической в трехмерном пространстве или квадратной для изучаемой структуры на плоскости. Размеры элементарных ячеек во всех направлениях предполагают-

ся равными, что является дополнительным условием, наложенным на равноячеечное разбиение. Число элементарных ячеек должно быть достаточно большим. Практически во всех случаях исследования мультифрактальных свойств реальных объектов, введение такого разбиения и вычисление на нем меры, соответственно природе изучаемых объектов, реально осуществимы.

Конкретный практический алгоритм выглядит следующим образом. Оцифрованные изображения представляют собой матрицы точек – пикселей, каждый со своей цветовой характеристикой, которая фактически является целым числом. Если каждое такое число разделить на сумму всех чисел на фотографии, то получится мера для каждого пиксела. Теперь на основе этой меры можно сгенерировать меры огрубленных разбиений изображения на большие ячейки из  $2 \times 2$ ,  $3 \times 3$  и т.д. пикселей, просто складывая меры отдельных пикселей в укрупненных ячейках. Таких разбиений можно сделать довольно много, если удачно выбрать размер изображения в пикселах.

Для случая плоских бинарных структур после дискретной аппроксимации их изображений получаются двумерные матрицы нулей и единиц, и далее проводится ряд последующих разбиений матриц на более крупные ячейки и построение для каждого разбиения характеристической меры в виде равноячеечного распределения единиц. Для вычисления мультифрактальных характеристик пределы при переходе к бесконечно измельченным разбиениям заменяются на производные или наклоны, которые можно оценить в логарифмических или полулогарифмических осях методом наименьших квадратов, посчитав суммы по нескольким огрубленным разбиениям для каждого значения  $q$  из заданного интервала с заданной частотой.

Способ вычисления мультифрактальных характеристик состоит в том, что используя набор огрубленных разбиений с их мерами для каждого разбиения, рассчитывается его обобщенная корреляционная функция для всех заданных величин  $q$  из некоторого диапазона. Далее для каждой такой обобщенной корреляционной функции строится аналог графика Ричардсона в двух логарифмических осях и по методу наименьших квадратов определяется его наклон. В результате получа-

130

ется оценка экспоненты обобщенной корреляционной функции. После численного построения функции для некоторого диапазона значений  $q$ , взятых с заданной частотой, численно берется производная и рассчитываются спектры размерностей.

### 3.5 ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ

Для того чтобы иметь какое-то, хотя бы и самое отдаленное представление о наночастицах, в частности, и об объектах наномира в целом, их необходимо обнаруживать, исследовать и анализировать. Поскольку глаз человеческий информацию об окружающем мире получает в оптическом диапазоне (длина волны 0,3 – 0,6 мкм), то совершенно очевидно, что лично увидеть наночастицу в этой жизни никому из нас не доведется. Поэтому для наблюдения объектов наномира приходится применять косвенные методы и выносить свои суждения на основе их анализа. Основной принцип метрологии гласит: измерительный инструмент должен иметь точность, на порядок большую измеряемого объекта или, хотя бы, в несколько раз.

Поэтому для метрологии в нанотехнологии используются коротковолновые кванты электромагнитного излучения и элементарные частицы, ускоренные до достаточно высоких энергий, чтобы длина дебройлевской волны была заведомо много меньше исследуемого нанобъекта.

Все известные и неизвестные к настоящему времени способы исследования любых характеристик нанобъектов можно разделить на две принципиально разные группы: интегральные и индивидуальные. К интегральным методам относятся такие, которые имеют дело не с индивидуальной частицей, а с их ансамблем или комплексом и получение информации осуществляется путем анализа (более или менее адекватного) получаемых в процессе экспериментального исследования интегральных характеристик. Индивидуальные методы осуществляют манипуляции с отдельно взятыми наноразмерными объектами и позволяют получать ту или иную информацию, интерпретация которой по-

зволяет качественно и количественно оценивать индивидуальный нанообъект.

Хочется еще раз подчеркнуть, что любая информация об объектах наномира является косвенной, а не прямой и есть результат того или иного взаимодействия измерительного инструмента с нанообъектом. По изменению параметров и характеристик инструмента и фиксируемых процессов взаимодействия инструмента с нанообъектом судят о том или ином свойстве или параметре нанообъекта.

Надо признать, некоторые методы исследования достигли такого совершенства, что представляемая ими информация очень похожа на привычные фотографии реальных объектов и психологически нетрудно обмануться, особенно если очень хочется. Размер и физико-химические свойства наночастиц и различия в подходах к исследованию свойств частиц на поверхности и в объеме тесно связаны и имеют во многом определяющее значение при их изучении. Для исследования наномира и нанообъектов применяется громадное количество самых разнообразных способов и методов, поэтому перечислим далеко не все, а подробно рассмотрим лишь основные.

К интегральным методам относятся и подавляющее большинство спектральных методов исследования, включая катодолюминесценцию, ионизацию фотонами и электронами с последующим анализом получаемых масс-спектров, рентгенофлюоресцентную спектроскопию, вторичная ионная, лазерная и прочие (пока не будут найдены способы, чтобы удалять из образца, с целью анализа, нанометровые локальные области). Сюда же можно отнести практически все методы, использующие взаимодействие коротковолнового излучения с кристаллической решеткой твердого тела, выступающей в роли дифрагирующего элемента (рентгенография, электронография, нейтронография).

К индивидуальным методам следует отнести: автоионную микроскопию сверхвысокого разрешения; электронную просвечивающую микроскопию на фольгах, репликах и сетках; растровую электронную микроскопию во всем многообразии ее разновидностей; электронографию остросфокусированным электронным пучком; дифракцию электронов с использованием остросфокусированного электронного пучка;

сканирующую туннельно-зондовую и атомно-силовую микроскопии. Теперь рассмотрим только некоторые, наиболее популярные у исследователей методы анализа.

### 3.6 ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что такое континуум вообще и числовой континуум в частности?
2. Как формируется понятие фрактала?
3. Что такое инициатор и генератор?
4. Что является инициатором для построения кривой Коха?
5. В реальных физических системах фрактальная размерность  $D$  выполняется для любых масштабов длины?
6. Какой физический смысл имеет фрактальная размерность?
7. Что такое канторова пыль?
8. Примеры природных фракталов?
9. Какой реальный физический объект можно сопоставить с канторовой пылью?
10. Что такое перколяция?
11. Что такое фрактальный кластер?
12. В чем отличие фрактального кластера от обычного кластера?
13. Что такое «вязкие пальцы»?
14. Какие существуют физические методы определения фрактальной размерности?
15. Какие существуют геометрические методы определения фрактальной размерности?
16. В чем сущность метода ОДА?
17. В чем сущность метода ККА?
18. В чем сущность дисперсионного метода определения фрактальной размерности?
19. В чем сущность метода островов среза определения фрактальной размерности?
20. В чем сущность метода вертикальных срезов определения фрактальной размерности?

21. Какие существуют типы фрактальных размерностей?
22. Как описать процесс кристаллизации с помощью фрактального подхода?
23. В чем заключается метод ртутной порометрии?
24. Какие существуют методы получения фрактальных структур?

### 3.7 СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 3

1. Мандельброт, Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт. – М.: Институт компьютерных исследований, 2002. – 656 с.
2. Иванова, В.С. Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов / В.С. Иванова. – М.: Наука, 1992. – 160 с.
3. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин [и др.]. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
4. Встовский, Г.В. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж.Бунин. – М. – Ижевск: Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 116 с.
5. Федер, Е. Фракталы: пер. с англ. / Е. Федер. – М.: Мир, 1991. – 254 с.
6. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. – М.: Наука, 1991. – 136 с.
7. Золотухин, И.В. Фракталы в кондексируемых средах: полимеры и биологические структуры: учеб. пособие / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин. – Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т, 2002. – 89 с.
8. Морозов, А.Д. Введение в теорию фракталов / А.Д. Морозов. – М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. – 160 с.

## Глава 4

# МЕТРОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУР (КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ)

### 4.1 ЭЛЕКТРОННАЯ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Одним из наиболее высокоточных качественных методов анализа состава вещества является электронная оже-спектроскопия (ЭОС), получившая свое название в честь транскрипции имени французского ученого Оже, написание которого выглядит, как ни странно, как Auger. При облучении поверхности твердого тела быстрыми электронами в результате их взаимодействия с электронными оболочками нейтральных атомов происходят ионизация и возбуждение атомов.

При достаточно высокой энергии первичных электронов они могут вызвать эмиссию электронов не с внешней, валентной оболочки атома, а с нижележащих, глубоких оболочек. Атом при этом приходит в крайне неустойчивое, метастабильное состояние и стремится релаксировать, т.е. снять возбуждение полностью или частично, поскольку такое состояние энергетически невыгодно.

Оптимальным вариантом является встреча с другим первичным электроном и рекомбинация атома, однако вероятность такой повторной встречи за короткое время весьма незначительна. Поэтому возбужденные метастабильные атомы стремятся высвободить свою энергию при излучательных переходах с испусканием кванта электромагнитного излучения (рентгеновского излучения) или при неизлучательных переходах с испусканием электронов.

Если испускание характеристического рентгеновского излучения является основой рентгеновского микроанализа, то безизлучательный переход с испусканием электронов является основой электронной оже-спектроскопии, в которой состав материала определяется по изменению энергетического распределения электронов, испускаемых во время облучения электронным пучком. Это становится возможным потому, что энергия оже-электронов не зависит от энергии бомбарди-

рующих электронов, а определяется только электронной структурой атомов, которая хорошо известна.

В оже-спектроскопии заполнение самой глубокой вакансии осуществляется переходом электрона с верхних оболочек, а образовавшийся избыток энергии компенсируется выбросом электрона с другой оболочки в вакуум. Энергия вылетающего электрона определяется разностью энергий связи, сопровождающей снятие возбуждения атома при перераспределении его электронных оболочек и испускании оже-электронов с характеристическими энергиями.

Вероятность выхода оже-электрона уменьшается с глубиной. Максимальная глубина выхода: 50 ангстрем для легких элементов и 10 ангстрем для тяжелых. Эта вероятность пропорциональна интенсивности первичного пучка и не зависит от энергии электронов первичного пучка.

Очень малая глубина анализа является главным преимуществом ЭОС по сравнению со многими другими методами, что делает эту методику пригодной для исследования поверхности. В свою очередь, глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов в твердом теле в случае неупругих взаимодействий.

Если зародившийся в твердом теле оже-электрон при движении к поверхности испытает хоть одно неупругое взаимодействие (например, совершит ионизацию атома), то он потеряет часть энергии. Вследствие этого не будет зарегистрирован в интересующем нас месте энергетического спектра вторичных электронов, который формируется при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами. Таким образом, оже-электроны, рожденные на глубине большей, чем длина свободного пробега, не будут нести информацию о нахождении атомов данного сорта. Длина свободного пробега в сильной степени зависит от скорости движения, а следовательно, и от энергии электронов.

Обычно исследуются оже-электроны с энергиями от нескольких десятков электронвольт до нескольких килоэлектронвольт. Во всех материалах длина свободного пробега (а следовательно, и глубина анализа) таких электронов не превышает 2-3 нм, то есть величины, сопоставимой с периодом кристаллической решетки твердого тела.

При этом львиная доля информации поступает с глубины 0,5-1,0 нм, что и делает ЭОС уникальным методом исследования поверхности.

С другой стороны, это же создает и чисто технические трудности. В области энергий, в которой находятся оже-электроны, существует большое количество неупругорассеянных первичных электронов. Они же и образуют сплошной спектр, являющийся фоном, на котором приходится выделять оже-электроны. Ток неупругорассеянных электронов на несколько порядков превышает ток оже-электронов, поэтому возникает обычная трудно разрешимая задача выделения полезного сигнала на уровне большого фона. Эта задача впервые была решена в 1962 году Л.А. Харрисом, после чего, начался период бурного развития оже-электронной спектроскопии.

Основными преимуществами метода являются: высокая чувствительность при проведении элементного анализа приповерхностных слоев материалов толщиной 5-20 ангстрем, быстрота получения информации и возможность обнаружения всех элементов, следующих за гелием в таблице Менделеева. Оже-спектр дает достаточно надежную количественную информацию о составе поверхностного слоя, а также сведения о химических связях. Часто измерения методом ЭОС проводят с применением сфокусированных электронных пучков, которые можно отклонять и развешивать в растр, что позволяет проводить двумерный анализ поверхностей.

Оже-электронная спектроскопия дает нам информацию об элементном составе участка поверхности тела, размеры которого в первом приближении определяются размерами самого электронного зонда (пучка первичных электронов). Перемещая электронный зонд по поверхности, можно получить данные о распределении элементов на ней в разных точках. В оже-спектрометрах первого поколения диаметр электронного пучка составлял десятки (в лучшем случае сотни) доли миллиметра. Поэтому и пространственное разрешение было того же порядка.

В настоящее время выпускаются сканирующие оже-спектрометры, объединенные с растровым (сканирующим) электронным микроскопом (РЭМ), в котором электронный пучок очень малого диаметра (несколь-

ко нанометров) передвигается в двух перпендикулярных направлениях, засвечивая определенный участок поверхности (точно так же, как в обычной телевизионной трубке).

Таким образом, в каждый момент времени вторичные электроны несут информацию с участка, определяемого размерами электронного пучка. Визуализация картины осуществляется с помощью электронно-лучевой трубки (подобной телевизионной), в которой синхронно с электронным зондом движется свой электронный пучок.

На рисунке 4.1 показаны безызлучательные оже-процессы снятия возбуждения, в которых атом остается в конечном состоянии с двумя вакансиями (или дырками). При этом запись сложившейся ситуации осуществляется следующим образом: первая буква – уровень первичной вакансии, вторая буква – электронная оболочка, с которой происходит переброс электрона на вакансионный уровень, третья буква – электронная оболочка, с которой происходит выброс электрона в вакуум, т.е. система обозначений оже-переходов указывает оболочки, участвующие в процессе, и конечное состояние атома.

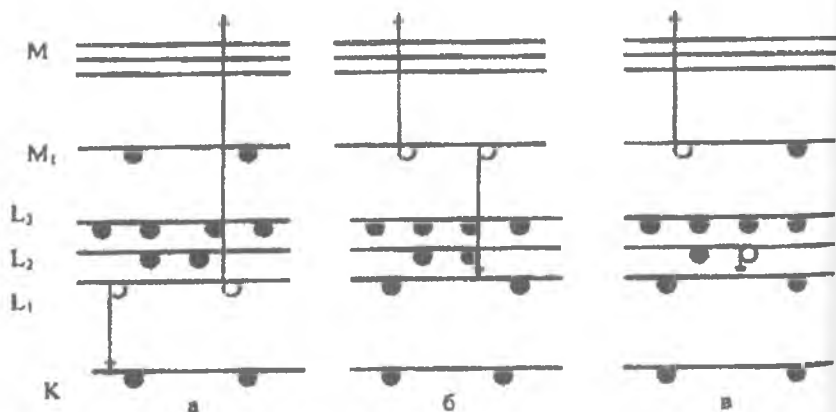


Рисунок 4.1 – Схема типичных оже-переходов, приводящих атом в состояние с двумя электронными вакансиями (дырками)

Рисунок 4.1, а соответствует случаю, когда первичная вакансия, приводящая атом в метастабильное состояние, образовалась на уровне К, а

заполнение вакансии и выброс электрона произошли с уровня  $L_1$  (запись  $K_1L_1$ ), в случае 4.1б вакансия была на уровне  $L_1$ , а заполнение ее и выброс электрона произошли с уровня  $M_1$  (запись  $L_1M_1M_1$ ).

Если одна из вакансий конечного состояния лежит в той же самой оболочке, что и первичная вакансия (хотя и не в той подоболочке), безызлучательный переход называется переходом Костера-Кронинга и схематически показан на рисунке 4.1, в (запись  $L_1 L_2 M_1$ ). Скорости переходов Костера-Кронинга намного выше скорости нормальных оже-переходов и влияют на относительные интенсивности оже-линий.

Даже при простом переходе KLL существует большое разнообразие конечных состояний, различающихся энергиями и, соответственно, оже-линиями. При ионизации К-оболочки вероятность релаксации в результате оже-перехода и оже-эмиссии в значительной степени превышает вероятность рентгеновской флуоресценции для относительно неглубоких уровней, т.е. для уровней с энергией ниже 2 кэВ. Зависимость относительной вероятности релаксации  $W$  тем или иным путем в зависимости от атомного номера атома мишени  $Z$  показана на рисунке 4.2, где кривая 1 соответствует оже-эмиссии, а кривая 2 – испусканию рентгеновских фотонов с характеристической энергией.

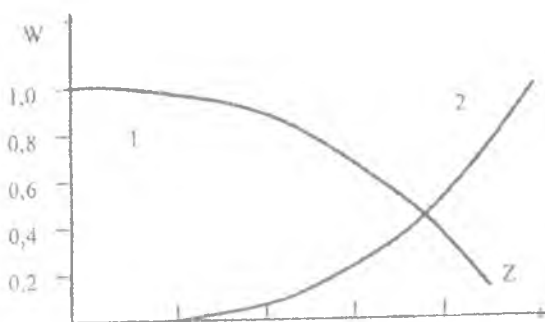


Рисунок 4.2 – Соотношение вероятностей релаксации после образования дырки на К – оболочке

Минимальная концентрация примесей, которую можно обнаружить с помощью ЭОС составляет около одной тысячной монослоя. Это со-

ответствует степени легирования поверхностного слоя до значений порядка  $10^{19}$  атомов на один кубический сантиметр. Предел обнаружения зависит от элемента, детектируемого оже-перехода, матрицы мишени, энергии и тока первичного электронного пучка, времени регистрации и пропускания и разрешения спектрометра.

Сочетание послойного ионного травления с оже-спектрометрией позволяет получать информацию о свойствах объекта по глубине, но является уже разрушающим методом анализа и контроля, обладающего, однако, следующими преимуществами: информационная глубина каждого шага имеет величину порядка 1 нм; анализ не зависит от интенсивности распыления – значит, его можно производить очень медленно и тщательно; влияние матрицы на уровень элементной чувствительности незначительно; анализируемая область мала по сравнению с областью распыления, в связи с чем минимизируется влияние краевых эффектов на процесс измерения. Оже-анализ производится либо после окончания процесса распыления, либо может производиться во время распыления и совместно, что, безусловно, является огромным преимуществом.

Для обнаружения оже-электронов необходимо уметь выделять электроны в очень узком интервале энергий, для чего используют специальные энергоанализаторы. Основными элементами простейшего анализатора служат два металлических коаксиальных цилиндра. Внутренний цилиндр обычно заземляют, а на внешний подается отрицательный (относительно земли) потенциал, который может быть изменен в достаточно широких пределах. Таким образом, между цилиндрами формируется анализирующее поле. Вторичные электроны через специальные входные окна во внутреннем цилиндре попадают в это поле и при своем движении отклоняются к оси цилиндра. При некотором значении потенциала  $U$  на внешнем цилиндре только электроны с энергией  $E$  проходят в выходные окна во внутреннем цилиндре и попадают на коллектор. Изменение потенциала  $U$  приведет к тому, что на коллекторе будут собираться электроны с другим значением энергии.

Если осуществить медленную развертку напряжения между цилиндрами, то будет записан непрерывный спектр вторичных электронов. Это сильно упрощенное описание принципа работы анализатора. На самом деле движение электронов происходит по достаточно сложным траекториям, а регистрируются электроны не с фиксированной энергией (даже при  $U = \text{const}$ ), а в некотором интервале энергий, который определяется конструкцией анализатора, качеством его изготовления и другими факторами. Этот интервал определяет энергетическое разрешение анализатора, то есть минимальное расстояние между двумя близко лежащими пиками в спектре, которые еще могут быть различимы. Система эта очень чувствительна к помехам. На точность измерений энергий влияют внешние магнитные поля (в том числе и магнитное поле Земли). Это связано с тем, что легкие электроны сильно отклоняются даже в слабых магнитных полях. Для защиты от них используются специальные магнитные экраны.

