

Д.М. Фреїк, Б.П. Яцишин

Технологічні аспекти нанокластерних і нанокристалічних структур (огляд)

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, 76000, Івано-Франківськ, E-mail: ecofizbo@iac.lviv.ua*

Використання наноструктурних матеріалів зробило великий внесок в науку та суттєво змінило думку про зміну властивостей матеріалів у залежності від їх розмірів. Формування наноструктур приводить до фундаментальних змін магнітних, електричних та механічних властивостей, що використовується при створенні приладів мікроелектроніки. Окремий напрямок розвитку елементів мікроелектроніки виник при використанні наноструктурних матеріалів, що компонуються з провідних та непровідних компонент, поєднують фази з різним магнітним впорядкуванням, містять орієнтовано розміщені частинки або нанопровідники. Відсутність класифікації та технологічних характеристик отримання наноматеріалів спричиняє розбіжності у трактуванні їх основних властивостей. В даному огляді надано класифікацію наноматеріалів, придатних для використання у технологіях вакуумного нанесення.

Ключові слова: наноструктури, тонкі плівки, аморфні матеріали.

Стаття поступила до редакції 08.09.2006; прийнята до друку 10.10.2006.

Зміст

Вступ.

- I. Класифікація нанокластерних та нанокристалічних матеріалів.
 - II. Вакуумні методи отримання тонкоплівкових наноструктур.
 - III. Формування наноструктур під дією опромінювання.
 - IV. Наноструктурні утворення “кристал+дефекти (пори)”.
 - V. Наноструктури, отримані з застосуванням плазмових технологій.
 - VI. Наноструктури, отримані гартуванням з рідкого стану.
 - VII. Формування наночастинок методами молекулярно-променевої епітаксії та хімічного складання.
 - VIII. Компактування порошкових матеріалів з утворенням нанокомпозитів.
 - IX. Синтез органічних наноструктур. Молекулярні кластери. Нанорозмірні утворення полімерних плівок.
 - X. Перспективи розвитку плівкових наноматеріалів та висновки.
- Література.

Вступ

Знання по особливостях будови і властивостях невеликих атомних агрегацій та частинок представляють значний науковий інтерес, так як визначають характеристики об'єктів, що є проміжковими між окремими ізольованими атомами та об'ємним твердим тілом. Бажання виявити природу нових явищ, взаємозв'язок між ними та розміром і особливостями структури вимагає проведення багатьох експериментів та теоретичних

досліджень.

Фізика тонких плівок – один з наукових напрямків, що вивчає властивості твердих тіл з їх характерними розмірами. Процеси, що протікають при випаровуванні та конденсації матеріалів, умови формування та росту тонкоплівкових структур є об'єктом досліджень, так як визначають властивості конденсатів. Тому перші дослідження, які можна було б віднести до поглибленого вивчення наночастинок, були зроблені в 80-х роках у межах вивчення острівкових плівок (монографії П.Г. Борзяка та Ю.А. Кулюпіна “Електронні процеси в острівкових металевих плівках”, монографія

С.А. Непійка “Фізичні властивості малих металевих частинок” тощо). Розвиток науки та технологій розширив спектр матеріалів, які мають структуру з елементами нанорозмірів, і виявляють специфічні, нехарактерні для масивних зразків властивості. Даний огляд є продовженням робіт по вивченню ультрадисперсного стану речовини, має на меті проведення систематизації та класифікації наноматеріалів і наносистем. Основна увага, з-за неможливості в статті охопити та подати весь експериментальний матеріал, приділена тонкоплівковим наноструктурам та методам їх отримання.

I. Класифікація нанокластерних та нанокристалічних матеріалів

Нанокластерною вважається структура, у якій лінійні розміри внутрішньоматричних утворень, кристалітів або додатків, на 5-9 порядків перевищують об'ємні розміри самої матриці. Такі структури поділяються та можуть класифікуватись за наступними ознаками: методом виготовлення матричного матеріалу, методом отримання внутрішньоматричних утворень (що спричиняє зміну фазового стану частини матеріалу), видом матеріалів, що утворюють нанокластерну систему, їх фазовим станом, а також за формою, видом та розмірами внутрішньоматричних утворень (рис. 1,2). Додатково слід вирізнити та класифікувати нанокристалічні структури за фізичними властивостями, призначенням та застосуванням. Діапазон методів виготовлення наноструктурних матеріалів надзвичайно широкий, що пов'язано з універсальною природною здатністю більшості компонент наносистем утворювати різні сполуки, що можуть перебувати в різних фізичних станах при одній температурі, а також пов'язаних з абсолютно протилежною природою компонент, які не сплавлюються і не можуть створювати сполуки. Вакуумні методи отримання наноструктур передбачають, в основному, їх формування у вигляді конденсату або тонкої плівки. До відомих технологічних прийомів отримання наноструктур у вигляді тонких плівок відносяться вакуумтермічні – термічне випаровування сплавів, метод дискретного випаровування сплавів, узгоджене випаровування компонент тощо. Найпоширеніші вакуумні методи отримання – від звичного термічного до дискретних, катодних та низькоплазмових, передбачають отримання “напівфабрикату” – аморфної матриці з метою переведення її наноструктурну, так і “складання” наночастинок з окремих атомів.

Змінюючи методи та режими виготовлення можна отримати наноструктурні системи з різним вмістом кристалічної частини (малу кількість кристалітів в аморфній матриці отримують вакуумними методами, велику – комбінованим, що поєднує газотранспортне нанесення з компактуванням), різної пористості або величиною

кристалітів, дрібнозернистістю і відповідними фізичними властивостями. Окремо слід виділити фізикохімічні методи отримання наноструктур, що дають змогу отримати нанокристали, які розміщені на значних відстанях, просторово орієнтовані або впорядковані [3,11].

II. Вакуумні методи отримання тонкоплівкових наноструктур

Широке поширення методу термічного випаровування у вакуумі для отримання тонкоплівкових наноструктур пояснюється його придатністю для формування аморфного стану, можливістю отримання тонкоплівкового матеріалу багатофазного складу при особливих термодинамічних умовах напilenня, можливістю отримання багаточарових структур (наприклад, при використанні фулеренових плівок-підкладок для орієнтованого розміщення адатомів та наночастинок), а також універсальністю та доступністю технології [12-17]. Використовуючи більш тугоплавкий матеріал як випарник (вольфрам, тантал), можна отримати тонкоплівкові покриття легкоплавких матеріалів (метод прямого нагрівання). Автоматична зміна підкладок і випарників дозволяє отримати різні по складу плівки або багаточарові покриття.