#### 4.2 РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ

Одним из самых оперативных и прецизионных методов определения элементного состава мишени и ее локальных областей является рентгеновский микроанализ, основанный на использовании эффекта генерации характеристического рентгеновского излучения при взаимодействии электронного луча с твердым телом. Электронная бомбардировка твердого тела позволяет получать как непрерывный рентгеновский спектр (так называемое тормозное излучение), так и характеристические линии, принадлежащие конкретным атомам материала мишени. Образец при анализе не разрушается, а точность количественного анализа может достигать 2% общего содержания исследуемого элемента.

Имеются два вида взаимодействия электронного пучка с твердым телом, которые вызывают генерацию рентгеновского излучения – рассеяние на ядрах, приводящее к излучению непрерывного рентгеновского спектра, и ионизация внутренних электронных оболочек, со-

провожающаяся последующим возбуждением характеристического рентгеновского излучения. Энергия рентгеновских квантов, образующихся за счет неупругого рассеяния падающих электронов на ядрах атомов, может принимать различные значения вплоть до энергии падающего электрона. Большинство электронов теряет свою энергию в результате каскада последовательных столкновений, причем в результате каждого столкновения теряется различная энергия. Связь между длиной волны  $\lambda$  и энергией рентгеновских квантов  $E$  определяется формулой

$$\lambda = 12,398/E,$$

где  $E$  в кэВ;  $\lambda$  в ангстремах.

Поскольку длина волны рентгеновских лучей обратно пропорциональна энергии, рентгеновские лучи с максимальной энергией имеют минимальную длину волны, которая называется коротковолновым пределом.

Интенсивность непрерывного спектра зависит как от атомного номера, так и от ускоряющего напряжения. При повышении ускоряющего напряжения непрерывный спектр смещается в сторону более коротких длин волн, а его интенсивность повышается за счет того, что статистически электроны пучка могут претерпевать более сильное торможение. Интенсивность непрерывного излучения увеличивается также с увеличением атомного номера вещества мишени, т.к. у тяжелых элементов происходит более сильное рассеяние электронов ядрами и потери энергии в результате взаимодействий между электронами имеют меньшую величину.

В 1913 г. Мозли обнаружил, что частота испускаемого характеристического излучения является функцией атомного номера излучающего элемента, что легло в основу методики рентгеновского спектрального химического анализа, с помощью которого имеющиеся в образце химические элементы могут быть определены посредством изучения спектра возбужденного рентгеновского излучения.

Первый серийный рентгеновский микроанализатор (РМА) был создан Кастеном на фирме Сатеса во Франции в 1956 г., и с тех пор фирма удерживает лидирующее положение в этой области. Принцип растровой развертки впервые применили Данкамб и Косслет в Кавендишской лаборатории (Кембридж) в 1956 г., и с тех пор РЭМ и РМА мирно сосуществуют в одном приборе. Для многих практических случаев необходимо произвести только идентификацию микрокомпонентов, и анализ сводится лишь к идентификации инородного включения.

Более сложной задачей является установление распределения идентифицированных компонентов по поверхности образца. Самой сложной задачей является количественный рентгеновский микроанализ для решения конкретных задач, например, при исследовании диффузии или ионного легирования и построения фазовой диаграммы. Для достижения наибольшей точности в этом случае необходимы соответствующие эталоны и методы подготовки образцов.

Большинство электронных микроскопов и рентгеновских микроанализаторов укомплектовано рентгеновскими спектрометрами с дисперсией по энергиям и спектрометрами с дисперсией по длинам волн. Спектрометры первого типа идентифицируют элементы с атомным номером  $Z \geq 11$  за несколько минут. Спектрометры второго типа позволяют идентифицировать элементы как с  $Z < 11$ , так и с  $Z \geq 11$ .

Детектор с дисперсией по энергии улавливает весь спектр рентгеновского излучения, а для разделения спектра по энергии используется многоканальный анализатор, прокалиброванный таким образом, что каждый канал соответствует некоторой определенной величине энергии, например 20 эВ на канал. Характеристическая энергия (длина волны) пика рентгеновского излучения и атомный номер элемента связаны законом Мозли:

$$\lambda = K/(Z - \sigma)^2,$$

где  $K$  и  $\sigma$  являются константами, разными для разных серий.

Определяя номера каналов (энергию) пиков в спектре, можно установить атомные номера элементов, имеющих в бомбардируемой

электронами области. Элементы с атомным номером менее 10 обычно не идентифицируются и не анализируются спектрометром с дисперсией по энергиям вследствие сильного поглощения низкоэнергетического рентгеновского излучения в окне детектора. Кроме того, характеристические энергии легких элементов обычно различаются всего лишь на 100-150 эВ и большинство энергетических детекторов не может четко различать пики смежных элементов в интервале  $4 \leq Z \leq 11$ .

В растровых электронных микроскопах можно получать изображение в рентгеновских лучах при сканировании по площади. Усиленный сигнал от детекторной системы используется для модуляции яркости ЭЛТ, которая сканируется синхронно с электронным пучком, и изображение на экране получают за счет изменения интенсивности рентгеновского излучения с поверхности анализируемого образца.

Разработка и производство специальных кристаллических детекторов позволили измерять длинноволновое рентгеновское излучение, генерируемое легкими элементами. Методы спектроскопии мягкого рентгеновского излучения были применены в рентгеновском микроанализе для установления характера химической связи элементов в образце. Эффект химической связи может наблюдаться как изменения в длине волны, форме или относительной интенсивности в спектрах поглощения и испускания. Качественный и количественный характер получаемых с помощью РМА данных существенно улучшился после сопряжения РМА с малыми ЭВМ.

Создано очень много программ и методик расчета с целью перевода отношений интенсивностей рентгеновского излучения в химический состав, причем важную роль играл тот факт, что некоторые параметры коррекции сами являются функциями концентрации и расчет получался методом последовательных приближений.

Рентгеноспектральные измерения производятся либо с помощью кристалл-дифракционного спектрометра (спектрометра с дисперсией по длинам волн), либо с помощью полупроводниковых детекторов. При применении кристалл-дифракционного спектрометра часть рентгеновского излучения, генерируемого образцом, выходит из электрон-

но-оптической камеры, падает на поверхность кристалла анализатора и дифрагирует в соответствии с законом Брэгга:

$$N\lambda = 2d\sin\theta,$$

где  $n$  – целое число (1,2,3,...),  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $d$  – межплоскостное расстояние в кристалле,  $\theta$  – угол падения рентгеновского излучения на поверхность кристалла.

Сигнал с детектора усиливается, преобразуется в одноканальном анализаторе в импульс со стандартными характеристиками и затем идет на счетчик импульсов или регистрируется на самописец. Качественный анализ обычно заключается в непрерывной записи на диаграммной ленте или в памяти компьютера интенсивности рентгеновского излучения как функции угла поворота кристалла анализатора с последующим переводом положения пиков в длины волн в соответствии с законом Брэгга и применением закона Мозли.

Шкала кристалл-дифракционного спектрометра проградуирована либо прямо в длинах волн, либо в величинах, пропорциональных длинам волн, а идентификация элементов производится с помощью стандартных таблиц или соответствующих банков и баз данных. В полупроводниковых детекторах рентгеновское излучение от образца проходит через тонкое бериллиевое окно в откачанную камеру, в которой расположен охлаждаемый смещенный в обратном направлении кремниевый  $p$ - $i$ - $n$  детектор, легированный, к примеру, литием.

Поглощение рентгеновского излучения в области собственной проводимости приводит к образованию пар электрон-дырка, которые под действием приложенного напряжения смещения формируют зарядный импульс, который преобразуется в удобную форму и поступает в многоканальный анализатор, где происходит разделение импульсов по энергии и оно регистрируется на самописце или поступает для дальнейшей обработки на ЭВМ.

При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным столкновением с электронами атомов материала. В результате этого

первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних К-, L- или M-оболочек, оставляя атом образца в энергетически возбужденном состоянии. Образующиеся вакансии заполняются переходами электронов с более высоких энергетических уровней. Атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется в виде одного кванта рентгеновского излучения. Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, появляется характеристическое рентгеновское излучение. Оно обладает линейчатым спектром, аналогичным линейчатым спектрам газов.

Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение и дает дискретный линейчатый спектр. В качестве примера фрагмент подобного спектра приведен на рисунке 4.3. Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию (K-, L-, M-серии). Все возможные излучательные квантовые переходы атома из начального K-состояния образуют наиболее жесткую (коротковолновую) K-серию. Аналогично образуются и другие серии.

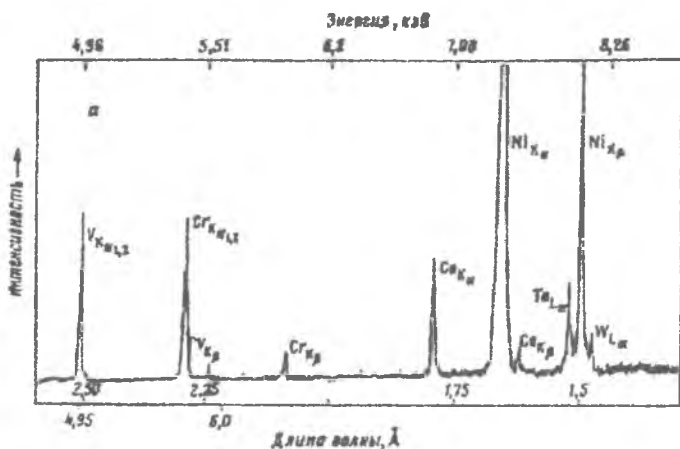


Рисунок 4.3 – Фрагмент линейчатого спектра характеристического рентгеновского излучения

В общем случае подготовка для анализа металлических образцов не вызывает особых трудностей. Они готовят как обычные металлографические шлифы с использованием шлифования и последующей полировки. Однако поверхность образцов должна быть совершенно плоской и не иметь рисок и рельефа. Наличие этих дефектов приводит к снижению точности определения концентрации элементов. По этой причине полировка должна выполняться исключительно механически с применением алмазных паст. При подготовке шлифов нельзя использовать абразивные материалы, которые содержат элементы, входящие в состав исследуемых материалов. Абразивные частицы могут внедряться в поверхность образца. Например, нельзя применять традиционные абразивы – оксиды хрома, алюминия или карбид кремния, если они входят в состав материала. Необходимо иметь в виду, что при заливке шлифов в сплав Вуда или в другие мягкие композиции возможно их "намазывание" на поверхность образца.

Следует по возможности избегать электрополировки и химического травления, так как они могут привести к образованию рельефа и создать опасность обогащения или обеднения компонентов поверхности вследствие селективного травления. Для того чтобы отыскать требуемое место образца в рентгеноспектральном микроанализаторе, можно после полировки слабо протравить образец и отметить требуемые места отпечатками микротвердости. Затем образец нужно снова отполировать до такой степени, чтобы рельеф травления исчез, а маркировка осталась.

Если при заливке шлифов используют пластмассу, то ее следует удалить с поверхности изучаемого образца, так как под воздействием электронного луча она испаряется и загрязняет аппаратуру. При анализе неэлектропроводящих объектов на поверхность шлифа напыляют электропроводящие материалы: углерод, алюминий, золото. Иногда для этих целей используют серебро. Чаще всего принимают углерод, так как он не образует оксидных плёнок и дешев. Толщина плёнок не должна превышать 10 нм.

В любом случае исследуемый образец должен быть идеально чистым. Это требование относится как к растровой электронной микроскопии, так и к рентгеноспектральному микроанализу. Прежде всего, нужно устранить контакт шлифованного участка образца с пальцами. Если выявится необходимость в дополнительной очистке поверхности образца, то для этого используют специальные промывочные средства или ультразвук.

Рентгеноспектральным микроанализом не удастся определить в составе сплава легкие элементы с порядковым номером меньше 4. Такие трудности возникают и с выявлением элементов при наложении линий К-серии одного элемента на линии L- или M-серии другого элемента. Например, на линию  $K_{\alpha}$  титана практически накладывается линия  $L_{\alpha}$  бария. В этом случае прибор регистрирует суммарную интенсивность излучения, что приведет к ошибке в определении концентрации азота в сплаве.

Важной характеристикой рентгеноспектрального микроанализа является его локальность, т.е. объем вещества, в котором возбуждается характеристическое рентгеновское излучение. Он определяется в первую очередь диаметром электронного зонда на образце и зависит от ускоряющего напряжения и химического состава материала. Диаметр зонда обычно составляет 0,1 – 0,5 мкм. Для получения надежных результатов количественного анализа рекомендуется, чтобы исследуемый объект (фаза включения) имел размеры не менее 5 мкм. Можно, разумеется, применять и более тонкие электронные зонды, до 50 ангстрем в диаметре, но тогда время анализа становится слишком большим вследствие малости токов в таких электронных пучках.

Чувствительность метода (предел обнаружения) оценивается как доля элемента в массовых процентах, которая еще может быть выявлена в данной матрице. Она зависит от отношения интенсивности сигнала к уровню фона, т.е. от выбранной для анализа серии рентгеновских линий, продолжительности измерений, величины ускоряющего напряжения и в значительной мере от химического состава матрицы. Наилучший вариант анализа — определение содержания элемента с большим порядковым номером  $Z$  в матрице с малым  $Z$ .

В целом можно считать, что для элементов с  $Z > 10$  достигается предел обнаружения на уровне 0,01% (по массе) и ниже. Для элементов с меньшим значением  $Z$  он составляет только 0,1% (по массе). Точность количественного анализа определяется инструментальными ошибками, а также точностью внесения поправок. Самостоятельным разделом рентгеноспектрального анализа является исследование тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения и эмиссии атомов в химических соединениях и сплавах. Изучение этого явления позволяет экспериментально исследовать характер межатомного взаимодействия в химических соединениях, металлах и сплавах и анализировать энергетическую структуру электронного спектра в них, определять эффективные заряды на различных атомах и молекулах и решать другие проблемы физики и химии конденсированного состояния.

#### 4.3 РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Теперь рассмотрим еще один метод анализа твердых тел, также связанный с рентгеновским излучением. Рентгеноструктурный анализ является методом исследования строения тел, использующим явление дифракции рентгеновских лучей. Это метод исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Поскольку длина волны рентгеновского излучения сопоставима с размерами атома и постоянной решетки кристаллического тела, то при облучении кристалла рентгеновским излучением будет наблюдаться дифракционная картина, которая зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны порядка  $1 \text{ \AA}$ , т.е. диапазон размеров атома.

Методами рентгеноструктурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т.д. Рентгеноструктурный анализ является основным ме-

тодом определения структуры кристаллов. При исследовании кристаллов он даёт наибольшую информацию. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решётку для рентгеновских лучей. Однако он доставляет ценные сведения и при исследовании тел с менее упорядоченной структурой, таких как жидкости, аморфные тела, жидкие кристаллы, полимеры и другие. На основе многочисленных уже расшифрованных атомных структур может быть решена и обратная задача: по рентгенограмме поликристаллического вещества, например, легированной стали, сплава, руды, лунного грунта, может быть установлен кристаллический состав этого вещества, то есть выполнен фазовый анализ.

В ходе рентгеноструктурного анализа исследуемый образец помещают на пути рентгеновских лучей и регистрируют дифракционную картину, возникающую в результате взаимодействия лучей с веществом. На следующем этапе исследования анализируют дифракционную картину и расчётным путём устанавливают взаимное расположение частиц в пространстве, вызвавшее появление данной картины.

Рентгеноструктурный анализ кристаллических веществ распадается на два этапа. Первый этап – это определение размеров элементарной ячейки кристалла, числа частиц (атомов, молекул) в элементарной ячейке и симметрии расположения частиц (так называемой пространственной группы). Эти данные получают путём анализа геометрии расположения дифракционных максимумов.

Второй этап – это расчёт электронной плотности внутри элементарной ячейки и определение координат атомов, которые отождествляются с положением максимумов электронной плотности. Эти данные получают анализом интенсивности дифракционных максимумов.

Существуют различные экспериментальные методы получения и регистрации дифракционной картины. В любом случае имеется источник рентгеновского излучения, система для выделения узкого пучка рентгеновских лучей, устройство для закрепления и ориентирования образца в пучке и приёмник рассеянного образцом излучения. Приём-

ником служит фотоплёнка либо ионизационные или сцинтилляционные счётчики рентгеновских квантов, или какое-либо другое устройство фиксации информации. Метод регистрации с помощью счётчиков (дифрактометрический) обеспечивает значительно более высокую точность определения интенсивности регистрируемого излучения.

Из условия Вульфа-Брэгга непосредственно следует, что при регистрации дифракционной картины один из двух входящих в него параметров:  $\lambda$  – длина волны или  $\theta$  – угол падения, должен быть переменным. Основными методами рентгеновской съёмки кристаллов являются: метод Лауэ, метод порошка (метод дебаеграмм), метод вращения и его разновидность (метод качания) и различные методы рентгеногонометра.

В методе Лауэ на монокристаллический образец падает пучок немонахроматических ("белых") лучей (рисунок 4.4, а). Дифрагируют лишь те лучи, длины волн которых удовлетворяют условию Вульфа-Брэгга. Они образуют дифракционные пятна на лауэграмме (рисунок 4.4, б), которые располагаются по эллипсам, гиперболам и прямым, обязательно проходящим через пятно от первичного пучка. На рисунке 4.4 имеются обозначения: 1 – пучок рентгеновских лучей, падающих на монокристаллический образец; 2 – коллиматор; 3 – образец; 4 – дифрагированные лучи; 5 – плоская фотоплёнка; б – типичная лауэграмма.

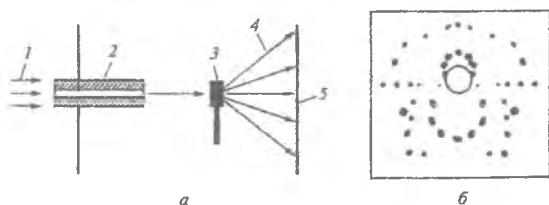


Рисунок 4.4 – Схема метода рентгеновской съёмки по Лауэ:

а) – схема падения луча;

1 – пучок рентгеновских лучей; 2 – коллиматор; 3 – образец;

4 – дифрагированные лучи; 5 – плоская фотоплёнка;

б) – типичная лауэграмма

Важное свойство лауэграммы состоит в том, что при соответствующей ориентировке кристалла симметрия расположения этих кривых отражает симметрию кристалла. По характеру пятен на лауэграммах можно выявить внутренние напряжения и некоторые другие дефекты кристаллической структуры. Индицирование же отдельных пятен лауэграммы весьма затруднительно. Поэтому метод Лауэ применяют исключительно для нахождения нужной ориентировки кристалла и определения его элементов симметрии. Этим методом проверяют качество монокристаллов при выборе образца для более полного структурного исследования.

В методе порошка (рисунок 4.5, а) так же, как и во всех остальных описываемых ниже методах рентгеновской съёмки, используется монокроматическое излучение.

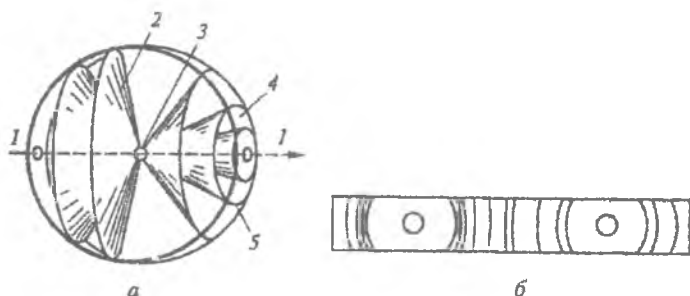


Рисунок 4.5 – Схема рентгеновской съёмки по методу порошка

На рисунке имеются обозначения: 1 – первичный пучок; 2 – дифракционные конусы; 3 – порошковый или поликристаллический образец; 4 – фотоплёнка, свёрнутая по окружности; 5 – "дуги" на фотоплёнке, возникающие при пересечении поверхности фотоплёнки с дифракционными конусами; б – типичная порошковая рентгенограмма (дебаеграмма).

Переменным параметром является угол  $\theta$  падения, так как в поликристаллическом порошковом образце всегда присутствуют кристаллики любой ориентации по отношению к направлению первичного

пучка. Лучи от всех кристалликов, у которых плоскости с данным межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$  находятся в "отражающем положении", то есть удовлетворяют условию Вульфа – Брэгга, образуют вокруг первичного луча конус с углом раstra  $40^\circ$ . Каждому  $d_{hkl}$  соответствует свой дифракционный конус. Пересечение каждого конуса дифрагированных рентгеновских лучей с полоской фотоплёнки, свёрнутой в виде цилиндра, ось которого проходит через образец, приводит к появлению на ней следов, имеющих вид дужек, расположенных симметрично относительно первичного пучка (рисунок 4.5б). Зная расстояния между симметричными "дугами", можно вычислить соответствующие им межплоскостные расстояния  $d$  в кристалле.

Метод порошка наиболее прост и удобен с точки зрения техники эксперимента, однако единственная поставляемая им информация – выбор межплоскостных расстояний – позволяет расшифровывать только самые простые структуры. В методе вращения переменным параметром является угол  $\theta$ . Съёмка производится на цилиндрическую фотоплёнку. В течение всего времени экспозиции кристалл равномерно вращается вокруг своей оси, совпадающей с каким-либо важным кристаллографическим направлением и с осью образуемого планкой цилиндра. Дифракционные лучи идут по образующим конусов, которые при пересечении с плёнкой дают линии, состоящие из пятен (так называемые слоевые линии).

Метод вращения даёт экспериментатору более богатую информацию, чем метод порошка. По расстояниям между слоевыми линиями можно рассчитать период решётки в направлении оси вращения кристалла. В этом методе упрощается индентирование пятен рентгенограммы. Так, если кристалл вращается вокруг оси решётки, то все пятна на линии, проходящей через след первичного луча, имеют индексы  $(h,k,0)$ , на соседних с ней слоевых линиях – соответственно  $(h,k,1)$  и  $(h,k,2)$  и так далее. Однако и метод вращения не даёт всей возможной информации, так как никогда неизвестно, при каком угле поворота кристалла вокруг оси вращения образовалось то или иное дифракционное пятно.

В методе качания, который является разновидностью метода вращения, образец не совершает полного вращения, а "качается" вокруг той же оси в небольшом угловом интервале. Это облегчает индифференцирование пятен, так как позволяет получать рентгенограмму вращения по частям и определять с точностью до величины интервала качания, под каким углом поворота кристалла к первичному пучку возникли те или иные дифракционные пятна.

Наиболее богатую информацию дают методы рентгеногонометра. Рентгеновский гониометр – это прибор, с помощью которого можно одновременно регистрировать направление дифрагированных на исследуемом образце рентгеновских лучей и положение образца в момент возникновения дифракции. Один из таких методов – метод Вайссенберга – является дальнейшим развитием метода вращения. В отличие от последнего, в рентгеногонометре Вайссенберга все дифракционные конусы, кроме одного, закрываются цилиндрической ширмой, а пятна оставшегося дифракционного конуса "разворачиваются" на всю площадь фотоплёнки путём её возвратно-поступательного осевого перемещения синхронно с вращением кристалла. Это позволяет определить, при какой ориентации кристалла возникло каждое пятно вайссенбергограммы.

Существуют и другие методы съёмки, в которых применяется одновременное синхронное движение образца и фотоплёнки. Важнейшими из них являются метод фотографирования обратной решётки и прецессионный метод Бюргера. Во всех этих методах использована фотографическая регистрация дифракционной картины. В рентгеновском дифрактометре можно непосредственно измерять интенсивность дифракционных отражений с помощью пропорциональных, сцинтилляционных и других счётчиков рентгеновских квантов.

Рентгеноструктурный анализ позволяет объективно устанавливать структуру кристаллических веществ, в том числе таких сложных, как витамины, антибиотики, координационные соединения и т.д. Полное структурное исследование кристалла часто позволяет решить и чисто химические задачи, например, установление или уточнение химиче-

ской формулы, типа связи, молекулярного веса при известной плотности или плотности при известном молекулярном весе, симметрии и конфигурации молекул и молекулярных ионов.

Рентгеноструктурный анализ с успехом применяется для изучения кристаллического состояния полимеров. Ценные сведения даёт рентгеноструктурный анализ и при исследовании аморфных и жидких тел. Рентгенограммы таких тел содержат несколько размытых дифракционных колец, интенсивность которых быстро падает с увеличением  $\theta$ . По ширине, форме и интенсивности этих колец можно делать заключения об особенностях ближнего порядка в той или иной конкретной жидкой или аморфной структуре.

Важной областью применения рентгеновских лучей является рентгенография металлов и сплавов, которая превратилась в отдельную отрасль науки. Понятие "рентгенография" включает в себя, наряду с полным или частичным рентгеноструктурным анализом, также и другие способы использования рентгеновских лучей – рентгеновскую дефектоскопию (просвечивание), рентгеноспектральный анализ, рентгеновскую микроскопию и другое. Определены структуры чистых металлов и многих сплавов, основанная на рентгеноструктурном анализе кристаллохимия сплавов – один из ведущих разделов металловедения. Ни одна диаграмма состояния металлических сплавов не может считаться надёжно установленной, если данные сплавы не исследованы методами рентгеноструктурного анализа. Благодаря применению методов рентгеноструктурного анализа оказалось возможным глубоко изучить структурные изменения, протекающие в металлах и сплавах при их пластической и термической обработке.

Методу рентгеноструктурного анализа свойственны и серьёзные ограничения. Для проведения полного рентгеноструктурного анализа необходимо, чтобы вещество хорошо кристаллизовалось и давало достаточно устойчивые кристаллы. Иногда необходимо проводить исследование при высоких или низких температурах. Это сильно затрудняет проведение эксперимента. Полное исследование очень трудоёмко, длительно и сопряжено с большим объёмом вычислительной работы. Для

установления атомной структуры средней сложности (~50 – 100 атомов в элементарной ячейке) необходимо измерять интенсивности нескольких сотен и даже тысяч дифракционных отражений. Эту весьма трудоёмкую и кропотливую работу выполняют автоматические микроденситометры и дифрактометры, управляемые ЭВМ, иногда в течение нескольких недель и даже месяцев (например, при анализе структур белков, когда число отражений возрастает до сотен тысяч).

В связи с этим в последние годы для решения задач рентгеноструктурного анализа получили широкое применение быстродействующие ЭВМ. Однако даже с применением ЭВМ определение структуры остаётся сложной и трудоёмкой работой. Применение в дифрактометре нескольких счётчиков, которые могут параллельно регистрировать отражения, позволяет сократить время эксперимента. Дифрактометрические измерения превосходят фоторегистрацию по чувствительности и точности, позволяя объективно определить структуру молекул и общий характер взаимодействия молекул в кристалле. Исследование методом рентгеноструктурного анализа не всегда даёт возможность с нужной степенью достоверности судить о различиях в характере химических связей внутри молекулы, так как точность определения длин связей и валентных углов часто оказывается недостаточной для этой цели.

#### 4.4 СПЕКТРОСКОПИЯ ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ РЕЗЕРФОРДА

В настоящее время для исследования состава и свойств поверхности твердого тела широко применяются пучки быстрых ионов. Для аналитических целей используются как рассеянные ионы, так и вторичные излучения: характеристическое рентгеновское излучение, оже-электроны, продукты ядерных реакций. Ядерно-физические методы позволяют производить неразрушающий "послойный" анализ элементного состава образца на разных глубинах в приповерхностной области. Это делает их незаменимыми при решении ряда практических задач, например, при исследовании профилей распределения ионно-

имплантированных примесей в полупроводниковых материалах, используемых в микроэлектронике.

Одним из самых высокочувствительных методов элементного анализа является метод обратного рассеяния Резерфорда (ОРР), заключающийся в облучении поверхности образца остросфокусированным пучком ионов с энергией от 100 кэВ до 5 МэВ. В методе обратного резерфордовского рассеяния используется явление кулоновского рассеяния быстрых ионов ядрами исследуемого вещества на углы больше  $90^\circ$ . Зависимость энергии рассеянного иона от массы рассеивающего ядра обеспечивает принципиальную возможность элементного анализа мишени. Обычно в качестве зондирующего пучка используются легкие ионы водорода и гелия.

ОРР в настоящее время является широко применяемым, универсальным методом анализа приповерхностных слоев твердого тела толщиной от долей нанометра до нескольких микрометров. Основы этого диагностического метода были созданы в 1911 г. в лаборатории Э. Резерфорда во время знаменитых экспериментов по рассеянию  $\alpha$ -частиц на мишени золота, которые доказали справедливость планетарной модели атома. ОРР позволяет определять толщину пленок в многослойных структурах с погрешностью менее 5%, состав многоэлементных материалов, распределение примесных атомов по глубине. В сочетании с каналированием зондирующих ионов ОРР позволяет исследовать дефектное состояние кристаллической структуры в монокристаллах.

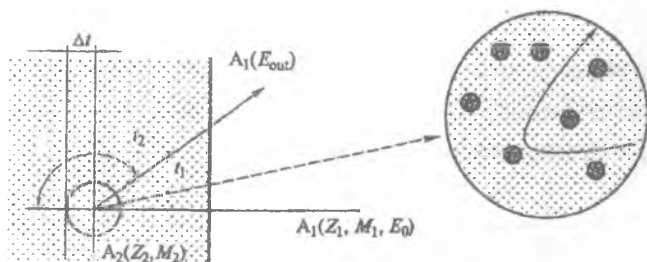


Рисунок 4.6 – Схема процесса обратного рассеяния иона

Рассмотрим физические основы ОРР. На рисунке 4.6 схематически изображен процесс обратного рассеяния, в котором можно выделить 3 стадии:

- движение и торможение зондирующего иона  $A_1$  с зарядом ядра  $Z_1$  и массой  $M_1$  на пути  $t_1$  в твердом теле;
- рассеяние иона  $A_1$  на атоме  $A_2$  с зарядами ядер  $Z_1$  и  $Z_2$  и массами  $M_1$  и  $M_2$  соответственно на угол  $\theta > 90^\circ$ ;
- движение и торможение рассеянного иона  $A_1$  на пути  $t_2$ .

Таким образом, в процессе движения иона  $A_1$  происходят потери энергии на пробегах  $t_1$  и  $t_2$  в твердом теле и акт рассеяния на угол более  $90^\circ$ . Начальная энергия  $E_0$  зондирующих ионов достаточно велика, поэтому для рассеяния на большие углы необходимо сближение иона  $A_1$  с атомом  $A_2$  на расстояние менее  $10^{-10}$  см, при этом ядра атома и иона уже не экранируются электронными оболочками и взаимодействуют как два точечных заряда  $Z_1$  и  $Z_2$ . В нерелятивистском случае законы сохранения энергии и импульса могут быть записаны в виде

$$E_0 = E_1 + E_2,$$

$$\sqrt{M_1 \cdot E_0} = \sqrt{M_1 \cdot E_1} \cdot \cos \theta + \sqrt{M_2 \cdot E_2} \cdot \cos \psi,$$

$$0 = \sqrt{M_1 \cdot E_1} \cdot \sin \theta - \sqrt{M_2 \cdot E_2} \cdot \sin \psi,$$

где  $E_1$  и  $\theta$  – энергия и угол вылета рассеянных ионов в лабораторной системе координат. Решая эту систему уравнений, легко прийти к выражению типа:

$$E_1 = kE_0,$$

где  $k$  трактуется как кинематический фактор, определяемый соотношением значений энергии иона после и до рассеяния на ядре атома мишени, и в результате решения системы уравнений имеет вид

$$k = \left[ \frac{\frac{M_1}{M_2} \cdot \cos \theta + \sqrt{1 - \frac{M_1}{M_2} \cdot \sin^2 \theta}}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right].$$

При угле  $\theta$ , равном  $180^\circ$ , т.е. при лобовом столкновении частиц, когда энергия, передающаяся от налетающего иона атому, достигает максимального значения, выражение для кинематического фактора приобретает удобный для анализа и приятный для глаза вид:

$$k = \left[ \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right]^2.$$

Из выражения следуют несколько существенных свойств кинематического фактора, которые пытливый ум не преминет отметить.

1. Величина  $k$  всегда меньше единицы, поскольку налетающий ион передает атому лишь часть своей энергии при акте рассеяния и ни при каких условиях не может ему передать энергии больше, чем сам обладает.

2. При определенном угле рассеяния  $\theta$  значения кинематического фактора различны для рассеивающих ядер с разными массами, причем чем меньше масса рассеивающего атома, тем меньше величина кинематического фактора. Этот факт является фундаментом метода анализа массового состава ядер мишени. На рисунке 4.7 приведены зависимости кинематического фактора  $K_{M_2}$  от массы атома мишени  $M_2$  для различных налетающих ионов.

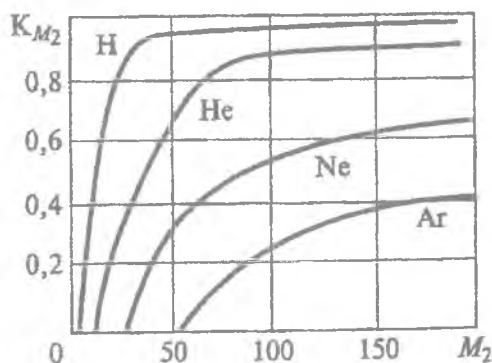


Рисунок 4.7 – Зависимость  $K_{M_2}$  от массы атома мишени  $M_2$

3. Чем ближе угол рассеяния  $\theta$  к  $180^\circ$ , тем больше различаются кинематические факторы для ядер с разными массами, что приводит к большому различию энергий рассеянных ионов.

4. При использовании пучка ионов гелия может быть достигнута более высокая степень разделения по массам ядер – рассеивателей, чем с пучком ионов водорода.

5. Для анализа близких по массам ядер, из которых состоит мишень, целесообразно использовать ионы с большой энергией.

При движении быстрых заряженных частиц в веществе их энергия уменьшается в основном в результате неупругого взаимодействия с электронами атомов – это так называемые ионизационные потери энергии. Если толщина мишени намного меньше полного пробега налетающих ионов и ионизационными потерями в веществе можно пренебречь, то такая мишень называется тонкой. Энергия ионов, рассеянных тонкой мишенью, определяется только кинематическим фактором и энергией налетающих ионов.

Поэтому энергетический спектр ионов, рассеянных на данный угол, представляет собой набор отдельных линий, соответствующих разным массам ядер-рассеивателей. Первичные ионы теряют энергию по мере углубления в образец и претерпевают акты рассеяния. Ионы, рассеянные на некоторой глубине  $\Delta Z$ , должны пройти обратный путь в материале, претерпевая рассеяние и теряя энергию, прежде чем покинут поверхность образца и попадут на детектор. Общая потеря энергии ионов, рассеянных на поверхности образца и глубине  $\Delta Z$ , составляет:

$$\Delta E = KE_0 - E_2 = [\epsilon]NZ,$$

где  $[\epsilon]$  – эффективное сечение рассеяния ионов;  $N$  – концентрация атомов вещества мишени.

Профиль распределения примеси по глубине получают путем анализа зависимости числа обратно-рассеянных ионов от энергии рассеянных ионов  $E_2$ .

ОРР является одним из немногих методов элементного анализа, который позволяет получать количественную информацию о составе без

применения каких-либо эталонов. Общее число  $H$  рассеянных ионов, регистрируемое детектором, равно произведению дифференциального сечения рассеяния ионов атомами исследуемого вещества  $d\sigma/d\Omega$ , числа рассеивающих центров на  $1 \text{ см}^2$  поверхности  $N\Delta Z$ , приемного угла детектора  $\Delta\Omega$  и тока пучка  $Q$ :

$$H = \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot N\Delta Z Q \Delta\Omega.$$

Значения  $d\sigma/d\Omega$  табулированы для всех химических элементов как функция угла рассеяния  $\theta$  для первичных ионов водорода и гелия. Для специального, часто встречающегося случая анализа однородной пленки соединения неизвестного состава  $A_mB_n$  отношение высот пиков  $H_A/H_B$  можно рассчитать, используя выражение

$$\frac{H_A}{H_B} = \frac{d\sigma_A/d\Omega}{d\sigma_B/d\Omega} \cdot \frac{m}{n} \cdot \frac{[\epsilon]_B}{[\epsilon]_A}.$$

Поскольку  $d\sigma_i/d\Omega = KZ_i^2$ , где  $Z_i$  – атомное число элемента  $i$ , поэтому это выражение можно переписать в виде:

$$\frac{m}{n} = \frac{H_A}{H_B} \left[ \frac{Z_B}{Z_A} \right]^2 \frac{[\epsilon]_A}{[\epsilon]_B}.$$

Измеряя отношение  $H_A/H_B$  и подбирая по таблицам или с помощью компьютерной программы соответствующие значения  $[\epsilon]$ , можно определить отношение  $m/n$ . Энергетическое разрешение современных детекторов составляет примерно 10-15 кэВ, что соответствует разрешению по глубине 30 нм для кремния и 10 нм для более тяжелых металлов. Однако сравнительно большой диаметр пучка не позволяет эффективно использовать метод ОРР для анализа большинства элементов современных субмикронных СБИС. Предел чувствительности для кислорода составляет примерно  $10^{18} \text{ ат/см}^3$ .

Энергетическому спектру ионов, рассеянных тонкой мишенью, будет отвечать амплитудный спектр, состоящий из набора пиков конечной ширины и имеющих близкую к гауссиану форму. Измерение амплитудного спектра производится при помощи спектрометра, включающего в себя многоканальный амплитудный анализатор. По принципу действия этого анализатора весь диапазон амплитуд разбивается на определенное число дискретных значений, а амплитудный спектр представляет собой гистограмму. Однако при достаточно большом числе каналов анализатора спектр-гистограмму можно аппроксимировать гладкой кривой. Энергетическую градуировку спектрометра обычно производят путем регистрации ионов с известными значениями энергии, поскольку каждому значению энергии иона соответствует определенное среднее значение амплитуды импульсов на выходе спектрометрического электронного тракта.

Одна из крайних ситуаций имеет место, когда толщина мишени превышает пробег ионов с энергией  $E_0$ . По мере продвижения в глубину мишени ионы испытывают ионизационные потери энергии и рассеиваются ядрами. Диапазон энергий ионов, рассеянных на ядрах с определенной массой  $M_2$  и вылетевших из мишени, простирается от значения  $KM_2E_0$  до нуля. Одним из наиболее важных применений метода ОРР является анализ состава и толщины тонких пленок на поверхности образцов, а также исследование поверхностных слоев монокристаллических мишеней. Энергетические спектры ОРР тонкопленочных структур несут информацию не только о внешней поверхности, но и о внутренних поверхностях слоев.

#### 4.5 ИОННЫЙ МИКРОАНАЛИЗ И ИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Возможности получения сведений о составе внешнего атомного слоя твердого тела значительно расширились в связи с разработкой и усовершенствованием метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и ряда других методов. Большинство таких методов близки к

тому, чтобы анализировать саму поверхность. Основная информация о составе материала поступает из его приповерхностной области толщиной порядка  $10\text{\AA}$ , а чувствительность всех таких методов достаточна для обнаружения малых долей моноатомного слоя большинства элементов.