Плівкам металів, отриманих методом термічного вакуумного напilenня на діелектричній підкладці при кімнатній температурі, властивий шорохуватий рельєф, що відповідає кластерній структурі (рис. 3) [18]. Видимі розміри кластерів корелюються з товщиною плівок, а самі кластери мають ізомеричну округлу форму, поверхневе огранення не проглядається. Спорадично спостерігаються і одиночні огранені кристалоподібні утворення. У плівках аргентуму та феруму кластерна структура візуалюється особливо чітко, що проявляється у вигляді тріщин у конденсаті, при цьому статичний розкид невеликий.

Для отримання плівок, не забруднених матеріалом випарника, застосовуються індукційні нагрівачі. Проте термічні методи отримання плівок мають суттєвий недолік – проявляється важкість зберігання стехіометричного складу багатокомпонентного матеріалу [13,14].

Більш поширеними при отриманні тонкоплівкових наноструктурних матеріалів є метод узгодженого випаровування компонент у вакуумі, який вимагає попереднього розрахунку термодинамічних умов напilenня, та метод дискретного випаровування сплавів (або “вибухове” випаровування сплавів) [16,19-22].

Метод отримання плівок за допомогою нагрівання зразків-мішеней пучком електронів з електронної гармати є досить поширеним, так як досягається великих швидкостей випаровування і можна проконтролювати швидкість випаровування



Рис. 1. Класифікація нанокластерних та нанокристалічних систем за технологічними особливостями отримання, проведена за [1-10].

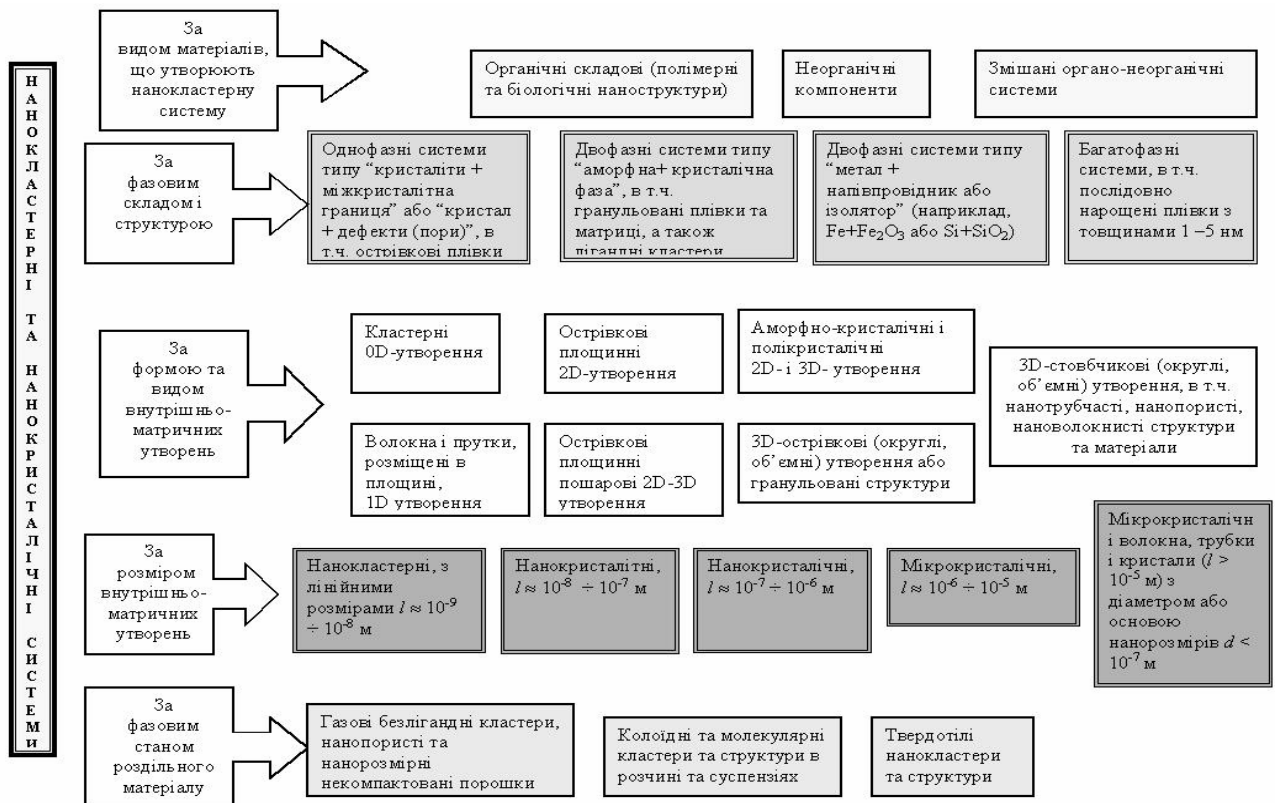


Рис. 2. Класифікація нанокластерних та нанокристалічних систем за видом, розмірами та формою матеріалів, що їх утворюють, проведена за [1-10].

речовини в процесі напилення. Установка для отримання плівок нагріванням випаровуваної речовини електронним бомбардуванням у вакуумі складається з електронно-променевого нагрівника 6, прикріпленого стояками 7 до стінки вакуумної камери, фокуруючої системи 4-5, радіаційного нагрівника 1, підкладки (основи) і заслінки (шторки) 3 (рис. 4). При струмі в електронному пучку 120 мА і напрузі 9 кВ зона, на якій сфокусовано електронний промінь, може нагрітися до 2100 К. Метод запобігає додатковому забрудненню речовини матеріалом технологічної оснастки вакуумної камери і дає змогу напилювати плівку в кращому вакуумі, однак при напиленні матеріалів сполук і з'єднань складного складу важко зберегти їх стехіометрію. Крім цього, великі швидкості випаровування обумовлюють специфічну, дрібнозернисту структуру у широкому діапазоні термодинамічних умов отримання.

Для отримання тонких плівок як джерело тепла застосовується лазер. Цей спосіб має переваги як способу “вибухового” випаровування, так і способу електронного бомбардування у вакуумі. При великих швидкостях випаровування плівки не встигають окислюватися, не змінюється компонентний склад пару, що конденсується, і він відповідає матеріалу складної багатоконпонентної сполуки. В кінцевому напівпровідникова плівка складної сполуки має склад, який близький до стехіометричного [12].

Безтигельними методами випаровування і отримання напівпровідникових сполук в тонкоплівковому стані є нагрівання їх пропусканням електроструму та детонаційний синтез [5,23,24]. Метод “моментального” випаровування або “електричного вибуху” дозволяє отримати тонкоплівкові конденсати зі складом, що практично ідентичний масивному (рис. 5). У методі використовується принцип швидкого нагрівання та випаровування зразка у вигляді тонкого дроту діаметром 0,1-0,2 мм і довжиною 1-4 см при проходженні через нього потужного імпульса струму. Згусток високотемпературної плазми, що утворилась, конденсується на підкладку. При цьому досягаються великі швидкості випаровування (температура плазми 10^5 - 10^6 К, тиск $\sim 10^3$ - 10^4 Па, швидкість росту плівки $v_p = 10^3$ - 10^2 м/с), однак важко контролювати сам процес конденсації та змінювати його параметри.

Різновидом методу електровибуху є крапельне електротермічне випаровування матеріалів, в основі якого лежить використання сильної температурної залежності електропровідності матеріалу (наприклад, напівпровідникового) і зростання їх провідності в 10^3 - 10^4 разів при переході від твердого до рідкого стану [12]. Тому, якщо охолоджувати один з боків зразка матеріалу, то при пропусканні через нього струму утворюється крапля, що лежить на твердій основі, з якої відбувається випаровування. Цей метод забезпечує необхідну швидкість випаровування, добру керованість, стерильність, можливість випаровування в атмосферах різних газів, а також не потребує громіздкої апаратури.

Альтернативним детонаційному та вибуховому методу є напилення з використанням НВЧ газового розряду низького тиску в магнітному полі при отриманні нанокристалічних плівок або напилення в високовольному електричному полі, прикладеному вздовж напрямку проходження потоку пару [25,26]. В [25] досліджувались умови формування нанокондитивних алмазно-графітових матеріалів в вуглецево місткій НВЧ плазмі при низьких температурах підкладки. Утворення алмазної фази було обумовлено нерівноважністю умов конденсації, яка виникла з-за інтенсивного електронного бомбардування підкладки (при додатному потенціалі підкладкотримача) (рис. 5).

Характерною особливістю застосування вакуумтермічних методів для отримання тонкоплівкових наноматеріалів є залежність структури та властивостей від [27-30]:

термодинамічних умов конденсації;
видів та способів обробки, після конденсації;
властивостей матеріалів, що створюють наносистему.

Так плівкам Ge-Me (Me: Fe, Ni), які отримували методом дискретного випаровування в вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па зі швидкістю 4,5-5 нм/с відповідала аморфна структура [19,29]. Нагрівання до температур 540-570 К приводить до утворення в аморфній матриці центрів кристалізації та появи нанокристалічних утворень (рис. 6). Зародження проходило рівномірно по поверхні; після витримки 10 хв. При $T = 550$ К густина зародків складала $8,75 \cdot 10^{12}$ м⁻², а лінійні розміри кристалітів – $l \approx 10^{-7}$ м.

Наступне нагрівання приводить до розростання зародків за рахунок коалесценції при контактуванні кристалітів з однаковим хімічним складом і дифузії матеріалу, а також появи нових центрів кристалізації на основі германію.

Встановлено, що зміна термодинамічних умов конденсації аморфних плівок приводить до відмінностей у структуроутворенні при їх нагріванні. Осадження при малих термодинамічних пересиченнях та швидкостях росту аморфного конденсату дає змогу при наступному відпалі отримати стабільні в широкому температурному та часовому діапазоні наносистеми типу “аморфна + кристалічна фаза” [30]. Збільшення термодинамічного пересичення та швидкості осадження аморфних конденсатів неодмінно приводить при нагріванні до утворення однофазних наносистем типу “кристаліти + міжкристалітна границя”, що характеризуються розмірами нанокристалічних утворень $l \leq 10^{-8}$ м. Розширення вихідного складу матеріалів також змінює умови формування матриці. При кристалізації аморфних плівок, збагачених рідкісноземельними матеріалами та гафнієм, спостерігається утворення дрібнокристалічної матриці, яку можна класифікувати як однофазну наносистему типу “кристаліти + міжкристалітна границя” (рис. 7) [32].

Вакуумні методи напилення дають змогу отримувати двофазні системи типу “метал +

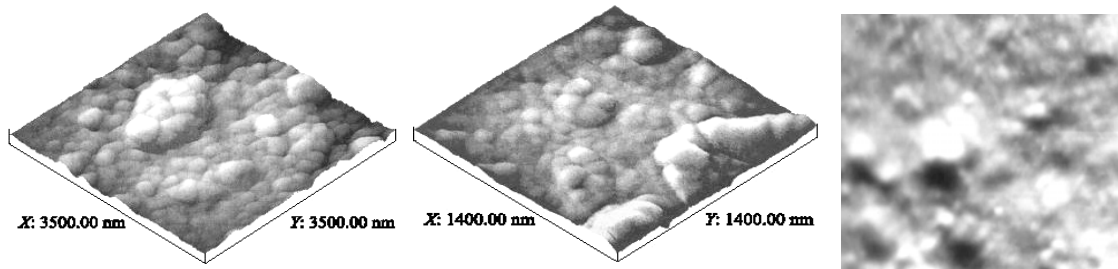


Рис. 3. Поверхні плівок аргентуму (а) і феруму (б) [18], отриманих термічними методами напылення, і плівки $Y_{15}Fe_{18}Ge_{67}$ (в, X 1000), отриманої методом дискретного випаровування. Морфологія поверхні досліджена з допомогою атомно-силового мікроскопу (АСМ) ARIS-3500 (а, б) та растрового мікроскопу Tesla (в).

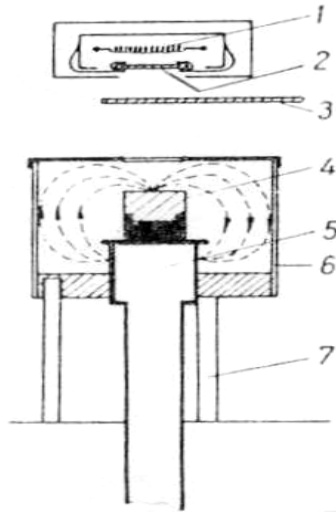


Рис. 3. Поверхні плівок аргентуму (а) і феруму (б) [18], отриманих термічними методами напылення, і плівки $La_{15}Fe_{18}Ge_{67}$ (в, X 1000), отриманої методом узгодженого випаровування. Морфологія поверхні досліджена з допомогою атомно-силового мікроскопу (АСМ) ARIS-3500 (а, б) та растрового мікроскопу Tesla (в).