Взаимодействие быстрых ионов с твердым телом приводит к выбиванию атомов и молекул материала как в нейтральном, так и в заряженном состоянии. На таком явлении сравнительного эффективного образования заряженных частиц (вторичных ионов) и на принципе высокочувствительных масс-спектрометрических измерениях и основан метод ВИМС. Хотя у него, как у любого другого метода, имеются свои недостатки, только он один дает столь широкие возможности исследования и поверхности, и объема твердого тела в одном приборе.

Наиболее характерными особенностями метода, которые вызывают повышенный интерес к нему, являются очень низкий порог чувствительности для большинства элементов (меньше  $10$  моноатомного слоя), измерение профилей концентрации малых количеств примесей с разрешением по глубине меньше  $50\text{\AA}$ , разрешение по поверхности порядка микрометра, возможность изотопического анализа и обнаружение элементов с малыми атомными номерами (H, Li, Be и т. д.).

В методе ионной масс-спектрометрии вторичных ионов материал с поверхности исследуемого образца распыляется ионным пучком, а образующиеся при распылении ионы регистрируются и анализируются по массе. Схема этого процесса показана на рисунке 4.8. Источник ионов 1 формирует первичный ионный пучок 2, который развертывается в растр по поверхности исследуемого образца 3 и распыляет материал. Поток вторичных ионов распыленного вещества 4 разделяется по массе в устройстве типа магнитного сепаратора 5 и анализируется в масс-детекторе 6. Результаты анализа отображаются в виде силы тока вторичного ионного пучка в зависимости от массы иона.

При соударении первичных ионов высокой энергии с поверхностью образца их кинетическая энергия передается атомам образца, в результате чего происходит выбивание атомов мишени с поверхности. Часть

выбитых атомов становится положительно или отрицательно заряженными ионами, которые потом и анализируются в масс-спектрометре. Большинство выбитых частиц выходит в виде нейтральных атомов, и вероятность того, что ионы не рекомбинируют, связана сложной зависимостью с работой выхода мишени и кинетической энергией ионов. При изменении состава первичного пучка работа выхода может сильно меняться за счет изменения химического состава поверхностного слоя.

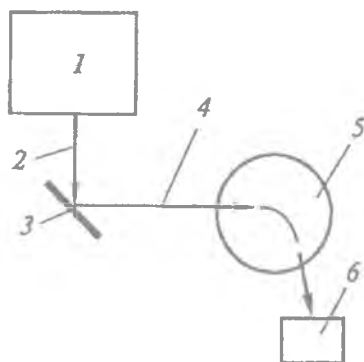


Рисунок 4.8 – Схема процесса масс-спектрометрии вторичных ионов:

1 – источник ионов; 2 – первичный ионный пучок; 3 – образец;

4 – поток вторичных ионов; 5 – магнитный сепаратор; 6 – масс-детектор

Процесс обратного рассеяния обычно приводит к отклонению траектории иона от первоначального направления после столкновения и к обмену энергией между ионом и атомом мишени. Обмен энергией может быть упругим и неупругим в зависимости от типа взаимодействующих частиц и энергии иона. Импульс иона может быть достаточно велик для того, чтобы сместить поверхностный атом из положения, где он слабо связан с кристаллической структурой образца, в положение, где связь оказывается сильнее. Этот процесс называется атомной дислокацией. Ионы с более высокими энергиями могут вызывать внутренние дислокации в толще образца. Если соударяющиеся с поверхностью образца ионы передают настолько большой импульс, что полностью освобождают от связей один или несколько атомов, происходит физи-

ческое распыление. Ионы могут проникать в кристаллическую решетку и захватываться там, израсходовав свою энергию (ионная имплантация).

В результате химических реакций ионов с поверхностными атомами на поверхности образуются новые химические соединения, причем самый верхний слой атомов может оказаться в газообразном состоянии и испариться (химическое распыление). Бомбардирующие положительные ионы в результате процессов оже-нейтрализации могут приобретать на поверхности электроны и отражаться от нее в виде нейтральных атомов. Ионы могут оказаться связанными с поверхностью образца (адсорбированными). При ионной бомбардировке металлических поверхностей в определенных условиях возможно возникновение вторичной электронной эмиссии. Наконец, если поверхностные атомы возбуждаются до ионизированных состояний и покидают образец, имеет место вторичная ионная эмиссия.



Рисунок 4.9 – Схема процесса взаимодействия иона с мишенью

Неупругие взаимодействия с электронами мишени вызывают вторичную электронную эмиссию, характеристическое рентгеновское излучение и испускание световых квантов. Упругие взаимодействия приводят к смещению атомов кристаллической решетки, появлению дефектов и поверхностному распылению. Эти процессы проиллюстрированы на рисунке 4.9. Основным параметром процесса является коэффициент вторичной ионной эмиссии  $S_A^*$ , т.е. число (положительных

или отрицательных, что характеризуется звездочкой) ионов на один падающий ион, для элемента А в матрице образца определяется выражением

$$S_A^* = \gamma_A C_A S,$$

где  $\gamma_A$  – отношение числа вторичных ионов (положительных или отрицательных) элемента А к полному числу нейтральных и заряженных расплывенных частиц данного элемента, а  $C_A$  – атомная концентрация данного элемента в образце.

Множитель  $S$  – полный коэффициент распыления материала (число атомов на один первичный ион). В него входят все частицы, покидающие поверхность, как нейтральные, так и ионы. Величины  $\gamma_A$  и  $S$  сильно зависят от состава матрицы образца, поскольку отношение  $\gamma_A$  связано с электронными свойствами поверхности, а  $S$  в большой степени определяется элементарными энергиями связи или теплотой атомизации твердого тела. Любой теоретический способ пересчета измеренного выхода вторичных ионов в атомные концентрации должен давать абсолютное значение отношения  $\gamma_A$  или набор его приведенных значений для любой матрицы.

Минимально обнаруживаемый уровень содержания элемента в данной матрице зависит от свойств самого элемента, химического состава матрицы, в которой он присутствует, сорта первичных ионов, их тока, попадающего на образец, телесного угла отбора частиц и эффективности прохождения вторичных ионов через анализатор, его общего фона, а также фона и эффективности детектора. Все перечисленные факторы, кроме двух первых, определяются конструкцией прибора и, следовательно, могут быть оптимизированы с целью достижения наиболее высокой чувствительности.

Поскольку распыление является разрушающим процессом, для минимизации количества потребляемого материала необходимы высокоэффективные анализаторы и высокая чувствительность. Ввиду того, что различные конструкции установок ВИМС предназначены либо для выявления тех или иных отдельных особенностей, либо для обеспече-

ния наибольших удобств измерений, они весьма сильно различаются по чувствительности. Удобной мерой чувствительности может служить отношение числа регистрируемых вторичных ионов к числу первичных при неких стандартных условиях: образец, сорт первичных частиц и некоторое минимальное разрешение по массе. Установки ВИМС, позволяющие регистрировать  $\sim 10^6$  ион/с характерного элемента из оксидной матрицы при токе первичного пучка  $10^{-9}$  А, классифицируются как имеющие чувствительность, достаточную для обнаружения следов элементов и для микроанализа поверхности.

Химический состав матрицы образца оказывает непосредственное влияние на порог чувствительности для тех или иных элементов и является основным источником неконтролируемых изменений этой величины. Матрица влияет на порог чувствительности двояким образом: от нее зависит коэффициент  $S_A^*$  из-за различий в электронных свойствах материалов, и она может давать нежелательные молекулярные и многозарядные ионы, которые окажутся в масс-спектре в диапазоне масс, интересующем исследователя.

Вопрос о пороге чувствительности метода ВИМС для различных элементов исследовался многими авторами как теоретически, так и на основе результатов экспериментальных измерений. При этом были получены следующие примерные значения, подтвердившиеся в некоторых строго определенных условиях: менее  $10^{-7}$  моноатомного слоя, атомная концентрация  $10^{-9}$  и менее  $10^{-18}$  г элемента. Но эти значения характерны лишь для некоторых частных случаев и не являются нормой на практике. Обычно имеют дело со сложными спектрами с многократными наложениями линий, в силу чего порог чувствительности оказывается сильно зависящим от природы матрицы образца.

*Качественный анализ* в ионном микроанализаторе заключается в сборе и анализе распыленных вторичных ионов с помощью масс-спектрометра. Это для того, чтобы определить отношения массы к заряду  $m/e$ . Типичный масс-спектр представляет собой набор пиков различной интенсивности как функция отношения  $m/e$ . Если это отношение известно, то этого обычно достаточно для выявления наличия

изотопов или элементов в образце. Однако анализ по массам вторичных ионов на образцах, содержащих большое количество элементов, дает спектры масс с пиками почти на каждом целом числе единиц массы, и обнаруживаются сигналы, принадлежащие соответствующим элементам, всем их изотопам, а также оксидам, гидридам и т.д. Это создает серьезные проблемы по их идентификации.

*Количественный анализ.* В 1965 г. Лонг вывел соотношения для оценки максимальной чувствительности, точности, объема распыляемого вещества, тока первичных ионов, необходимого для распыления с заданной скоростью и способы получения количественных оценок, выраженные через основные измеряемые параметры. Некоторые из этих параметров с трудом поддавались количественной оценке (например, абсолютный коэффициент ионизации как число положительно или отрицательно заряженных эмитированных ионов к числу распыленных атомов).

Существует более простой подход, применяемый в случае, когда анализируемые вещества находятся в малых концентрациях в основной матрице и основанный на использовании известных эталонов. Можно показать, что для каждого анализируемого элемента требуется только один эталон. Если построить отношение интенсивности вторичных ионов анализируемого вещества  $R$  к интенсивности вторичных ионов матрицы в зависимости от концентрации атомов  $C$ , то полученная зависимость будет линейной, как это показано на рисунке 4.10, где взято отношение изотопа  $B^{11}$  к изотопу  $Si^{28}$  и построен график его зависимости от концентрации. Есть и более сложные методики количественного анализа, основанные на использовании реактивных газов в качестве источников первичных ионов для управления химическим составом поверхности.

Пока что нет такого метода, который полностью удовлетворял бы всем запросам всех исследователей, имеющих дело с поверхностью. Метод ВИМС не является исключением в этом отношении, но он занимает особое положение в области анализа состава объема и поверхности твердого тела, т. к. в ряде других отношений с ним не могут сравниться никакие другие методы.

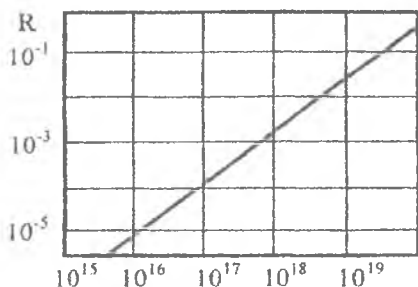


Рисунок 4.10 – Зависимость интенсивности линии бора от его концентрации

Высокая чувствительность к большинству элементов, возможность регистрации атомов с малыми  $Z$  и изотопического анализа, высокое разрешение по глубине при измерении профилей концентрации и возможность изучения распределения элементов по поверхности делают ВИМС методом трехмерного анализа изотопного и следового состава твердого тела. Многие задачи физики поверхности могут быть решены качественными или полуколичественными методами, поэтому не очень высокая точность количественных оценок, обеспечиваемая методом ВИМС, с лихвой компенсируется той ценной качественной информацией, которую он дает. ВИМС уже оказал большое влияние на микроанализ твердых тел в направлениях, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение. Дальнейшее развитие метода ВИМС должно быть направлено главным образом на решение проблемы количественного анализа и отыскания путей повышения его точности.

#### 4.6 ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Как формулируется основной принцип метрологии?
2. Какие методы нанотехнологической метрологии следует отнести к интегральным?
3. Какие методы нанотехнологической метрологии следует отнести к индивидуальным?
4. Какие физические процессы лежат в основе оже-спектроскопии?

5. Какова примерная глубина выхода оже-электронов?
6. Какую информацию можно получить с помощью оже-спектроскопии?
7. От чего зависит предел обнаружения метода оже-спектроскопии?
8. В чем физическая сущность рентгеновского микроанализа?
9. Какие физические процессы лежат в основе рентгеновского микроанализа?
10. Как определяется связь между длиной волны  $\lambda$  и энергией рентгеновских квантов?
11. Какие физические величины связывает закон Мозли?
12. Какие физические эффекты лежат в основе работы рентгеновских спектрометров с дисперсией по энергиям?
13. Какие физические эффекты лежат в основе работы рентгеновских спектрометров с дисперсией по длинам волн?
14. Какие физические эффекты лежат в основе рентгеноструктурного анализа?
15. Что такое лауэграмма?
16. В чем сущность рентгеновской съёмки по методу порошка?
17. Что такое рентгеногонометр?
18. В чем заключается метод обратного рассеяния Резерфорда?
19. Что такое кинематический фактор?
20. За счёт чего при движении быстрых заряженных частиц в веществе их энергия уменьшается?
21. Какую информацию о составе позволяет получать метод ОРР с точки зрения элементного анализа?
22. В чем сущность метода вторично-ионной масс-спектрометрии?
23. От чего зависит минимально обнаружимый уровень содержания элемента в матрице в методике ВИМС?
24. В чем заключается качественный анализ в ионном микроанализаторе?
25. В чем заключается количественный анализ в ионном микроанализаторе?

#### 4.7 СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 4

1. Золотухин, И.В. Новые направления физического материаловедения: учеб. пособие/ И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. – 360 с.
2. Жабрев, В.А. Основы субмикронной технологии: учеб. пособие / В.А. Жабреев, В.И.Марголин, В.А. Мошников. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2001. – 108 с.
3. Практическая растровая электронная микроскопия / под ред. Дж. Гоулдстейна., Х. Яковица. – М.: Мир, 1978.
4. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.
5. Драгунов, В.П. Основы наноэлектроники: учеб. пособие / В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000.

# МЕТРОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУР (ТОПОГРАФИЧЕСКИЙ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ)

### 5.1 ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Просвечивающая электронная микроскопия является одним из самых высокоразрешающих методов исследования поверхности и морфологии, в том числе и СБИС, обеспечивающим разрешение порядка 0,2 нм. Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) можно уподобить некоему аналогу сложного оптического микроскопа. Такие микроскопы были разработаны и нашли применение в 30-х годах, при их разработке использовались технологии производства электронно-лучевых осциллографических трубок. Изобретателем электронной оптики традиционно принято считать Г. Буша, который открыл свойства магнитных и электростатических полей с осевой симметрией действовать на заряженные частицы подобно линзам. В 1931 г. был создан первый электронный микроскоп, а Р. Рюденберг получил патент на его применение.

В просвечивающем электронном микроскопе однородный моноэнергетический пучок электронов проходит через систему конденсорных линз, с помощью которых осуществляется регулировка и контроль размера и угла расхождения пучка. Затем пучок попадает на исследуемый образец и проходит сквозь него. Поэтому толщина образца должна быть столь мала, чтобы практически все электроны прошли через него. Существует эмпирическое правило, согласно которому толщина образца не должна превышать более чем в 10 раз величину разрешающей способности. Впрочем, для получения сверхвысокого разрешения это правило уже не работает. Вследствие этого образец готовится в виде фольги или тонкой пленки, называемой репликой. С обратной стороны образца система объективных линз создает и формирует изображение плоскости образца, передающее структурные и морфологи-

ческие особенности реплики. За объективом расположена проекционная система, которая отображает на флуоресцентном экране, фотопластинке или современном устройстве отображения информации и перевода его в цифровую форму (типа матрицы ПЗС) увеличенное изображение образца.

Энергия применяемых электронных пучков лежит в пределах 60 – 500 кэВ, хотя имеются уникальные приборы, использующие энергии свыше 1 МэВ (это позволяет использовать более толстые образцы). После процессов проявления и печатания, осуществляемых обычными фотографическими методами, или соответствующего преобразования изображения, получают так называемую электронную микрофотографию. Увеличение конечного изображения может достигать 500 000 раз. Интересно отметить, что при таком, казалось бы, огромном увеличении деталь структуры размером 2 нм на конечном изображении будет иметь размер только 1 мм.

Электроны, отклоняющиеся объектом на достаточно большие углы, задерживаются специальной диафрагмой, а через ее отверстие пройдут только электроны, отклонившиеся на малые углы. Вследствие этого в точках конечного изображения, соответствующих месту расположения тяжелых атомов объекта, электронов окажется меньше, чем в других точках этого изображения. Таким образом, хотя в данном случае амплитудный контраст, в том смысле, в каком его понимают в световой микроскопии, не имеет места (прозрачность объекта везде одинакова), все же можно считать, что из-за наличия апертурной диафрагмы достигается эффект, эквивалентный амплитудному контрасту.

В настоящее время имеется большой выбор промышленных образцов просвечивающих электронных микроскопов. Для повышения универсальности ПЭМ между объективной и промежуточной линзами устанавливают дополнительную линзу. В отличие от стеклянных линз преломляющую силу магнитной и электронной линзы можно очень легко менять путем изменения тока возбуждения в обмотке. Благодаря этому увеличение, обеспечиваемое микроскопом, можно менять непрерывно от нескольких сотен до сотен тысяч раз, а указанная дополни-

тельная линза облегчает возможность получения резкого изображения во всем этом широком диапазоне. Основное назначение линзы состоит в обеспечении возможности простого быстрого перехода на режим электронографических исследований. Электронография является аналогом рентгенографии, но в качестве активного излучения используется поток ускоренных электронов.

Если в методе ПЭМ используется фольга, полученная непосредственно путем доведения образца до тонкой фольги, то имеет место разрушающий метод контроля. Если используется реплика, представляющая собой выращенную на поверхности образца тонкую пленку (до мельчайших подробностей повторяющую поверхностную структуру образца) и отделенную от него с помощью специальных методик, то имеет место неразрушающий метод контроля.

Получение таких реплик является исключительно кропотливым и неблагодарным процессом с очень низким выходом годных реплик. Для улучшения качества изображения, получаемого с фольги, применяется метод затенения, заключающийся в напылении хорошо поглощающего электроны материала на поверхность фольги под острым углом так, чтобы он конденсировался больше на одной стороне выступа, чем на другой (рисунок 5.1). Для получения реплики на поверхность образца напыляется или каким-либо другим методом осаждается специальный материал, толщиной обычно порядка 10 – 100 нм.

В качестве покрытий (рисунок 5.2) используются органические и неорганические напыляемые материалы, электролитически осаждаемые металлы, окислы и прочее, хотя самым распространенным материалом является уголь. Затем сама подложка удаляется, и свободная пленка реплики помещается в камеру образцов электронного микроскопа. Толщина образца должна быть меньше средней длины свободного пробега первичных электронов при упругих столкновениях. Часто возникают ситуации, когда морфология исследуемого объекта характеризуется наличием фазовых границ, выходящих на обе поверхности просвечиваемой фольги, что накладывает дополнительные ограничения на максимально допустимую толщину образца.

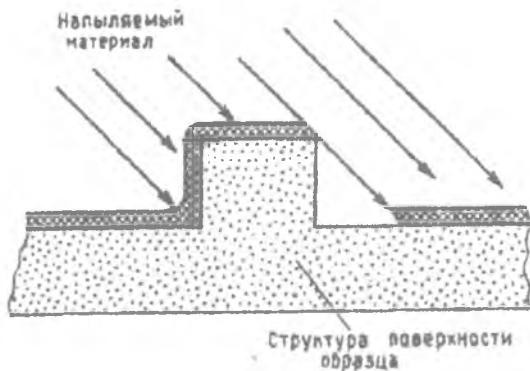


Рисунок 5.1 – Схема метода отнения фольги



Рисунок 5.2 – Схема метода создания реплики

Приготовление фольги является тоже весьма трудоемким процессом, поскольку применение для этой цели каких-либо механических устройств на последней стадии невозможно. Обычно образец разрезается на миллиметровые пластинки, которые затем механическим путем полируются до толщин порядка 50 мкм.