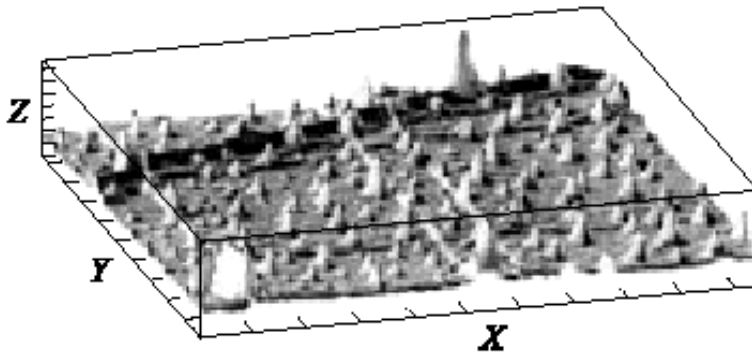


Рис.5. Мікротопографія, отримана в атомно-силового мікроскопі (АСМ), вуглецевої плівки з включеннями алмазоподібних мікро кристалітів, напылених в НВЧ плазмі. Масштаб: X: 10^{-6} м, Y: 10^{-6} м Z: 10^{-8} м [25].

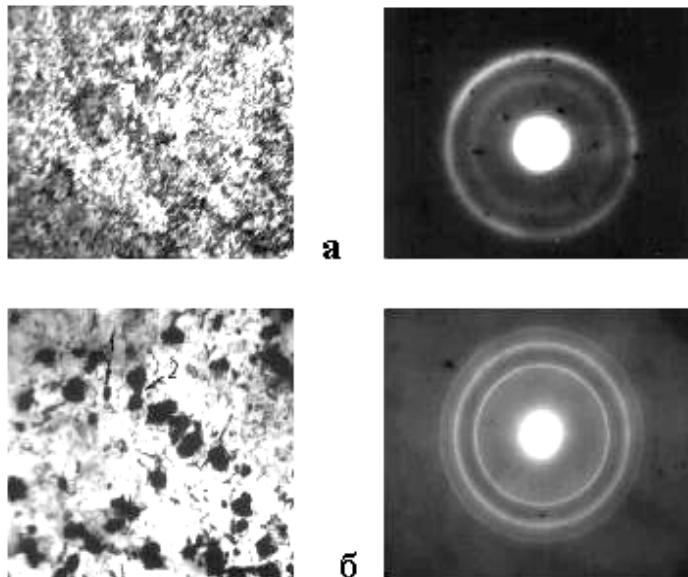


Рис. 6. Мікроструктура і електроннограми плівок $NiGe + Ge$, конденсованої на скол $NaCl$ при температурі $T_n = 290$ К: а – вихідний зразок; б – відпалений до $T_a = 550$ К. X 15000.

напівпровідник або ізолятор”. Для цього використовують узгоджене напылення з кількох незалежних випарників або дискретні методи напылення. Структура закристалізованих плівок евтектичного складу Ni + NiGe представляла собою дендритні утворення, які при більших величинах роздільності та мікродифракційному аналізі ідентифікувались як скоагульовані острівки металу з розмірами $l \approx 0,2 \cdot 10^{-7}$ м (рис. 8) [19].

Подібну структуру зі збільшеним розміром наночастинок $l \leq 3 \cdot 10^{-7}$ м та орієнтованим ростом частини зерен (на що вказувала поява на електронограмах текстурних максимумів у вигляді дужок) можна було отримати у вигляді кристалічних плівок, які конденсували при малих пересиченнях (рис. 9). Відмежування наночастинок відбувалось за рахунок розширення аморфізованих міжкристалічних границь.

Різновидом плівкових наноструктур, які відносять до двофазних систем є гранульовані плівки та матриці, які отримують з матеріалів, що не утворюють між собою сполук та не розчиняються. Прикладом таких наноматеріалів є плівки Al-Ge, Al-Al₂O₃. Можна отримувати гранулярний матеріал з різною густиною та розміром зерен, а також відстанню між острівками-гранулами, використовуючи різні методи вакуумного термічного напылення та змінюючи склад вихідної шихти (рис. 10) [33-35].

III. Формування наноструктур під дією випромінювань

Структури, подібні до гранульованих, можна отримувати опроміненням аморфних плівок γ -променями або електронним пучком. Перехід аморфного сплаву Ni₈₁P₁₉ в кристалічний стан при нагріванні та опроміненні ж електронами з енергією 2,3 MeV та дозою 10^{18} e⁻/cm² (мікроскоп JEM-1000) проходить шляхом формування мікрокристалічного твердого розчину зі складом, який близький до вихідного, та наступним розпадом цього розчину. При цьому вказується, що попереднє опромінення перешкоджає зародженню кристалічної фази, а опромінення при нагріванні – прискорює кристалізацію сплаву (рис. 11-12) [36-40].

У тонкоплівкових кристалічних зразках зміни у структурі та електрофізичних властивостях під впливом потоку електронів корелюються не тільки з експозиційною дозою та матеріалом зразка, але й з умовами отримання конденсату та температурою, при якій він перебуває під час опромінення. Опромінення кристалічних конденсатів приводить до збільшення дефектоутворення (ріст розмірів пор та їх кількості) що, в основному, виявляється при термоциклюванні в області понижених температур, що використовується для створення тонкоплівкових кристалічних наноструктур з “посяними” дефектами нанометрових величин.

Для отримання однорозмірних наноконденсатів

при напыленні застосовують лазерне опромінення пари або плазми (абляція) з метою її поділу та каскадного роздріблення [41,42]. Неоднорідне електричне поле ($U \approx 1$ кВ/см) збирає частинки на підкладці та їх сепарує (рис. 13,14). Середній розмір частинок Ge, отриманих таким методом, становить близько 9 нм при густині їх розміщення на підкладці $7 \cdot 10^{11}$ см⁻².

IV. Наноструктурні утворення “кристал + дефекти (пори)”

Встановлення критичних по пересиченнях режимів осадження або застосування багаторазового термоциклюванні дає змогу отримувати тонкі кристалічні конденсати, які можна відносити до наноструктурних утворень типу “кристал + дефекти (пори)”. Великою дефектністю відзначаються плівки, отримані при великих швидкостях росту (пересиченнях) в аморфному стані та термоцикльовані у післякристалізаційному діапазоні температур, а також кристалічні конденсати, отримані при малих пересиченнях та термоцикльовані (рис. 15,16) [19,43]. Отримання таких дефектних структур кардинально змінювало електрофізичні властивості (питомий електроопір, термо-е.р.с., коефіцієнт Холла) конденсатів та вимагало додаткових заходів для стабілізації структури (осадження захисної плівки) з-за підвищеної руйнації конденсату.

Розроблені методи створення тонких плівок окислів з впорядкованою структурою наскрізних нанорозмірних пор (рис. 17). Існує можливість керувати в певних розмірах величиною і періодом пористої структури, змінюючи умови її формування. Такі структури використовуються як базові матеріали для створення фотонних кристалів, у яких можна, змінюючи ступінь заповнення пор, корегувати у широких межах середнє значення діелектричної проникності композита [6,44].

V. Наноструктури, отримані з застосуванням плазмових технологій

При отриманні тонкоплівкових наноструктур тугоплавких з’єднань широко застосовується плазмова технологія, яка включає різні форми розпилення і хімічних реакцій в електричному розряді. Режим тліючого розряду досягається прикладанням потужного постійного, високочастотного або надвисокочастотного поля [2,5,45,46].

Широке поширення набув метод іонно-плазмового розпилення по чотирьохелектродній схемі (рис. 18). Вся система розміщена у вакуумній камері, яка містить газ аргон під тиском 0,5 Па. Електрони, що утворилися з-за нагрівання електричним струмом вольфрамової спіралі 3, переміщуються в сторону аноду 2 під дією різниці

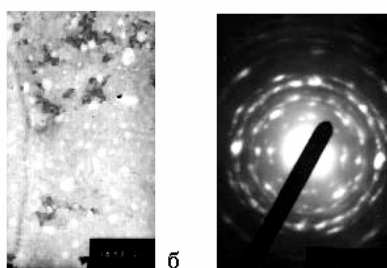
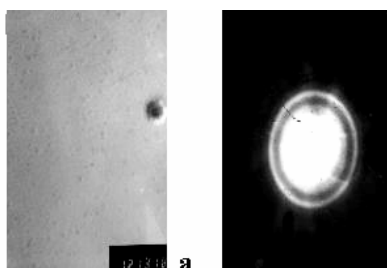


Рис. 7. Мікроструктура і електронограми конденсатів NiGe+0,1% Hf (а) та CoGe₂+1% Hf (б), отриманих на сколах лужногалоїдних кристалів при різних температурах підкладки (T_n) (x 60 000) [32]:
а) $T_n \sim T_{кр.} + 20$ К ;
б) $T_n \sim T_{кр.} + 60$ К.

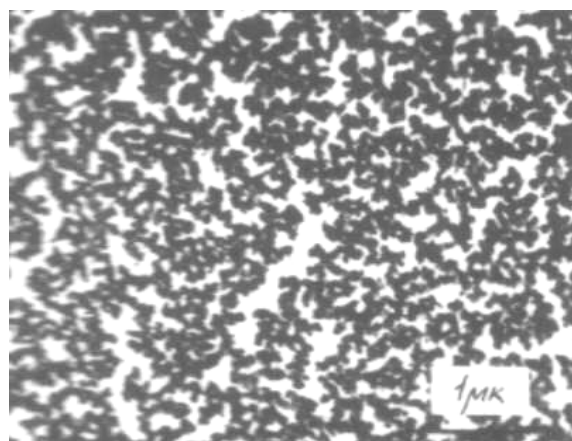


Рис. 8. Мікроструктура відпаленої ($T_{відпалу} = 680$ К) плівки Ni + NiGe, отриманих конденсацією на ситалові підкладки при $T_n = 293$ К при малих пересиченнях .

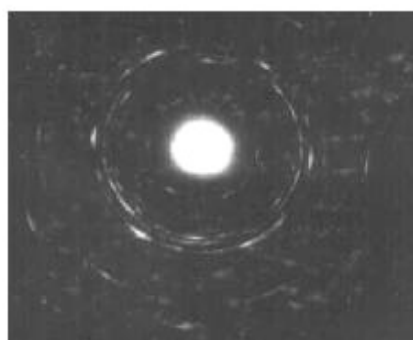
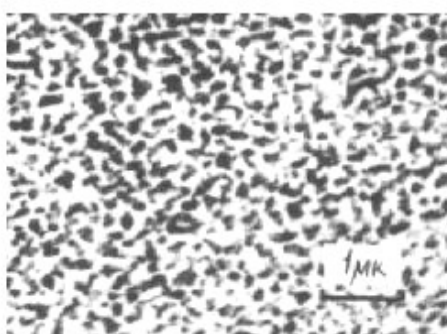
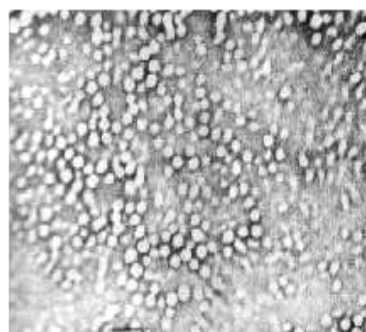
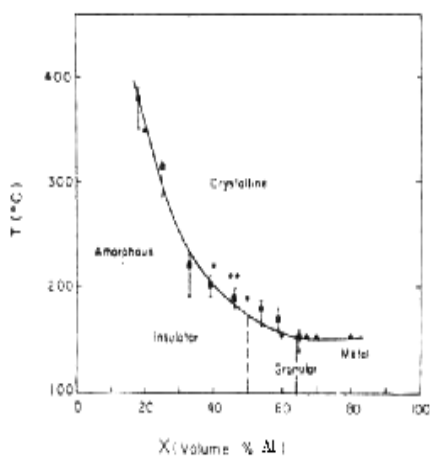


Рис. 9. Мікроструктура і електронограма плівки Fe₅Ge₃, конденсованої на скол КВг при малих пересиченнях ($T_n = 680$ К).



а

б

Рис. 10. Залежність рекристалізаційних температур плівок Al-Ge, отриманих при 293 К [34] (а) та типова мікрофотографія гранульованої плівки Al-Ge (б) [35].

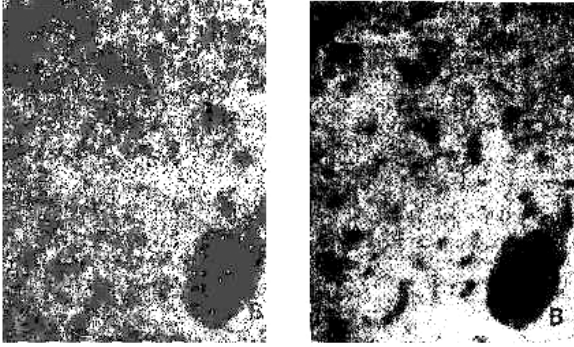


Рис. 11. Мікрофотографії плівок Al –Ge, отримані in situ в електронному мікроскопі HVEM при температурі $T = -130$ °С, демонструють прискорену втрату огранення кристалів в результаті низькотемпературного опромінення електронами [36].