Затем образец подвергают прецизионному ионному травлению с обратной стороны от исследуемой поверхности, в результате чего он утоняется до толщины порядка 500 – 100 ангстрем. Если образец имеет

сложный состав, то надо учитывать, что скорость эрозии различных материалов при ионном распылении различна. В общем итоге получаемый срез дает прямую информацию не столько о самом образце, сколько о чрезвычайно тонкой пленке, оставшейся после его обработки. Поскольку большая часть подложки безвозвратно исчезает, трудно скоррелировать получаемые данные с характеристиками носителя – подложки.

Контрастность увеличенного изображения достигается за счет столкновений электронов с атомами мишени, что приводит к их рассеянию и потерям энергии, поэтому эти электроны отклоняются от направления оптической оси и не участвуют в процессе создания изображения. Чтобы собрать рассеянные электроны, в фокальной плоскости изображения линз объектива помещается апертурная диафрагма, которая исключает образование фона на экране и вуали на фотопластинке.

Апертура – (действующее отверстие оптической системы, определяемое размерами линз или диафрагмами, – является также средством, уменьшающим сферическую aberrацию линз объектива, оптимально ее размер целесообразно уменьшать до тех пор, пока расплывание изображения вследствие сферической aberrации не станет таким же, как вследствие дифракции. Для фокусного расстояния линз объектива 2 мм диаметр апертурной диафрагмы соответствует 50 мкм.

В связи с развитием нанотехнологии и особенно методов получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков наблюдается возрождение определенного интереса к ПЭМ. Подвергаемые исследованию ультрадисперсные и наноразмерные частицы высаживаются на очень тонкую и практически прозрачную для электронных лучей мембрану, после чего и помещаются в колонну ПЭМ.

Таким образом, можно наблюдать их структуру непосредственным образом, практически так же, как в обычном оптическом микроскопе, только с несравненно более высоким разрешением. Отпадает, в отличие от РЭМ – методик, необходимость в интерпретации полученного изображения, что существенно облегчает работу исследователя.

## 5.2. РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Согласно классическим основам метрологии инструмент, используемый для измерения параметров объекта, должен иметь точность, на порядок большую, чем сам измеряемый объект. Поэтому в субмикронной технологии оптические методы измерения принципиально не применимы, поскольку длина волны видимого света лежит в пределах 0,3 – 0,6 мкм. Эти же соображения исключают человеческий глаз в качестве регистрирующего устройства. Вся информация относительно объектов микротехнологии поступает в косвенном виде и требует соответствующей интерпретации для ее осмысления.

Метрологическим и технологическим инструментом (зондом), имеющим самые минимальные размеры, является остросфокусированный и максимально сжатый пучок заряженных частиц – электронов или ионов. Применение электронов существенно более предпочтительно, поскольку масса электронов мала, то и их применение не вызывает в исследуемом объекте физико-химических или структурных изменений, т.е. применение электронных зондов в качестве исследовательского инструмента является неразрушающим методом контроля, естественно, при определенных параметрах энергии и тока пучка.

При взаимодействии электронного зонда с твердым телом возникает масса различных физических явлений, которые могут быть использованы для получения информации о состоянии объекта. Можно выделить следующие основные методы исследования твердого тела, связанные с электронным зондом: АЕМ (аналитическая электронная микроскопия); AES (электронная оже-спектроскопия); AEAPS (электронная оже-спектроскопия потенциала появления); EDS (электронная спектроскопия с дисперсией по энергиям); EELS (спектроскопия электронных потерь энергии); ЕМА (электронный микроанализ); ESCA (электронная спектроскопия для химического анализа); FEM (полевая электронно-эмиссионная микроскопия); HEED (дифракция электронов высоких энергий); HREELS (спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения); LEED (дифракция электронов низких энергий); RHEED (дифракция электронов высоких

энергий); SEM (сканирующая электронная микроскопия); ТЕМ (просвечивающая электронная микроскопия, соответственно, ПЭМ). Применение острогофокусированного (до 10 ангстрем в диаметре) электронного зонда позволяет исследовать локальную область образца примерно таких же размеров.

В случае режима растрового сканирования электронный луч отклоняется с помощью отклоняющих систем (ОС) так, что сфокусированное на поверхности объекта пятно описывает на образце ряд параллельных линий, отстоящих друг от друга на ширину, равную диаметру пятна. Длина линий, размеры пятна, скорость развертки и число линий могут меняться в широких пределах. Для измерения интенсивности излучений, инициируемых электронным зондом в твердом теле, применяются детекторы с широким углом захвата. Интенсивность свечения видеоконтрольного устройства (ВКУ) на основе синхронной электронно-лучевой трубки модулируется сигналом с детектора, формируя видимое изображение объекта.

Впервые такая система была создана М. Фон-Арденне в 1938 г. и, независимо от него, В.К. Зворыкиным в США в 1942 году. В 1964 г. фирма Cambridge Instruments выпустила серийно РЭМ "Стереоскан", положив начало широкому применению этих приборов во всех областях естественных наук (объем продаж в первые годы составил порядка 1200 аппаратов в год). Блок-схема РЭМ представлена на рисунке 5.3, где 1 – источник электронов (электронная пушка); 2 – электронно-оптическая колонна; 3 – отклоняющая система; 4 – камера образцов; 5 – образец; 6 – детектор; 7 – откачная система; 8 – отклоняющие катушки; 9 – генератор развертки; 10 – усилитель детектированного сигнала; 11 – видеоконтрольное устройство.

Формирование и использование острогофокусированных электронных пучков в метрологических и иных целях связано с физическими явлениями, существенно ухудшающими возможную разрешающую способность:

1. Сферическая абберация – возникает вследствие того, что электроны, движущиеся по траекториям, удаленным от оптической оси, фокусируются сильнее, чем электроны, движущиеся вблизи оптиче-

ской оси. Для электронных лучей, движущихся через линзу, оптическая сила линзы тем больше, чем дальше они от оптической оси — это вызывает появление на образце кружка рассеяния.

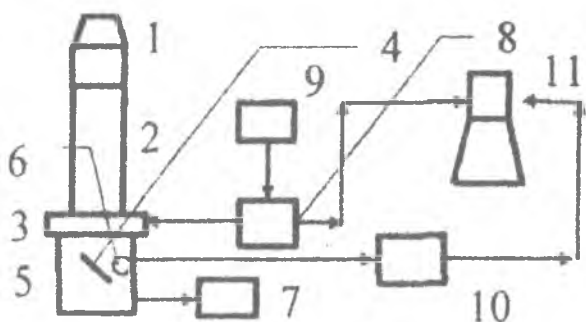


Рисунок 5.3 – Блок-схема РЭМ:

- 1 – электронная пушка; 2 – электронно-оптическая колонна;  
 2 – отклоняющая система; 4 – камера образцов; 5 – образец;  
 6 – детектор; 7 – откачная система; 8 – отклоняющие катушки;  
 9 – генератор развертки; 10 – усилитель детектированного  
 сигнала; 11 – видеоконтрольное устройство

2. Хроматическая aberrация – возникает вследствие начального разброса электронов по энергиям, а следовательно, и по скоростям, при прохождении их через линзу. Эти изменения в большей степени происходят вследствие несовершенства стабилизации различных источников питания, нежели вследствие чисто физических причин.

3. Дифракция – обусловлена волновой природой электронов и ограничениями на апертуру в объективной линзе, которые обеспечивают так называемый кружок рассеяния  $d = 1,22\lambda/\alpha$ ;  $\lambda - 12,26/E^{1/2}$  (энергия электронов  $E$  в эВ,  $\lambda$  в ангстремах);  $\alpha$  угол расхождения.

4. Астигматизм – обусловлен тем, что на практике электростатические и магнитные линзы не обладают совершенно идеальной симметрией вследствие ошибок при механической обработке, неоднородности магнитных полей внутри железа, асимметрии обмоток и нерегулярностей, вызываемых загрязнениями и рядом других причин. Поэтому

линза, а соответственно, и пятно на поверхности образца имеют не круговую, а эллиптическую симметрию.

Если в оптическом микроскопе наблюдается реальная поверхность, то в РЭМ никакого изображения в реальности не существует и, соответственно, нет никаких лучей, которые идут от объекта к изображению. Изображение в РЭМ есть абстрактное построение, результат отображения определенных физических процессов, протекающих при взаимодействии электронного зонда с твердым телом. Его можно лишь интерпретировать как изображение, но для этого надо понимать физические механизмы, посредством которых оно формируется, и почему при перемещении зонда по поверхности образца сигнал от точки к точке претерпевает изменения.

Определим эти изменения в сигнале как контраст  $C = \Delta S/S_{cp}$ , где  $\Delta S$  – изменение сигнала между двумя любыми точками на изображении,  $S_{cp}$  – усредненный сигнал. Если в двух точках сигнал различен по величине, то существует контрастность изображения между этими двумя точками, и мерой контраста является величина

$$C = (S_1 - S_2)/S_{cp} = \Delta S/S_{cp}.$$

Есть два различных метода формирования контраста. В общем случае сигнал между двумя точками на изображении будет различным из-за физического различия во взаимодействии электронов зонда с образцом или в последующем поведении результатов взаимодействия, после того как электроны покинут образец. Рассмотрим основные физические механизмы возникновения контраста.

*Контраст, зависящий от атомного номера элемента (химический контраст)*, обусловлен наличием в образце областей, различающихся по своему химическому составу, т.к. коэффициент отражения электронов  $\eta$  увеличивается с возрастанием атомного номера материала мишени  $Z$ , как это показано на рисунке 5.4 для энергии электронов 30 кэВ и при нормальном падении луча. Таким образом, на изображении многофазного объекта области с большим сигналом будут соответствовать участкам образца с меньшим атомным номером, области с промежуточным атомным номером создают сигналы промежуточных уровней.

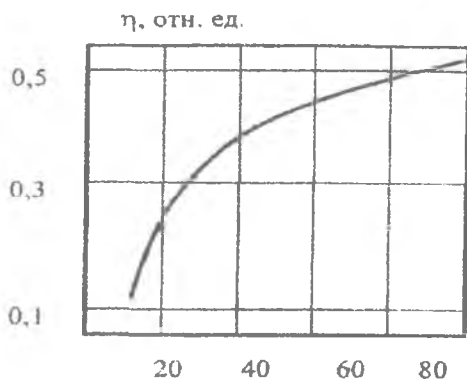


Рисунок 5.4 – Зависимость коэффициента отражения электронов от атомного номера материала подложки

Если исследуемая область является сплавом или химическим соединением, то эффективный коэффициент отражения равен усредненным коэффициентам отражения чистых элементов. Наиболее близкой аналогией этого типа контраста является цвет, воспринимаемый человеческим глазом, поэтому для лучшей интерпретации получаемых результатов определенным значениям сигнала присваивается определенный цвет (совершенно произвольно, согласно вкусам и предпочтениям конкретного исследователя), что придает получаемому изображению наглядность и приятность, но физического смысла абсолютно никакого не несет. Химический контраст обусловлен в основном различием в количестве покидающих образец электронов.

*Топографический контраст* связан с наличием на поверхности образца шероховатостей или какого-либо рельефа, т.е. его топографией. Он обусловлен влиянием топографии как на отраженные, так и на вторичные электроны. Установлено, что коэффициент отражения электронов  $\eta$  зависит от угла падения  $\Phi$  электронного зонда на поверхность, принимая минимальное значение при нормальном падении и возрастая до единицы при скользющем падении, как это показано на рисунке 5.5 для сплава Fe-3,22%Si и энергии электронов 30 кэВ.

Поэтому при наличии на образце топологии с каким-либо рельефом поверхности участки, расположенные под углом, более близким к

углу скольжения, дали бы большой сигнал и выглядели бы более яркими на изображении. Такой контраст был бы связан только с количеством вылетевших электронов. Однако и процесс отражения электронов обладает сильной направленностью. Максимальное число отраженных электронов лежит в плоскости, проходящей через нормаль к поверхности и направлению падения первичного пучка, к этому же добавляется и высокая направленность используемых детекторов. Эти три фактора обеспечивают топографический контраст в отраженных электронах. Можно для формирования изображения пользоваться и поглощенным током, но тогда картинка будет формироваться только за счет электронов, покинувших образец.

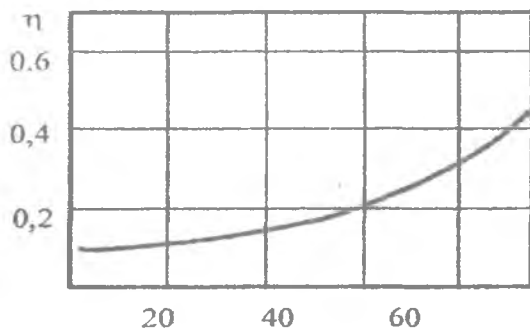


Рисунок 5.5 – Зависимость коэффициента отражения  $\eta$  от угла наклона  $\Phi$

Экспериментально установлено, что коэффициент вторичной эмиссии  $\delta$  существенно возрастает с увеличением угла наклона  $\Phi$ , т.к. для большинства материалов глубина выхода истинно вторичных электронов составляет примерно 10 нм. При таких малых глубинах количество упругих соударений, которые претерпевает первичный пучок, минимально, так что большинство электронов пучка движется почти параллельно направлению его падения. При отклонении его на некоторый угол длина пути возрастает, а число образующихся вторичных электронов на единицу длины пути первичного электрона остается прежним, поэтому выход истинно вторичных электронов увеличивается, т.е.

с поверхностей, имеющих большой угол наклона, будет вылетать большее количество вторичных электронов. Топографический контраст в режиме вторичной электронной эмиссии чрезвычайно чувствителен к геометрической конфигурации поверхности образца и при применении этой методики должны обнаруживаться незначительные локальные изменения угла наклона.

*Вольтовый или потенциальный контраст* возникает за счет того, что траектории вторичных электронов весьма чувствительны к воздействию поверхностных потенциалов, положительный потенциал затруднит попадание электронов на детектор, а отрицательный будет этому способствовать. Поэтому на интегральной схеме области с отрицательным потенциалом будут более светлыми из-за изменения числа вторичных электронов, достигающих детектора. Потенциальный контраст является чисто траекторным типом контраста, и в режиме поглощенного тока эффекты контраста не наблюдаются. Из каждой точки образца вылетает одинаковое количество электронов, но число электронов, достигающих коллектора, различно для разных точек из-за траекторных эффектов.

Вольтовый контраст используется для непосредственного изучения п/п схем и приборов, т.к. с его помощью непосредственно наблюдаются эффекты, связанные с подачей потенциала на образец, и он полезен для анализа отказов и обрывов в цепях микросхем. К сожалению, измеряется только относительный контраст между двумя точками с разным потенциалом. Вопрос о непосредственном измерении абсолютного потенциала пока не решен и пребывает на уровне дискуссий, т.к. траектории вторичных электронов очень чувствительны к воздействию поперечного электрического поля, которое ускоряет электроны в направлении, параллельном поверхности образца.

*Контраст, обусловленный наведенным (индуцированным) током*, возникает вследствие того, что электронный зонд создает в области р-п перехода избыточные электронно-дырочные пары или носители. Поле перехода собирает эти носители в процессе их диффузии в образце, и во внешней цепи, в которую входит р-п переход, возникает наведенный ток. Сигнал этого тока используется для создания видеосигнала в РЭМ.

Если носители генерируются на расстоянии от перехода, превышающем несколько диффузионных длин, то вследствие рекомбинации носителей никакого вклада в выходной сигнал не будет.

По мере приближения электронного зонда к области металлургической границы сигнал будет возрастать и его анализ может использоваться с хорошей точностью для предсказания таких величин, как время жизни неосновных носителей и скорость поверхностной рекомбинации. Метод наведенного тока может использоваться также для наблюдения дислокаций, при этом контраст формируется в связи с тем, что на дислокациях уровень рекомбинации избыточных носителей, созданных электронным зондом, выше.

*Катодолюминесценция* – это возникновение электромагнитного излучения в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра при бомбардировке твердого тела электронным пучком. Сигнал катодолюминесценции может быть зарегистрирован с помощью фотомножителя и использован для модуляции яркости ЭЛТ ВКУ, что позволяет получить изображение излучающей поверхности. Сложность интерпретации изображения в том, что сигнал различается не только по интенсивности, но и по спектральным характеристикам.

При малых мощности и диаметре электронного зонда сигнал получается низкой интенсивности и необходима эффективная коллекторная система, способная собрать максимально возможную долю излучаемой люминесценции на фотомножитель. При этом желательно иметь спектрометр или набор фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) с разными спектральными характеристиками. Катодолюминесценция характерна в основном для полупроводников, для металлов известен аналогичный эффект, называемый излучением Лиенфельда. Он обусловлен в основном тормозным излучением и плазменными эффектами на поверхности.

*Контраст за счет каналирования электронов* напрямую связан с кристаллографической природой исследуемого объекта. В результате взаимодействия электронного пучка с атомами твердого тела происходит отклонение электронных траекторий от первоначального направления движения, при этом в кристалле периодичность расположения

атомов может оказать влияние на процесс взаимодействия. Эффект каналирования электронов возникает из-за различия в плотности упаковки атомов вдоль различных кристаллографических осей, при этом могут возникнуть благоприятные условия для глубокого проникновения электронов в глубь твердого тела, если электроны проникают в кристалл, проходя между рядами атомов.

Периодичное расположение атомов может оказывать влияние на электрон в любом месте траектории, но на эффект каналирования оказывают влияние лишь взаимодействия, происходящие вблизи поверхности, где форма пучка еще хорошо определена и мала его расходимость. Отклонение первичных электронов от направления падения за счет рассеяния чрезвычайно быстро увеличивает расходимость пучка, так что эффект каналирования в этом случае быстро затухает. Контраст за счет каналирования может быть получен в сигналах вторичных и отраженных электронов как в отдельности, так и при их смешении. Т.к. контраст за счет каналирования электронов связан с количеством вылетающих частиц, то требование выполнения условия баланса токов приводит к соответственному изменению поглощенного тока.

Эффект каналирования легко осуществляется при малом увеличении (порядка  $20\times$ ), когда сканирование приводит к угловому отклонению пучка приблизительно на  $\pm 80^\circ$ , и для плоскостей, которые составляют угол меньше  $8^\circ$  с оптической осью, будет осуществляться этот эффект. В эффект каналирования могут давать вклад только те плоскости, которые почти параллельны падающему пучку. В результате получается обычное топографическое изображение поверхности кристалла с наложенными эффектами за счет каналирования электронов, которые являются результатом изменения взаимной ориентации пучка и кристалла.

Эффект каналирования электронов приводит к образованию картины, состоящей из ярких полос на темном фоне (эмиссионный режим) и тонких линий. Эта картина называется картиной каналирования электронов (употребляются также названия "картины Коутса или Коуча" и "картины псевдо-Кикучи линий").

В образование картины дают вклад многие кристаллические плоскости, т.к. в реальном кристалле атомы расположены периодически в трех измерениях. Определение ориентации становится проблемой распознавания изображений. Индексирование неизвестной картины может быть проверено сравнением углов между полосами, угловой ширины полос, свойств симметрии у неизвестной картины и той области карты, которая соответствует той же ориентации.

*Магнитный контраст* возникает за счет того, что магнитное поле, присущее некоторым материалам, может воздействовать на сам процесс взаимодействия первичного электронного пучка с этими материалами или на результат этого взаимодействия. В РЭМ эти магнитные эффекты могут быть использованы для создания контраста изображения областей с различным направлением намагниченности (магнитных доменов). В настоящее время известны два механизма формирования изображения. Магнитный контраст первого рода, возникающий вследствие взаимодействия эмитированных образцом низкоэнергетических вторичных электронов с внешними полями рассеяния над поверхностью образца. Магнитный контраст второго рода является результатом взаимодействия высокоэнергетических электронов зонда с внутренним полем образца.