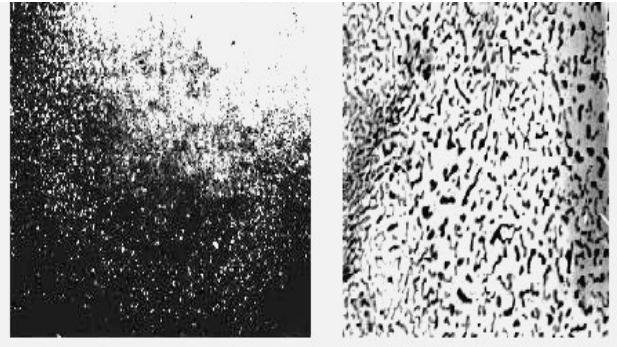


Рис. 12. Темнопольна мікрофотографія плівки Al –Ge, опроміненої електронами з енергією 1 MeV дозою $1 \times 10^{23} \text{ e/cm}^2$ (а) [36] та мікроструктура закристалізованої плівки NiGe+Ge, опроміненої електронами $D = 5 \cdot 10^{14} \text{ e/cm}^2$ (X 10000) [40].

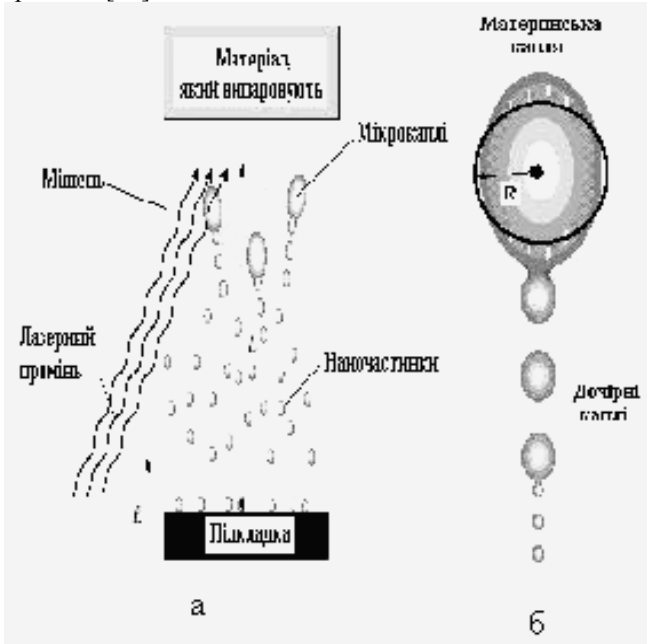


Рис. 13. Схема метода отримання монодисперсних наночастинок (а), схема процесу поділу заряджених капель у плазмі (б), мікрофотографії материнських капель (в) та дочірних капель (г), зафіксованих на підкладках, які були розміщені на відстані 0,5 см та 5 см від матеріалу, що випаровується, відповідно [41].

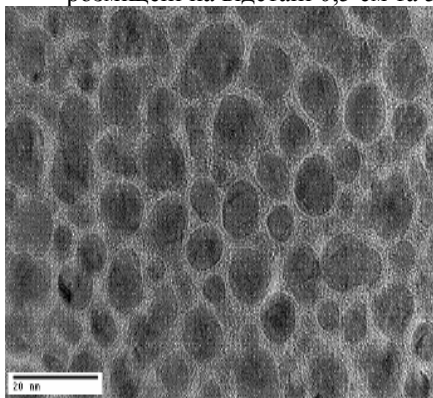
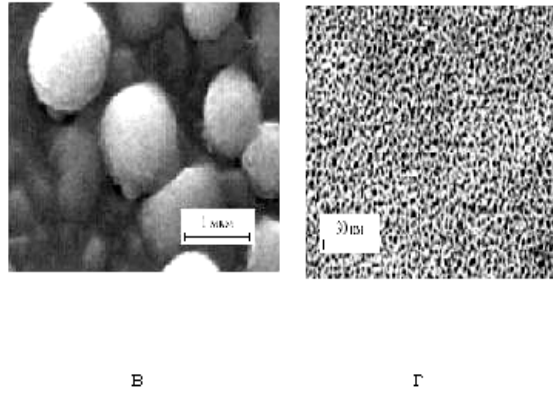


Рис. 14. Електронно-мікроскопічне (TEM – transition electron microscope) зображення наночастинок Ge, отриманих на діелектричній підкладці Lu_2O_3 методом лазерної абляції [42].

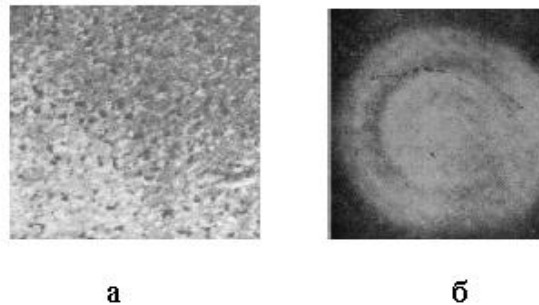


Рис. 15. Світлопольне електронно-мікроскопічне зображення плівки окису цирконію в аморфно-кристалічному стані з мікропорами в 1 – 2 нм, X 50000 (а) та електроннограма з розмитими дебаєвськими кільцями (б) [43].

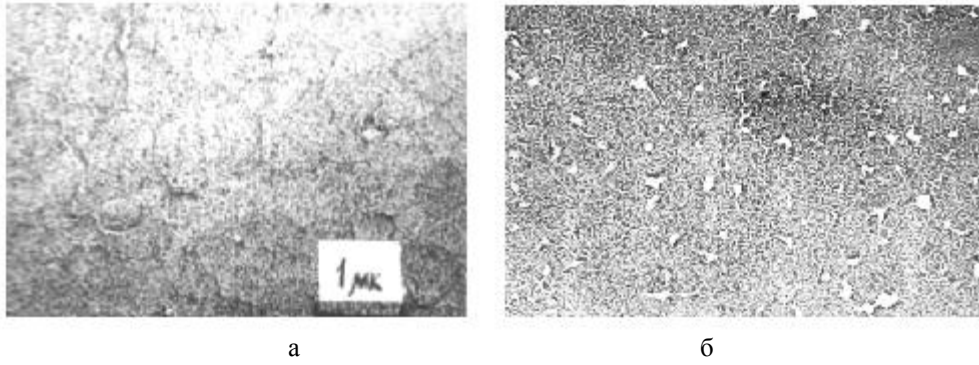


Рис. 16. Мікроструктура відпаленої ($T_{\text{відпалу}} = 680 \text{ K}$) плівки Fe_5Ge_3 , осаджених на KCl (а) та плівки $\text{Fe}_5\text{Ge}_3 + \text{FeGe}_2$, осадженої на NaCl (б) [19].