*Магнитный контраст первого рода* связан с тем, что магнитные поля доменов распространяются на приповерхностную область над образцом. Если домены ориентированы таким образом, как это показано на рисунке 5.6, то при отсутствии магнитных полей этих доменов диаграмма направленности обратно-отраженных электронов была бы одинаковая для обоих доменов и имела бы вид, показанный на рисунке пунктирной линией.

При наличии магнитных полей на эмитированные с поверхности электроны (а их число одинаково для обоих доменов) будет воздействовать сила Лоренца, отклоняющая их траектории и изменяющая диаграмму направленности так, как это показано сплошными стрелками. Правильно ориентируя образец относительно детектора, можно добиться разницы в количестве электронов, попадающих на коллектор с разных доменов.

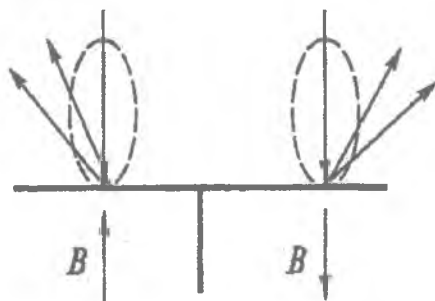


Рисунок 5.6 – Механизм формирования магнитного контраста I рода

Магнитный контраст I рода является, таким образом, разновидностью траекторного контраста, при котором воздействие на электроны осуществляется вне образца, в отличие от контраста, обусловленного различным числом вылетающих частиц, при котором из различных областей объекта вылетает различное число электронов.

Изучение изображения, полученного с помощью магнитного контраста I рода, показывает, что резкое изменение намагниченности, которое имеет место на доменной границе (ее ширина обычно менее 100 нм), не создает резких изменений контраста, и изображение границы практически размыто на расстоянии в несколько мкм. Это связано с тем, что над поверхностью образца утрачивается резко очерченная форма поля рассеяния и предельное разрешение при работе с магнитным контрастом I рода не является функцией размера электронного зонда. Свойства магнитного контраста I рода могут быть сформулированы следующим образом:

1. Магнитный контраст возникает лишь в режиме вторичной электронной эмиссии и не возникает в режиме работы с высокоэнергетическими отраженными электронами или в режиме поглощенного тока.
2. Контраст представляет собой чисто траекторный контраст, возникающий из-за отклонения вторичных электронов внешними магнитными полями рассеяния над образцом.
3. Величина контраста может достигать значения 20% и зависит от геометрии сбора вторичных электронов.

4. Контраст зависит от поворота образца (направления намагниченности) относительно детектора электронов.

5. Вектор намагниченности должен иметь составляющую, перпендикулярную поверхности образца и поля рассеяния.

6. Контраст не зависит от энергии первичных электронов.

*Магнитный контраст второго рода* возникает при взаимодействии первичных электронов с внутренними магнитными полями образца, при этом необходимыми условиями являются наклон образца по отношению к электронному пучку и расположение вектора намагниченности параллельно оси наклона, как это показано на рисунке 5.7. По мере того как первичные электроны взаимодействуют с атомами твердого тела, претерпевая упругое рассеяние и теряя энергию, они отклоняются за счет действия силы Лоренца, возникающей вследствие наличия в образце внутреннего магнитного поля.

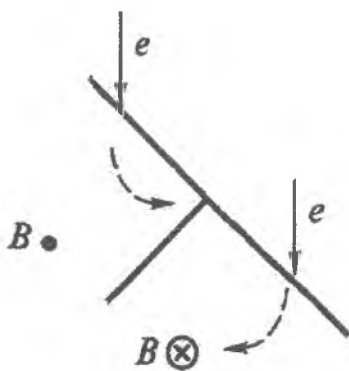


Рисунок 5.7 – Механизм формирования магнитного контраста II рода

Для частного случая, показанного на рисунке, магнитное отклонение в доменах с противоположной намагниченностью приводит к тому, что коэффициент отражения будет либо больше, либо меньше по сравнению со случаем отсутствия магнитного поля. Контраст возникает из-за различия коэффициентов отражения или числа электронов, выходя-

щих из доменов с противоположной намагниченностью, поэтому происходит изменение в поглощенном токе и контраст можно наблюдать и в этом режиме. При нормальном падении пучка циклотронное действие магнитного поля не вызывает различий в эмиссионных свойствах. Контраст достигает максимального значения при углах наклона порядка  $55^\circ$ . Т.к. действующая на электроны сила Лоренца пропорциональна скорости электрона, то контраст сильно зависит от энергии электронов и величины магнитной индукции. Доменная граница определяется более четко, чем при контрасте I рода. Свойства магнитного контраста II рода можно сформулировать следующим образом:

1. Магнитный контраст возникает за счет воздействия внутреннего магнитного поля образца на первичные электроны и обусловлен количеством вылетающих электронов.

2. Контраст можно получить, используя сигнал отраженных и поглощенных электронов, во вторичных электронах контраст не наступает.

3. Вектор намагниченности должен лежать в плоскости образца или иметь значительную составляющую в этой плоскости.

4. Контраст сильно зависит от угла наклона и максимален при угле наклона  $55^\circ$  по отношению к падающему пучку.

5. Контраст зависит от поворота намагниченности по отношению к пучку и достигает максимума, когда вектор намагниченности параллелен оси наклона.

6. Контраст прямо пропорционально зависит от энергии электронов.

7. Предел разрешения определяется размерами зонда или области взаимодействия до значений, соответствующих толщине доменной границы, т.е. менее 100 нм.

Существуют и другие специфические виды контраста, достигаемые в растровой электронной микроскопии, но в данном издании мы их рассматривать не будем, а перейдем к следующему методу исследования твердых тел, также использующих в качестве инструмента электронный пучок.

### 5.3. ТУННЕЛЬНАЯ И АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

К сожалению, все рассмотренные методы не позволяют получать топографию поверхности с точным расположением отдельных атомов или их достаточно локальных групп. Этого достичь не позволяет даже РЭМ, поскольку при высоких энергиях электронов электроны проникают слишком глубоко в твердое тело или насквозь простреливают тонкую фольгу, испытывая при этом многочисленные акты рассеяния. При небольших энергиях электронного пучка электроны чрезвычайно чувствительны к электрическим и магнитным полям, генерируемым образцом, которые искажают траектории их движения. Тем не менее, интерес к аналитическим методам, позволяющим достичь атомарного уровня по мере развития техники и технологии, только возростал.

Первой попыткой достичь разрешения на атомарном уровне были эксперименты Э. Мюллера по разработке ионного микроскопа – довольно несложного прибора, позволявшего наблюдать отдельные атомы (в Советском Союзе его аналог впервые был создан, как ни странно, в ленинградском институте киноинженеров). Основой его работы является эффект автоионной эмиссии. При помещении атома или молекулы в электрическое поле высокой напряженности (порядка  $10^8$  В/см) сначала происходит их поляризация, а при достижении критического значения поля атом или молекула за счет туннельного эффекта теряют электрон, который уходит в вакуум, оставляя положительно заряженный ион.

Основным элементом прибора является исключительно острая металлическая игла, напротив кончика которой располагается люминесцентный экран. Пространство между иглой и экраном заполнялось инертным газом при соответствующем давлении. Исследуемым образцом являлась собственно сама игла. При приложении между кончиком иглы и экраном электрического поля с расположением положительного полюса на самой игле вокруг ее кончика возникало сильное электрическое поле – порядка 500 миллионов В/см и больше, с градиентом напряженности, увеличивающимся в направлении острия. Роль градиен-

та напряженности поля состоит в подтягивании поляризованных частиц в направлении острия.

При появлении нейтрального атома инертного газа в зоне воздействия электрического поля оно сначала поляризовало атом. Затем поле подтягивало атом к игле и ионизировало его, вследствие чего образовывался положительно заряженный ион. Затем электрическое поле вызывало эмиссию иона с острия иглы и обеспечивало его радиальное движение в направлении экрана, как это показано на рисунке 5.8.

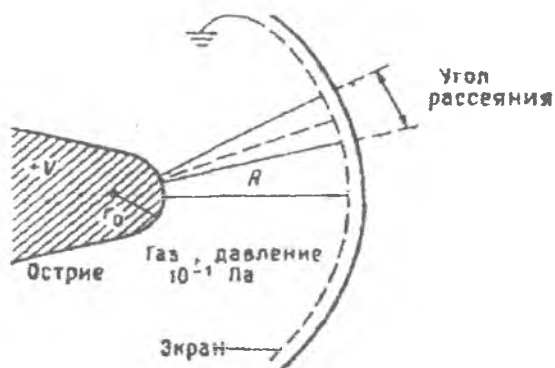


Рисунок 5.8 – Схема работы автоионного микроскопа

Ион ускоряется под воздействием электрического поля в направлении той точки на люминесцентном экране, которая однозначно соответствует позиции атома иглы, вблизи которого произошла ионизация. В результате на экране создается изображение иглы с увеличением, позволяющим фиксировать отдельные атомы. Охлаждение иглы до температур жидкого азота и водорода ослабляло воздействие на получаемое изображение теплового движения атомов в направлении, перпендикулярном к траектории полета иона от иглы до экрана.

Максимальное разрешение автоионного микроскопа находилось в области  $2,5 \text{ \AA}$ , что согласно классификации Полинга и Захариасена соответствует размерам атома. Трудности заключаются в размещении исследуемого материала на кончике иглы, причем материал должен быть стоек к воздействию мощных электрических полей и адекватной

интерпретации получаемых результатов. Воздействие сверхмощных электрических полей выдерживали только твердые материалы, такие как вольфрам, платина или иридий. Для исследования полупроводников приходилось снижать прикладываемый потенциал (до 200 – 300 миллионов В/см), что мгновенно отражалось на разрешающей способности.

Однако все возрастающие требования полупроводниковой промышленности и развитие научной мысли требовали улучшения метрологической базы и достижения разрешения на атомарном уровне. В 1982 г. Г. Биннинг и Г. Рорер (Цюрихский филиал ИВМ) создали совершенно новый прибор, названный ими сканирующим туннельным микроскопом (СТМ), с помощью которого им удалось получить изображение поверхности с атомной точностью. К тому времени были известны работы Янга по полювому излучающему микроскопу, Томпсона по туннелированию в вакууме с управляемым острием, так что идея измерений с помощью туннельного эффекта рельефа и топологии опиралась на достаточно проработанную базу.

Трудности были в основном технического характера плюс косность мышления генералов от науки, одинаковая как на Западе, так и на Востоке. Необходимо было решить множество технических проблем, а именно: избежать механических вибраций, приводящих к столкновению острия с поверхностью (мягкая подвеска), учесть, какие силы действуют между образцом и острием (к созданию АСМ), как перемещать остриё с такой высокой точностью (пьезоэлектрик), как приводить образец и остриё в контакт (специальный держатель), избежать тепловых флуктуаций (использование нитевидных кристаллов с большими упругими константами, низкие температуры), форма острия и её получение – на поверхности основного острия существуют мини-острия – сначала использовались они, потом с помощью самого процесса туннелирования – сильное вакуумное электрическое поле при напряжении всего лишь несколько вольт вызвало миграцию ионов (испарение).

СТМ состоит из двух электродов, одним из которых является исследуемый образец, а другим острая металлическая игла, кончик которой удален от исследуемой поверхности на расстояние не более десят-

ка ангстрем. Для таких расстояний кончик иглы нельзя считать плавно закругленным, поскольку он будет в любом случае иметь свою топографию, причем некоторые из выступов размерами в несколько атомов обязательно окажутся расположенными ближе к зондируемой поверхности. При подаче потенциала на иглу и исследуемую поверхность через эти локальные микровыступы потечет туннельный ток. Иногда эти микровыступы получают специально путем ионной бомбардировки поверхности иглы-эмиттера. Как показали проведенные впоследствии эксперименты, эти микровыступы можно получить с помощью специальных режимов работы СТМ, вызывающих пластическую деформацию материала эмиттера под воздействием образующегося мощного электрического поля порядка  $10^8$  В/см, которое стимулирует миграцию атомов по поверхности иглы и образование микроострий.

При приближении иглы-эмиттера к поверхности исследуемого образца при расстоянии в несколько единиц ангстрем электронные облака атомов микровыступов иглы и атомов поверхностного слоя исследуемого образца начинают перекрываться, что создает отличную от нуля вероятность протекания туннельного тока, хотя величина потенциального барьера и не превышена, как это показано на рисунке 5.9. Протекающий туннельный ток зависит от числа имеющихся в облаке электронов, поэтому он исключительно чувствителен к малейшему изменению расстояния игла – образец, изменение которого в сторону увеличения в пределах моноатомного слоя уменьшает поток туннелирующих электронов почти на три порядка вследствие падения плотности облака вероятности.

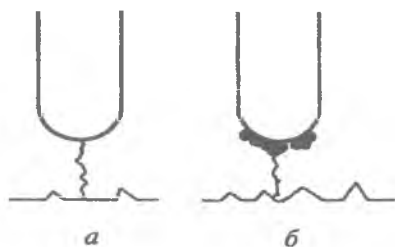


Рисунок 5.9 – Принцип работы СТМ: а – идеальный случай, б – реальный

Поэтому СТМ позволяет, кроме того, получать распределение электронной плотности на поверхности исследуемого образца с исключительной точностью. Разрешение такого микроскопа по оценкам некоторых оптимистически настроенных специалистов может достигать 1/100 размера атома. Наибольшая трудность при применении СТМ в качестве инструмента для исследования топографии поверхности заключается в прецизионном перемещении зонда над исследуемой поверхностью, причем желательно в трех измерениях. Для получения информации можно фиксировать изменения туннельного тока при перемещении зонда строго в плоскости, параллельной исследуемому образцу, либо, поддерживая ток постоянным, фиксировать перемещения иглы в плоскости, перпендикулярной поверхности образца. Первый способ чисто технически намного удобнее. Для перемещения иглы в трех измерениях используются прецизионные пьезоэлементы, позволяющие производить необходимые перемещения с требуемой точностью.

Во втором случае сканированием иглы в параллельной поверхности плоскости управляют два пьезоэлемента, а третий контролирует расстояние «игла – образец». При таком способе колебания иглы повторяют рельеф поверхности, причем изменение профиля поверхности на один ангстрем соответствует примерно одному сантиметру на экране дисплея, т.е. можно достигать увеличения в сто миллионов раз. Это дает исключительные возможности в экспериментальной физике твердого тела.

Становится возможным наблюдать процесс перехода от одной кристаллической решетки к другой во время фазового перехода, сам процесс объединения атомов в кристаллическую решетку и расположение атомов на поверхности. Можно регистрировать процесс изменения размеров атомов при их адсорбции на поверхности. Обычно для проведения измерений с помощью СТМ между зондом и проводящей подложкой прикладывают низкие напряжения в несколько милливольт, что ограничивает максимальную энергию туннелирующих электронов величиной, меньшей энергии тепловых колебаний атомов. Рассмотрим

более подробно принцип работы сканирующего туннельного микроскопа.

По своей природе электрон обладает как волновыми, так и корпускулярными свойствами. Его поведение описывается с помощью решения уравнения Шрёдингера – волновой функции, квадрат модуля которой характеризует плотность вероятности нахождения электрона в данной точке пространства в данный момент времени. Расчёты показывают, что волновые функции электронов в атоме отличны от нуля и за пределами сферы, соответствующей поперечнику эффективного сечения атома (размеру атома). Поэтому при сближении атомов волновые функции электронов перекрываются раньше, чем начинает существенно сказываться действие межатомных сил отталкивания. Появляется возможность перехода электронов от одного атома к другому. Таким образом, возможен обмен электронами и между двумя телами, сближенными без соприкосновения, то есть без механического контакта.

Для обеспечения направленного движения электронов (электрического тока) между такими телами необходимо выполнение двух условий:

- у одного тела должны быть свободные электроны (электроны проводимости), а у другого – незаполненные электронные уровни, куда могли бы перейти электроны;
- между телами требуется приложить разность потенциалов, и её величина несоизмеримо мала в сравнении с той, что требуется для получения электрического разряда при пробое воздушного диэлектрического зазора между двумя телами. Электрический ток, возникающий при заданных условиях, объясняется туннельным эффектом и называется туннельным током.

На практике явление туннелирования в СТМ реализуется, когда один из проводников представляет собой иглу (зонд) 1, а другой – поверхность исследуемого объекта 3, как это показано на рисунке 5.10. Там же, 2 – поток туннелирующих электронов,  $U$  – разность потенциалов между зондом и объектом,  $I_t$  – величина туннельного тока,  $L$  – расстояние между зондом и объектом,  $F$  – площадь туннельного контакта.

Электронам проводимости на острие зонда 1 необходимо получить определенную энергию, чтобы перейти в зону проводимости объекта 3. Величина этой энергии зависит от расстояния между зондом и поверхностью объекта  $L$ , разности потенциалов между ними  $U$  и величинами работы выхода электронов  $F_1$  и  $F_2$  с поверхности зонда и поверхности исследуемого объекта соответственно.

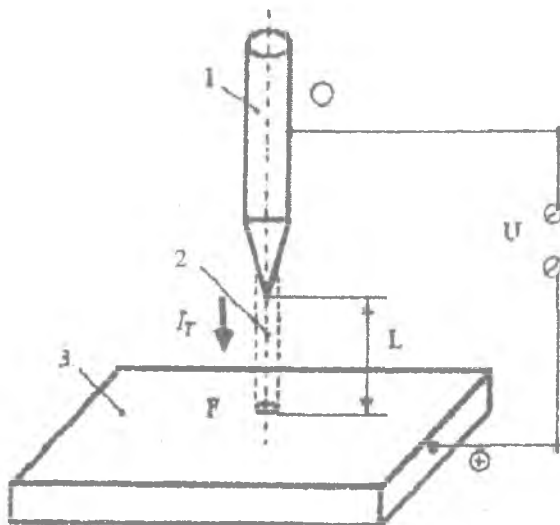


Рисунок 5.10 – Схема прохождения туннельного тока между иглой и подложкой:

1 – игла (зонд), 2 – поток туннелирующих электронов, 3 – поверхность исследуемого объекта

При сближении зонда и поверхности объекта на расстояние  $L \sim 0,5$  нм (когда волновые функции электронов ближайших друг к другу атомов зонда и объекта перекроются) и приложении разности потенциалов  $U \sim 0,1 \dots 1$  В между зондом и объектом возникает ток, обусловленный туннельным эффектом:

$$I_T \approx enVDF,$$

где  $e$  – заряд электрона;  $n \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$  – концентрация электронов проводимости;  $V \approx 10^6 \text{ м/с}$  – скорость электронов;  $F$  – площадь поперечного

сечения пучка электронов;  $D$  – вероятность прохождения электронов через зазор  $L$  в режиме туннельного эффекта, которая может быть оценена формулой:

$$D \approx e^{-2k_0 L},$$

$$k_0 = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}},$$

где  $m$  – масса электрона ( $m = 9,1095 \cdot 10^{-31}$  кг);  $\Phi$  – величина эффективного энергетического барьера системы зонд-объект;  $\hbar$  – постоянная Планка ( $1,05 \cdot 10^{-34}$  Дж·с).

Для подавляющего большинства пар зонд-объект значение эффективного энергетического барьера  $\Phi$  составляет  $7,2 \cdot 10^{19}$  Дж ( $4,4$  эВ) и, как следует из расчёта,  $k_0 \approx 1,1 \text{ \AA}$ .

При оценке туннельного тока  $I_T$  полагают, что поток электронов "стекает с крайнего атома" на кончике иглы, образуя пучок электронов 2 (рисунок 5.10) диаметром порядка  $0,4$  нм (что обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа по плоскости объекта). В этом случае площадь поперечного сечения пучка электронов  $F \approx 10^{-19} \text{ м}^2$ . Подставив расчётные параметры в первое уравнение, получим ориентировочные значения туннельного тока порядка  $3 \cdot 10^{-9} \text{ А}$ .