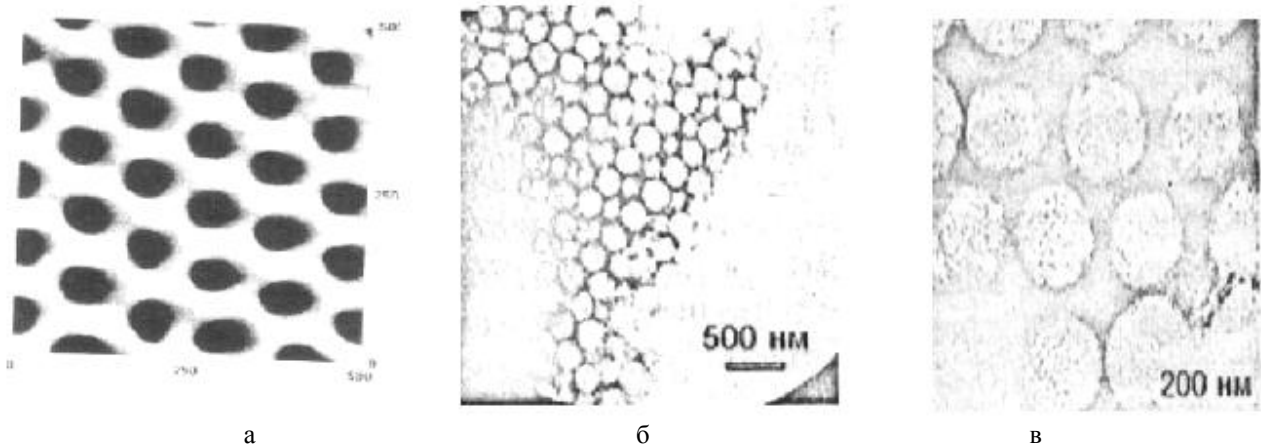


Рис. 17. Електронно-мікроскопічні зображення нанопористої плівки Al_2O_3 [44] (а) та композиту опал-GaN [6] (б, в).

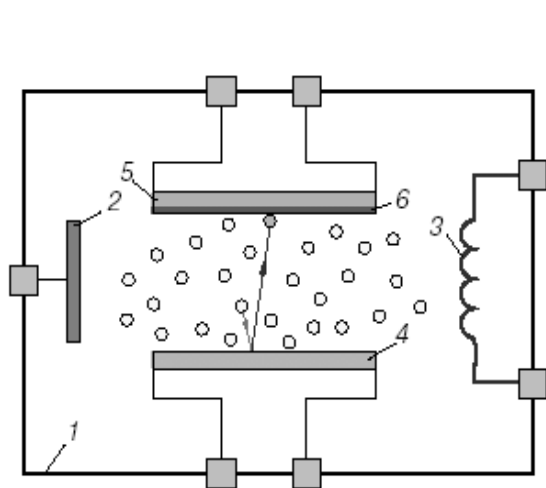


Рис. 18. Схема установки для чотирьохелектродного розпилення [45]: 1 – вакуумна камера, 2 – анод, 3 – катод, 4 – мішень, 5 – підкладка, 6 – конденсований матеріал.

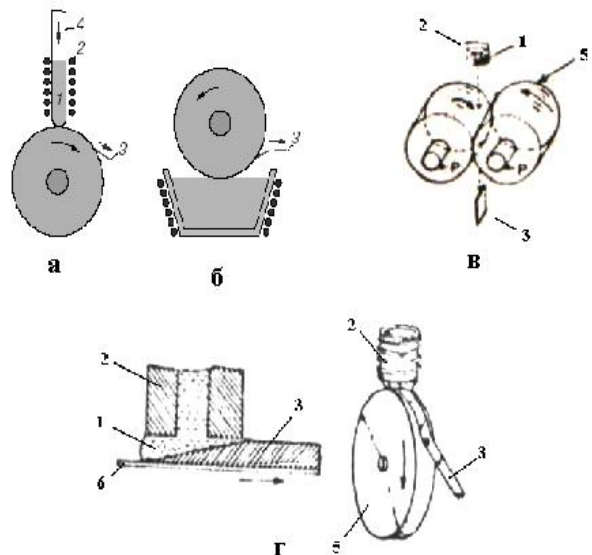


Рис. 19. Чотири схеми пристроїв для отримання аморфних та наноструктурних матеріалів гартуванням з рідкого стану: а – нанесення розплаву на металічний диск або циліндр, що обертається; б – витяжка розплаву диском, що обертається; 1 – розплав, 2 – нагрівальний пристрій (індукційна піч), 3 – смуга аморфного або нанокристалічного сплаву, 4 – кварцова трубка; 5 – металеві диски; 6 – підкладка [46, 47].

потенціалів, що створюється джерелом високої напруги (порядку 3 кВ). При переміщенні електрони зіштовхуються з атомами аргону та іонізують їх, створюючи плазму. Після стабілізації процесу створення іонів, тобто “загоранні плазми”, до мішені 4 прикладається від’ємний потенціал для направлення іонів інертного газу на мішень. Маючи більшу енергію та бомбардуючи мішень, іони викликають розпилювання матеріалу мішені, який конденсується на підкладку 5. Розрахунки показують, що швидкість охолодження досягає 10^{10} К/с. Аморфні матеріали отримуються у вигляді плівки товщиною від 1 до 1000 нм.

При такому методі отримання наноструктурні конденсати мають ряд недоліків, що не дозволяє отримати плівки високої якості. Це викликано тим, що бомбардування осажденної плівки швидкими частинками приводить до появи структурних дефектів, раковин, значного збільшення температури підкладки (більше 770 К) та забрудненню її продуктами розкладу залишкової атмосфери: зменшення диску газового середовища в робочій камері, яке перешкоджає досягненню необхідної густини отриманих конденсатів, приводить до різкого зниження швидкості росту конденсату за рахунок зменшення густини іонів, що бомбардують катод.