Туннельный ток экспоненциально зависит от расстояния между зондом и образцом. Расстояние  $L$  входит в показатель степени экспоненциальной зависимости  $D$  от  $L$  и, соответственно, влияет на значение  $I_T$ . Поэтому при увеличении расстояния только на  $0,1$  нм показатель  $D$  и, соответственно, туннельный ток  $I_T$  уменьшаются почти в  $10$  раз. Это обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа по высоте объекта, поскольку незначительные изменения по высоте рельефа поверхности вызывают существенное увеличение или уменьшение туннельного тока.

Принципиальным свойством электронной, оптической, ядерной микроскопий является то, что каждая частица, взаимодействовавшая с образцом, будь то атом или субатомные объекты, является сама по себе зондом. Однако у данного метода есть как свои минусы, так и плюсы.

Так, квантовый принцип неопределённости, гласящий, что определение одновременно импульса и координаты объекта исследования возможно только с определённой точностью, заставляет увеличивать импульс регистрирующих частиц (энергию), что связано с созданием специальных технологий. Увеличение импульса регистрирующих частиц (например, электроны в ПЭМ достигают энергий до 1000 кэВ) создаёт проблемы с устойчивостью объекта к разрушению. Однако плюсом является тот факт, что одновременно получается информация сразу с относительно большого участка поверхности, что позволяет использовать данный метод для *in-situ* исследований.

При работе СТМ расстояние между объектом и зондом очень маленькое, порядка 0,3 – 1,0 нм, поэтому вероятность нахождения в рабочем промежутке молекул воздуха при нормальных атмосферных условиях очень маленькая. Протекание туннельного тока происходит как бы в высоком вакууме, но даже при попадании молекулы в зазор потенциал между иглой и подложкой существенно меньше потенциала ионизации любой молекулы. Соответственно исключена ионизация молекулы и осаждение иона на находящиеся под электрическим потенциалом иглу или подложку. Возможна только классическая адсорбция нейтральной молекулы. Во избежание этого при прецизионных исследованиях целесообразнее проводить их все-таки в вакууме.

Туннельный микроскоп может найти практическое применение и в качестве непосредственного технологического инструмента. Туннельное сканирование в принципе способно заменить литографию при изготовлении микроэлектронных элементов путем непосредственной генерации изображения на поверхности образца за счет прямого массопереноса вещества иглы (по-видимому, вплоть до отдельных атомов) или размещенного на конце иглы вещества на поверхность подложки. В перспективе имеется возможность создавать структуры для нанозлектроники с размером менее, чем  $100 \times 100 \text{ \AA}$ .

Похожие принципы используются в приборе, называемом атомно-силовым микроскопом, который основан на сканировании поверхности исследуемого образца 3 зондирующим острием 1, закрепленным на кронштейне малой механической жесткости 4 (вся конструкция назы-

198

вается кантилевером от англ. – балка), и регистрации отклонения кронштейна под действием межатомных или межмолекулярных сил. Передвижение острия осуществляется 3-координатным пьезомикроманипулятором 2. Для фиксации столь малых колебаний кронштейна используется обычно СТМ 5, как это показано на рисунке 5.11, хотя могут быть применены и другие методы фиксации, такие как лазерный луч. Приближение поверхности образца к острию 1 вызывает отклонение кронштейна от положения равновесия и это отклонение преобразуется в электрический сигнал. Исследовательский зонд изготавливается из алмаза, монокристалла  $Al_2O_3$  и закрепляется на серебряном кронштейне толщиной порядка 50 мкм, шириной 200 мкм и длиной 1 – 3 мм (пример реальной структуры).

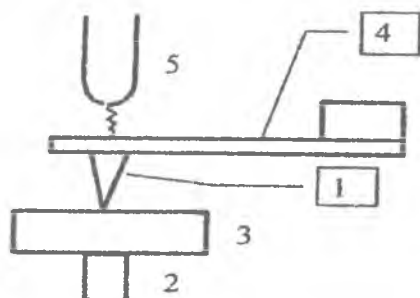


Рисунок 5.11 – Схема атомно-силового микроскопа: 1 – игла (зонд); 2 – пьезоманипулятор; 3 – образец; 4 – кронштейн; 5 – устройство фиксации

Кантилеверы разделяются по длине балки на жесткие и мягкие, что характеризуется резонансной частотой колебаний кантилевера. Сам процесс сканирования микрозондом поверхности может происходить как в атмосфере или заранее заданном газе определенного состава, так и в вакууме и даже сквозь жидкостную пленку. АСМ измеряет как отклонение зонда по нормали к поверхности, так и латеральное, причем одновременно. Туннельный датчик, регистрирующий отклонение кронштейна, имеет чувствительность 0,01 нм. Кронштейн с острием,

туннельный датчик перемещений и пьезокерамический держатель, используемый для установки начального зазора в туннельном датчике и удержания зазора в процессе измерений, размещены на кварцевом столике.

Для детектирования отклонения чаще всего используется не СТМ, а полупроводниковый лазер. Луч лазера направляется на обратную по отношению к поверхности сторону кантилевера, причем на самый кончик, которая покрыта специальным зеркальным слоем для наилучшего отражения, и отраженный луч попадает на специальный фотодиод, который за счет изменения разностного сигнала будет показывать амплитуду смещения кантилевера в ту или иную сторону.

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволяет исследовать не только проводящие структуры, но и поверхности диэлектриков с атомным разрешением в диапазоне сил порядка  $10^{-5} - 10^{-12}$  Н. При изучении топографии поверхности используется один из двух режимов взаимодействия острия и поверхности: в области притяжения при расстоянии между острием и поверхностью  $d > 0,4$  нм и в области отталкивания для расстояний  $d < 0,2 \dots 0,3$  нм. Метод атомно-силовой микроскопии может применяться и для изучения силовых характеристик поверхности путем регистрации зависимости силы взаимодействия острия и поверхности. При исследовании легко разрушаемых объектов, например, биологических, пространство между иглой и поверхностью заполняют специальной жидкостью, что позволяет уменьшить силы взаимодействия на порядок и получить изображение. Метод позволяет получать очень высокую чувствительность и измерять силы порядка  $10^{-11}$  Н, располагая острие на расстоянии от 50 до 200 Å от поверхности и обеспечивая неразрушающий режим контроля.

Если в качестве зонда использовать намагниченную проволоку из железа, никеля или зерно ферромагнитного материала, то возникает возможность регистрации микрополей ферромагнитной среды и получения изображения доменной структуры. При размере доменов порядка 2000 Å можно добиться разрешения порядка 200 Å. Максимальный размер области сканирования САМ лежит в пределах  $1,5 \times 1,5$  мкм и

200

обычно составляет  $500 \times 500 \text{ \AA}$ , минимальное время фиксированного измерения в одной точке поверхности 0,3 мс.

Атомно-силовая микроскопия позволяет обрабатывать образцы в атмосфере, однако главным её недостатком является отсутствие одновременной информации всей поверхности – в каждый момент времени мы имеем информацию только от участка, непосредственно сканируемого зондом. Это не позволяет использовать *in-situ* методику. Атомно-силовая микроскопия позволяет получать информацию о поверхностном заряде, о поверхностной ёмкости, о поверхностной проводимости, о магнитных свойствах. Позволяет измерять эти параметры даже для плёнки соответствующей жидкости или через нее.

В университете штата Джорджия (США) сконструировали высокочувствительный атомно-силовой микроскоп, способный получать изображение сканируемого предмета в сто раз быстрее, чем это могут сделать современные модели. Это является мощным вкладом как в развитие нанотехнологических инструментов, так и исследовательского инструментария, поскольку теперь с помощью новой технологии можно будет получать изображения биомолекул в реальном времени. Кроме наблюдения взаимодействия между молекулами, процессы, происходящие в НЭМС и МЭМС-системах, можно будет сразу записывать в виде видеороликов. Технология основана на появлении нового типа зондов для атомно-силовых микроскопов FIRAT™ (Force sensing Integrated Readout and Active Tip – чувствительный к силе активный зонд), которые гораздо "быстрее" современных зондов-кантилеверов, использующихся в АСМ при исследованиях в области материаловедения, молекулярной биологии и физики твердого тела. АСМ микрофотография нового зонда приведена на рисунке 5.12.

Кроме визуализации нанообъектов и микроструктур зонд FIRAT может быть использован при изготовлении наносистем: НЭМС и микроэлектроники. С помощью зонда устраняются два главнейших недостатка АСМ: то, что этот тип микроскопии не позволяет записывать видео, и то, что с его помощью нельзя получить информацию о физической структуре исследуемой материи. Революционным подходом в создании зонда оказалось изобретение, совместившее принцип

действия микрофона и трости для слепых. Сверхтонкая мембрана, расположенная на конце зонда, колеблется еще до того, как вступит в непосредственный контакт с поверхностью из-за действия на нее сил притяжения. Как только зонд прикасается к поверхности, мембрана реагирует на то, насколько жестко ведет себя материал по отношению к ней. Поэтому кроме исследования топологии образца, зонд может доставить информацию о его жесткости. С помощью зонда FIRAT™ можно получить сканы с частотой до 60 герц, рисунок 5.13.

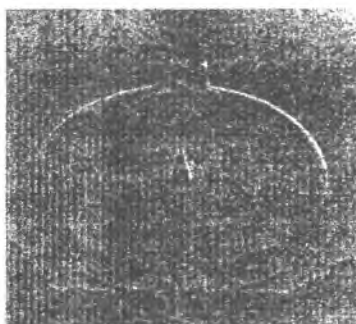


Рисунок 5.12 – Микрофотография зонда FIRAT™

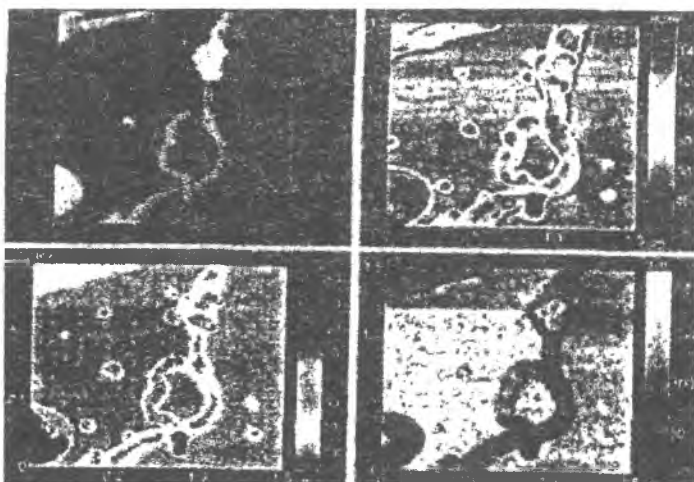


Рисунок 5.13 – Сканы, полученные с помощью зонда FIRAT™

## 5.4 МИКРОСКОПИЯ БЛИЖНЕГО ПОЛЯ

Еще совсем недавно считалось, что предел в оптике ставит фундаментальный рэлеевский критерий разрешения оптических приборов. Он заключается в том, что минимальный размер различимого объекта несколько меньше длины волны используемого света и принципиально ограничен дифракцией излучения. Однако в последнее время появилась и вызывает все больший интерес возможность изучения и формирования оптическими методами различных структур нанометровых размеров, которые во много раз меньше длины световой волны  $\lambda$ . Такая возможность возникла в связи с развитием ближнепольной оптики (БПО) – нового и чрезвычайно перспективного направления физической и прикладной оптики.

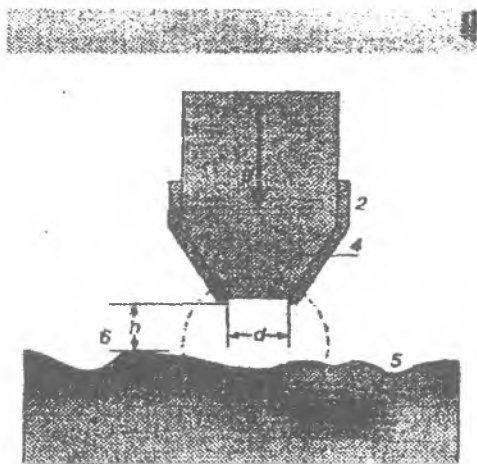


Рисунок 5.14 Схема работы оптического микроскопа в ближнем поле:  
1 -оптическое волокно; 2 – слой металла; 3 – проходящее через зонд излучение; 4 – выходная апертура зонда; б – расстояние между исследуемой поверхностью и апертурой зонда

С физической точки зрения она основана на присутствии в дальней зоне излучения вполне идентифицируемых следов взаимодействия света с микрообъектом, находящимся в ближнем световом поле, которое

локализовано на расстояниях много меньших  $\lambda$ . В техническом смысле БПО сочетает элементы обычной оптики и сканирующей зондовой микроскопии. Отличительным элементом ближнепольных приборов является оптический зонд (рисунок 5.14), который обычно представляет собой заостренное оптическое волокно 1, наружная поверхность которого, за исключением вершины конуса, покрыта непрозрачным слоем металла 2. Далее на рисунке 5.14 обозначено: 3 – проходящее через зонд излучение; 4 – выходная апертура зонда,  $d \ll \lambda$ ; 5 – поверхность исследуемого образца; 6 – расстояние между исследуемой поверхностью и апертурой зонда,  $h < \lambda$ . Штрихами очерчена область ближнепольного контакта.

Часть светового потока, распространяющегося по волокну, проходит через выходное сечение зонда, как сквозь диафрагму в металлическом экране и достигает образца, расположенного в ближнем поле источника. Если расстояние  $z$  до поверхности образца и радиус  $a$  диафрагмы удовлетворяют условию  $a \cdot z \ll \lambda$ , то размер светового пятна на образце близок к размеру диафрагмы. При перемещении зонда вдоль образца возможна реализация разрешения, не ограниченного дифракцией, или сверхразрешения.

Подобная идея была предложена еще в 1928 году Сингхом (Syngh), она намного опередила технические возможности своего времени и осталась практически незамеченной. Первое подтверждение идеи было получено Эшем (Ash) в опытах с микроволнами в 1972 году. В начале 80-х годов группа исследователей из Цюрихской лаборатории фирмы IBM во главе с Дитером Полем (Pohl) проникла внутрь дифракционного предела и продемонстрировала разрешение порядка  $\lambda/20$  на приборе, работающем в видимом оптическом диапазоне. Данный прибор получил название ближнепольного сканирующего оптического микроскопа (БСОМ). Чуть раньше в той же лаборатории был создан первый сканирующий туннельный микроскоп, принесший ей всемирную известность.

В отличие от туннельного и атомно-силового микроскопов, сразу завоевавших признание, БСОМ некоторое время оставался в тени. Уникальные возможности БСОМ были убедительно продемонстриро-

ваны лишь в начале 90-х годов, когда удалось решить две важные технические проблемы: существенно повысить энергетическую эффективность зондов и обеспечить надежный контроль расстояния между острием и образцом. В последние годы в десятках лабораторий успешно ведутся работы по использованию БСОМ при решении широкого круга задач физики поверхности, биологии, техники записи и считывания информации и др. С 1993 года в США ведется промышленный выпуск приборов БПО.

К настоящему времени создано около 20 типов БСОМ, различающихся особенностями оптической схемы и функциональным назначением зонда. В зависимости от наличия или отсутствия диафрагмы на конце зонда их можно разбить на две основные группы: апертурные и безапертурные. Принцип действия апертурных БСОМ, составляющих преобладающее большинство современных приборов, заключается в том, что луч лазера (обычно гелий-неонового или аргонового) через согласующий элемент попадает в заостренное металлизированное волокно и на выходе сужается до размеров диафрагмы. Взаимное перемещение острия и образца в трех измерениях  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . осуществляется с помощью пьезодвижителей. Прощедшие через образец или отраженные и рассеянные фотоны улавливаются одним из микрообъективов и направляются в регистрирующий прибор, обычно фотоумножитель. Такой микрообъектив, как правило, входит в схему обыкновенного оптического микроскопа, что позволяет осуществить выбор исследуемого участка и его привязку к более широкому полю. Широко распространены приборы, работающие в режиме сбора фотонов (collection mode), когда зонд переносит фотоны от образца, освещенного, например, через микрообъектив, к детектору. В комбинированном режиме (освещение/сбор) зонд выполняет одновременно обе функции.

Чтобы установить острие на нужной высоте над образцом, во всех сканирующих зондовых микроскопах используют зависимость величины  $I$  регистрируемого сигнала от  $z$ . В большинстве типов БСОМ зависимость  $I(z)$  неоднозначна, поскольку наряду с ближнепольным сигналом  $I_1$  регистрируется также периодически изменяющийся с  $z$  сигнал  $I_2$ , вызванный интерференцией падающей и переотраженных волн в

системе зонд-образец. Это затрудняет или делает полностью невозможным надежный контроль параметра  $z$  по величине  $I = I_1 + I_2$  при сближении острия с образцом. Лучшим решением проблемы является введение в БСОМ вспомогательных узлов, позволяющих им осуществлять также функции сканирующего туннельного или атомно-силового микроскопов, в которых определение  $z$  не вызывает существенных трудностей.

В таких комбинированных приборах запись изображения осуществляется одновременно по двум каналам, один из которых воспроизводит рельеф поверхности, а другой – локальное распределение показателя преломления в тончайшем приповерхностном слое. Возможность различения оптического и топографического контрастов существенно упрощает интерпретацию изображения. Наибольшее распространение получил метод контроля  $z$ , основанный на изменении тангенциальной составляющей силы физического взаимодействия острия с образцом (shear force).

Основной характеристикой БСОМ является пространственное разрешение, которое в сильной степени зависит от условий освещения или, в более общем случае, от наблюдения образца, структуры его поверхности и микрогеометрии зонда. Известно, что функция импульсного отклика дифракционно-ограниченной оптической системы описывается распределением Эри. Полуширина главного максимума распределения соответствует разрешению по Рэлею:  $\Delta x = 0,61 \lambda / \sin \phi$ , где  $\phi$  – апертурный угол. В пределе при  $\phi \rightarrow \pi/2$   $\Delta x \rightarrow \Delta x_{\min} = 0,617 \lambda$ . При прохождении света через малую диафрагму из-за рассеяния и геометрических ограничений происходит искажение и расширение  $\Delta f$  спектра переносимых пространственных частот, которое также описывается распределением Эри  $\Delta f = 0,61/\alpha$ . В результате при  $\alpha > 0$  волновое поле непосредственно за диафрагмой содержит сколь угодно большие пространственные частоты и как следствие этого  $\Delta x_{\min} \rightarrow 0$ .

В реальной ситуации из-за конечной проницаемости металлического экрана (покрытия) минимальный эффективный радиус диафрагмы определяется глубиной проникновения света в металл или толщиной  $\delta$  скин-слоя. С учетом этого ожидаемое предельное разрешение, напри-

мер, для зонда с алюминиевым покрытием в видимом диапазоне спектра составляет  $\Delta x_{\min} = 2\delta = 13$  нм, что соответствует лучшим экспериментальным результатам. Отсутствие физических ограничений размера вершины зонда в безапертурных БСОМ позволяет реализовать в них разрешение лучше 1 нм.

Критерий Рэлея является одной из иллюстраций принципа неопределенности Гейзенберга, согласно которому любая попытка повысить степень локализации или точность определения положения  $\Delta x$  источника света приводит к возрастанию неопределенности  $\Delta p_x$  сопряженного импульса фотонов. При рассеянии фотонов в максимальном диапазоне углов  $-\pi/2 < \phi < \pi/2$ :

$$\Delta p_x = \hbar \Delta k_x = 4\pi\hbar/\lambda,$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $k_x$  – x-компонента волнового вектора  $k$ ,  $\Delta x \geq \lambda/2$ .

Возможность реализации разрешения  $\Delta x \ll \lambda/2$ , казалось бы, противоречит одному из основных физических принципов. Следует, однако, иметь в виду, что соотношение неопределенности в самом общем виде относится к положению частицы в импульсно-координатном пространстве. Поэтому, ограничивая одну из компонент волнового вектора, оно позволяет варьировать другие. Можно принять, например,  $k_y = 0$ ,  $k_z = -i\gamma$ , где  $\gamma$  – вещественное положительное число. Тогда

$$k_x = (k^2 - k_z^2)^{1/2} = (k^2 + \gamma^2)^{1/2} > k.$$

При  $\gamma \rightarrow \infty$  область допустимых значений  $k_x$  неограниченно растет, а  $\Delta x$  может быть сколь угодно малым. Мнимым  $k_z$  соответствуют затухающие волны. Следовательно, при реализации субволнового разрешения антенна-зонд должна располагаться в пределах затухающего поля вблизи поверхности образца, то есть заведомо при  $z \leq \lambda$ .

Мы можем теперь уточнить понятие ближнего поля, ассоциируя его с областью существования затухающих и, следовательно, нерадикационных волн, амплитуда которых меняется с расстоянием  $z$  от границы раздела сред или малого рассеивающего объекта по закону  $E(z) = E(0)\exp(-gz)$ , где  $g > 0$ . Величина  $g^{-1}$  характеризует глубину про-

никновения затухающей волны и по порядку соизмерима с размерами субволнового рассеивателя.

В частности, для диафрагмы радиуса  $a$  в тонком проводящем экране  $g^{-1} = 2a$ . Для поверхности со сложным рельефом величина  $g^{-1}$  определяется суммарным вкладом компонент спектра пространственных частот, причем  $m$ -я компонента с периодом  $d_m \ll \lambda$  обнаружима на расстоянии  $z \leq \gamma_m^{-1} \approx d_m/(2\pi)$ . В режиме сбора фотонов точность воспроизведения профиля поверхности возрастает с увеличением числа  $m$  компонент затухающего поля, участвующих в образовании изображения, а значит, с уменьшением  $z$ . В дальнем поле при  $z > \lambda$  присутствуют лишь распространяющиеся волны, к которым применимы законы и ограничения обычной оптики. Естественно, что они также вносят вклад в результирующее поле в ближней волновой зоне. Структуру ближнего поля могут определять также и различного рода поверхностные резонансные электромагнитные моды, возбуждаемые светом вблизи выходного сечения зонда.

Возможность улучшения на порядок и более локальности оптических методов исследования поверхности весьма существенна при решении широкого круга научных и прикладных задач. Анализируя взаимодействие света с неоднородной поверхностью методами обычной оптики, приходится усреднять влияние многих дефектов, находящихся в пределах облучаемого участка. Применение БСОМ облегчает исследование отдельных неоднородностей нанометрового размера. Первым подтверждением этой особенности стало обнаружение одночастичных плазмонов, возбуждаемых светом в металлизированных латексных сферах.

К числу объектов, для которых проблема локальности оптического анализа играет первостепенную роль, относятся гетероструктуры с квантово-размерными свойствами. В них с помощью БСОМ удастся не только локализовать отдельные центры люминесценции, что само по себе представляет значительный интерес, но и разделить их спектры. Такие исследования дают ценную информацию как о структурных особенностях системы, в том числе о шероховатости (на атомном уровне) границ раздела, так и о механизме диффузии и распада квазичастиц

типа экситонов. Исследования в БСОМ эффекта наведенного фототока позволяют выявлять приповерхностные дефекты в полупроводниковых образцах с разрешением почти на порядок лучше, чем разрешение широко используемых на практике методов ОВІС и ЕВІС (optical/electron beam induced current).

Методы БПО интересны для нанозлектроники, где они позволяют исследовать поверхность и топологию элементов с высокой локальностью. Вместе с тем можно оказывать на поверхность и тонкий слой "силовое" воздействие (в частности, модифицировать их структуру), если ближнее поле характеризуется высокой напряженностью. Это направление применений БПО, называемое также нанооптикой, также интенсивно развивается. Примером может служить нанесение с помощью БСОМ различных рисунков, характерный размер элементов которых составляет 50-70 нм.

Возможность в несколько раз улучшить разрешение при фотолитографии, а также на порядок и более повысить плотность записи информации (например, на магнитооптических средах) является чрезвычайно заманчивой и стимулирует большое число работ, направленных на решение этих задач. Однако переход от лабораторных исследований к разработке промышленных технологий сдерживается малой скоростью нанесения рисунка на поверхность путем сканирования зонда.

Требуемая скорость сканирования связана с мощностью излучения, которая ограничена термической устойчивостью зонда. Как уже отмечалось, в типичных условиях лишь  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  часть светового потока падает на образец, а основная часть поглощается металлическим покрытием зонда и нагревает его. Соответствующий анализ показал, что распределение температуры в зонде существенно зависит от его микрогеометрии и структуры поля вблизи вершины.

Обычно наиболее нагретая область находится на значительном удалении от вершины. Этого, однако, достаточно чтобы уже при световой мощности  $\sim 10$  мВт, падающей на входное сечение стеклянного волоконного зонда с алюминиевым покрытием выходной конической части, при мощности дошедшего до образца излучения  $\sim 10$  нВт происходило

разрушение зонда из-за плавления алюминиевого покрытия в согласии с результатами измерений.

При рассмотрении эффективности воздействия интенсивного света на вещество в области ближнепольного контакта (рисунок 5.14) необходимо иметь в виду, что длина свободного пробега неравновесных носителей, возникших при поглощении света, и размер области, где происходит разветвленный процесс фотовозбуждения и разогрева вещества, могут существенно превосходить размер апертуры зонда.

## 5.5 КОНФОКАЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ

Оптическая микроскопия тоже не стояла на месте, а использовала все достижения как техники и технологии, так и информационных и компьютерных технологий. Это привело к значительному усовершенствованию имеющейся аппаратуры и методик ее использования, что в свою очередь привело к появлению новых методов и, в частности, конфокальной микроскопии. Конфокальный микроскоп отличается от "классического" оптического микроскопа тем, что в каждый момент времени регистрируется изображение одной точки объекта, а полноценное изображение строится путем сканирования (движения образца или перестройки оптической системы). Таким образом, в своеобразной форме реализуется принцип растровой электронной микроскопии, что позволяет сколь угодно долго регистрировать и обрабатывать сигнал с каждой отдельно взятой точки.

В классическом микроскопе в фотоприемное устройство попадает свет из различных точек образца. В конфокальном микроскопе для того чтобы регистрировать свет только от одной точки, после объективной линзы располагается диафрагма малого размера таким образом, что свет, испускаемый анализируемой точкой, проходит через диафрагму и будет зарегистрирован, а свет от остальных точек в основном задерживается диафрагмой, как это показано на рисунке 5.15. Вторая особенность состоит в том, что осветитель создает не равномерную освещенность поля зрения, а фокусирует свет в анализируемую точку. Это может достигаться расположением второй фокусирующей системы за образцом, но при этом требуется, чтобы образец был прозрачным.

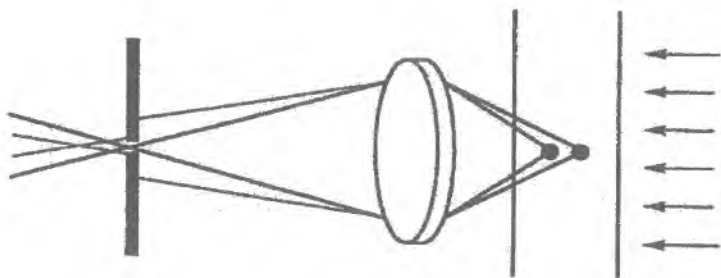


Рисунок 5.15 – Ход лучей в конфокальном оптическом микроскопе

Кроме того, объективные линзы обычно сравнительно дорогие, поэтому использование второй фокусирующей системы для подсветки мало предпочтительно. Альтернативой является использование светоделительной пластинки, так чтобы падающий и отраженный свет фокусировались одним объективом. Такая схема к тому же облегчает юстировку.

Качественно и на интуитивном уровне понятно, что применение конфокальной схемы должно приводить к увеличению контрастности изображения за счет того, что "паразитный" свет от точек соседних с анализируемой перестает попадать в детектор. Платой за увеличение контрастности будет необходимость применения достаточно сложных схем сканирования либо за счет прецизионного передвижения образца, либо путем передвижения самого светового пучка. На конфокальном микроскопе изображение увидеть или охватить сразу глазом, как в обычной оптике, невозможно. Изображение получается только на экране компьютера.

Область фокусировки в конфокальном микроскопе в 10 раз меньше, чем в обычном микроскопе за счет того, что диафрагма на приемнике имеет очень маленький рабочий размер.

Рассмотрим теперь математически, каким образом и насколько количественно изменится контрастность при применении конфокальной микроскопии. Во-первых, так как в конфокальном микроскопе свет дважды проходит через объектив, то функция размытия точки (далее

обозначаемая PSF) будет представлять собой произведение независимых вероятностей того, что фотон попадет в точку с ее координатами, либо что фотон будет зарегистрирован из этой точки.

Если использовать критерий Рэля для разрешения, то получится, что разрешение в конфокальном микроскопе увеличивается, но не существенно. Для конфокального микроскопа имеем выражение для разрешения  $r$ :

$$r_{\text{конф}} = 0,44 \frac{\lambda}{n \sin \theta} = 0,88 \frac{\lambda'}{D} F.$$

В то время как для обычного микроскопа:

$$r = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \theta} = 1,22 \frac{\lambda'}{D} F,$$

где  $\lambda' = \lambda n$ .

Однако основным достоинством конфокального микроскопа является не увеличение разрешения в смысле критерия Рэля, а существенное увеличение контрастности. В частности, для обычной PSF в фокальной плоскости отношение амплитуды в первом боковом максимуме к амплитуде в центре равно 2%, а для случая конфокального микроскопа это отношение будет равно 0,04%. Из этого следует, что тусклый объект с интенсивностью, к примеру, в 200 раз меньшей, чем у яркого, в обычный микроскоп обнаружить невозможно, хотя расстояние между объектами может быть существенно больше того, что предписано критерием Рэля. В то же время в конфокальном микроскопе такой объект должен хорошо регистрироваться.

Важным параметром является размер диафрагм в фокальной плоскости облучающей и собирающей линз. Изображение диафрагмы в плоскости объекта определяет, свет из каких областей регистрируется фотодетектором. Очевидно, однако, что уменьшение размера диафрагмы приводит к уменьшению количества проходящего света, увеличивает уровень шума и в конечном итоге может свести на нет все достигнутые преимущества по контрастности. Таким образом, стоит вопрос об оптимальном выборе размера диафрагмы и разумном компромиссе.

Диафрагма с отверстием меньше размера пятна Эйри просто приводит к потере интенсивности и никак не влияет на разрешение. Диафрагма размером в одно пятно Эйри позволяет по максимуму использовать разрешающую способность объективной линзы. Однако размер диафрагмы примерно в 3-5 раза больше пятна Эйри представляется наиболее подходящим компромиссом. Следует понимать, что обсуждаемый здесь размер имеет смысл размера изображения в плоскости объекта, а поэтому реальный размер отверстия в диафрагме зависит от увеличения линзы. В частности, при использовании 100-кратной линзы диафрагма с отверстием 1 мм будет спроецирована в плоскость объекта в круг радиусом 10 мкм.

Развитием идеи конфокальной микроскопии явилась разработка конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ), что было вызвано потребностью в более чувствительных и метрологически строгих методах анализа формы и пространственной структуры наблюдаемых объектов. Принципиальная схема КЛСМ с основными функциональными связями показана на рисунке 5.16, где 1 – сканирующий столик; 2 – исследуемый образец; 3,6 – объективы; 4 – сканирующее устройство; 5 – светоделительная пластина; 7,9 – игольчатые диафрагмы; 8 – приемник излучения; 10 – лазер; 11 – блок управления; 12 – компьютер; 13 – привод для сканирования по оси z.

Основной особенностью КЛСМ является возможность послойного изображения исследуемого объекта с высоким разрешением и низким уровнем шумов. Достигается это путем пошагового сканирования объекта сфокусированным пучком света от когерентного источника или столиком с использованием специальных флуоресцентных зондов и специальных методов ограничения световых потоков.

Использование в КЛСМ точечной диафрагмы, размеры которой согласованы с увеличением микроскопа и длиной волны, дает возможность повысить разрешение немногим более чем на 10 %. Очевидно, что разрешение КЛСМ и соответственно возможности анализа тонких структур могут превышать аналогичные возможности обычного микроскопа не более чем на 40 % в условиях сканирования препарата тонким лу-

чом. Разрешающая способность КЛСМ зависит от способа микро-  
 пирования и освещения. Следует отметить также, что разрешение  
 КЛСМ определяется как оптической системой, так и электронным  
 трактом обработки информации. Поэтому в конструкции КЛСМ, его  
 схемах должны быть согласованы такие параметры, как разрешение  
 оптической системы, шаг сканирования, характеристики детектора, а  
 также выбраны оптимальные алгоритмы обработки и соответствующее  
 программное обеспечение.

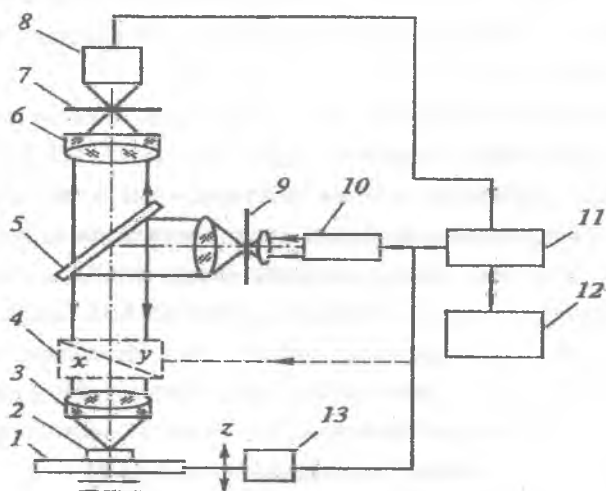


Рисунок 5.16 – Структурная схема КЛСМ:

- 1 – координатный столик; 2 – исследуемый образец;
- 3,6 – объективы; 4 – сканирующее устройство;
- 5 – светоделительная пластина; 7,9 – игольчатые диафрагмы;
- 8 – приемник излучения; 10 – лазер; 11 – блок управления;
- 12 – компьютер; 13 – привод для сканирования по оси z

В общем случае глубина резкости КЛСМ зависит от апертуры, дли-  
 ны волны, когерентности источников света и размеров игольчатой диа-  
 фрагмы. Игольчатая диафрагма (ИД) является основным элементом  
 конструкции, отличающим КЛСМ от других типов микроскопов.

Игольчатые диафрагмы предназначены для создания условий максимальной или полной фильтрации света, попадающего в плоскость формирования изображения от точек, не совпадающих с фокальной плоскостью или находящихся рядом с анализируемым элементом объекта в фокальной плоскости.

Выбор оптимального диаметра игольчатой диафрагмы важен для получения требуемых характеристик прибора. Соотношения для оценки латерального разрешения и глубины резкости КЛСМ получаются в предположении, что игольчатая диафрагма имеет малое отверстие, являясь светящейся точкой. Реально размер игольчатой диафрагмы конечен, и от него зависят поперечное разрешение прибора, яркость освещенных элементов препарата, смещенных относительно фокальной плоскости по оси Z, и глубина резкости. При малых размерах диаметра игольчатой диафрагмы световой поток становится малым, что уменьшает отношение сигнал/шум и снижает контрастность. При больших диаметрах эффективность игольчатой диафрагмы снижается за счет уменьшения апертуры.

## 5.6 ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. В просвечивающем электронном микроскопе используется однородный моноэнергетический или мультиэнергетический пучок электронов?

2. Каково соотношение между толщиной образца и величиной разрешающей способности в просвечивающем электронном микроскопе?

3. Что такое реплика в просвечивающем электронном микроскопе?

4. Какие физические явления, возникающие при взаимодействии электронного зонда с твердым телом, могут быть использованы для получения информации о состоянии объекта?

5. Чем является изображение в РЭМ?

6. Чем определяется химический контраст в РЭМ, и в чем его физическая сущность?

7. Чем определяется топографический контраст в РЭМ, и в чем его физическая сущность?

8. Чем определяется вольтовый контраст в РЭМ, и в чем его физическая сущность?

9. Чем определяется контраст в режиме наведённого тока в РЭМ, и в чем его физическая сущность?

10. В чем физическая сущность явления катодолюминесценции?

11. Чем определяется контраст в режиме каналирования в РЭМ, и в чем его физическая сущность?

12. Чем определяется магнитный контраст 1 рода в РЭМ, и в чем его физическая сущность?

13. Чем определяется магнитный контраст 2 рода в РЭМ, и в чем его физическая сущность?

14. Каков принцип действия автоионного микроскопа?

15. Каков принцип действия сканирующего туннельного микроскопа?

16. Какое физическое явление используется в сканирующем туннельном микроскопе?

17. Какой физический эффект используется при перемещении иглы сканирующего туннельного микроскопа?

18. Как зависит туннельный ток в СТМ от расстояния между зондом и образцом?

19. Каков принцип действия атомно-силового микроскопа?

20. В чем физическая сущность метода ближнепольной микроскопии?

21. В чем физическая сущность метода конфокальной микроскопии?

## 5.7 СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 5

1. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.
2. Драгунов, В.П. Основы нанoeлектроники: учеб. пособие / В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000.
3. Рыбалкина, М. Нанотехнологии для всех / М. Рыбалкина. – М.: «Издано NNN», 2005. – 433 с.
4. Марголин, В.И. Основы нанотехнологии. Электронная литография и ионная имплантация: учеб. пособие / В.И. Марголин, В.А. Тупик. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2000. – 56 с.
5. Головин, Ю.И. Магнитопластичность твёрдых тел / Ю.И. Головин. – М.: Изд-во Машиностроение 1, 2003. – 108 с.
6. Головин, Ю.И. Введение в нанотехнологию: учеб. пособие / Ю.И. Головин. – М.: Изд-во Машиностроение 1, 2003. – 112 с.
7. Иванова, В.С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение / В.С. Иванова. – М.: Сайнс-Пресс, 2005. – 208 с.
8. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
9. Воронов, В.К. Современная физика: учеб. пособие / В.К. Воронов, А.В. Подоплелов. – М.: КомКнига, 2005. – 512 с.
10. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам: сборник статей / под ред. П.П. Мальцева. – М.: Техносфера, – 2005. – 592 с.
11. Тезисы докладов XXI Российской конференции по электронной микроскопии ЭМ-2006, 5 июня – 10 июня 2006 г./ Черноголовка: Изд-во Богородский печатник, 2006. – 292 с.
12. Спенс, Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения / пер. с англ. Дж. Спенс, под ред. В.Н. Рожанского. – М.: Наука, 1986. – 320 с.
13. Неволин, В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике / В.К. Неволин – М.: Техносфера, 2006. – 152 с.

14. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / под ред. В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова. – М.: Изд-во Физматлит, 2006. – 552 с.

15. Методы исследования материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий / Л.И. Тушинский [и др.]. – М.: Мир, 2004. – 384 с.

Учебное издание

*Шевченко Владимир Ярославович,  
Жабров Валентин Александрович,  
Гречников Федор Васильевич,  
Михеев Владимир Александрович*

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТРОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУР  
(свойства, особенности и исследование материалов)**

*Учебное пособие*

Редактор Л. Я. Чегодаева  
Доверстка Т. Е. Половнева

Подписано в печать 28.10.2010. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Печ. л. 13,75.

Тираж 100 экз. Заказ **153** . Арт. С-12 /2010.

Самарский государственный  
аэрокосмический университет  
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

---

Изд-во Самарского государственного  
аэрокосмического университета  
443086 Самара, Московское шоссе, 34.