VI. Наноструктури, отримані гартуванням з рідкого стану

При отриманні наноструктур гартуванням з рідкого стану з наступною кристалізацією аморфної матриці необхідно забезпечувати охолодження сплаву зі швидкістю 10^5 - 10^8 К/с. З цієї причини загальною особливістю таких способів отримання є створення умов для швидкого охолодження розплаву, що запобігали б процесу кристалізації, та проведення керованої часткової кристалізації аморфної матриці. Відомо [46-49], що зафіксувати аморфний стан можна при контакті невеликої кількості рідкого розплаву з холодною металевою підкладкою-основою. Тому обид металевих дисків виготовляють з матеріалу, що має хорошу теплопровідність – купрум, берилієвої бронзи, латуні тощо. Розплав нагрівають індукційним нагрівальним пристроєм, а інжекційну форсунку виготовляють з плавленого кварцу або оксиду алюмінію. Метод гартування з рідкого стану дозволяє отримати аморфні та наноструктурні матеріали у вигляді фольгу товщиною 20-60 нм або у вигляді тонкого дроту, профіль якого визначається формою загостреного краю диску і глибиною його заглиблення в розплав. В деяких випадках для отримання нанокристалічних структур необхідно провести контрольовану часткову кристалізацію такого матеріалу.

Найбільш часто використовуються чотири методи:

нанесення рідкого металу на масивну

циліндричну поверхню, що швидко обертається (рис. 19,а)

втяжка розплаву диском, що обертається (рис. 19,б);

розкачування спареними циліндрами (рис. 19,в);

загальне ливарне лиття (рис. 19,г).

Початкові етапи формування наноструктур деяких сплавів, отриманих гартуванням з рідкого стану, можуть появлятися вже при кімнатній температурі (рис. 20). Для стійкіших до температурного впливу сплавів $Fe_{80}B_{20}$ і $Fe_{78}Mo_2B_{20}$ такі зміни у структурі спостерігаються при $T = 463 - 563$ К.

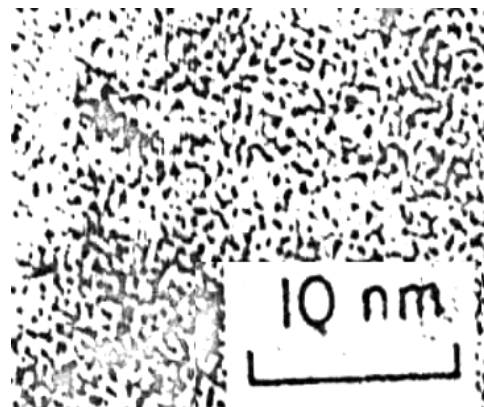


Рис. 20. Мікрофотографія загартованої з рідкого стану смужки $Pd_{80}Si_{20}$. Структурні особливості формування нанокристалітів проглядаються через огранення деяких частинок [47].

В загальному, розрізняють три типи наноструктурних станів за фазовим складом і структурою, в залежності від умов гартування та формування аморфного та наноструктурного стану [2,50]:

повна кристалізація розплаву з частковим утворенням областей з наноструктурою (не “чиста” наносистема);

часткова кристалізація розплаву з утворенням аморфно-нанокристалічної структури або “квазікристалічного” стану;

утворення аморфної матриці з наступною трансформацією в наноструктурний стан при дії зовнішніх факторів (температура, тиск, деформація тощо).

VII. Формування наночарів методами молекулярно-променевої епітаксії та хімічного складання

Молекулярно-променева епітаксія представляє собою найбільш удосконалений з методів наплення матеріалів у вакуумі, при якому застосовуються точний контроль температури підкладки, різні методи діагностики параметрів росту плівки, забезпечуються чистота джерел випаровування та надвисокий вакуум. Проводять його в спеціальній вакуумній камері (рис. 21) [51]. Високий вакуум, малі швидкості надходження атомів на поверхню росту

(10^{14} - 10^{15} атомів в секунду), можливість точного управління профілями хімічного складом та легування дають змогу отримувати як епітаксialні плівки, так і багат шарові наноструктури.

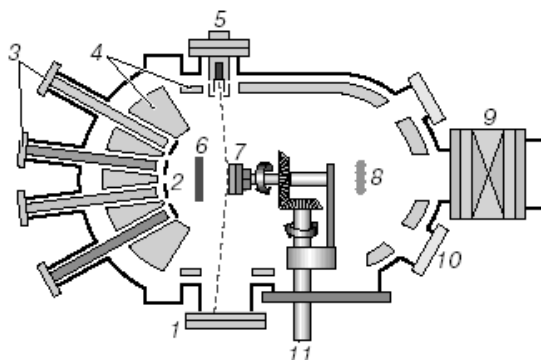
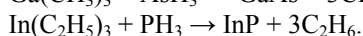
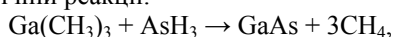


Рис. 21. Схематичне зображення ростової камери установки молекулярно-променевої епітаксії: 1 – флуоресцентний екран дифрактометра; 2 – заслінки ефузійних випарникових комірок; 3 – ефузійні випарники з речовиною; 4 – екрани з азотним охолодженням; 5 – електронна пушка дифрактометра; 6 – основна заслінка; 7 – тримач підкладок, що обертається; 8 – іонізаційний індикатор; 9 – шлюзовий клапан з вакуумним шлюзом для заміни зразків; 10 – оглядове скло; 11 – вісь двигуна обертання підкладок і живлення нагрівника підкладок. Пунктиром показано хід електронного променя дифрактометра.

Наноструктурні системи можна отримувати за допомогою методу газозазної епітаксії із металоорганічних сполук. В цьому випадку газоподібні реагенти піролітично розкладаються коло поверхні підкладки, виділяючи при цьому плівкоутворюючі компоненти, причому підкладка є більш нагрітим тілом, чим оточуюче середовище. При вирощуванні тонких шарів методом газозазної епітаксії із металоорганічних сполук контроль параметрів плівок безпосередньо в процесі синтезу неможливий, так як використовується достатньо агресивне газове середовище. Процес проводять в проточному вакуумному реакторі при тиску парів компонентів 0,1 – 10 мм.рт.ст. Зниження тиску і збільшення швидкості газозого потоку дозволяє отримувати більш однорідні шари з контролем товщини до декількох ангстрем. Вихідними компонентами служать метильні, етильні та ізобутилені сполуки металів, а також гідриди деяких елементів. Так, при отриманні тонких шарів напівпровідників $A^{III}B^V$ можна провести по наступній хімічній реакції:



Змішуючи вихідні компоненти в газозій фазі в певних пропорціях синтезують епітаксialні плівки твердих розчинів:



Введенням в газозую фазу невеликої кількості легких додатків отримують леговані епітаксialні

плівки.

Недоліком даного методу отримання наноструктур є погана відтвореність результатів, неоднорідність складу матриці та нерівномірний розподіл легуючих домішок.

Метод хімічного складання передбачає поширене утворення різних хімічних сполук при хемосорбції компонент з газозій фазы. При цьому може забезпечуватись формування кристалічних структур по 2D-механізми, тобто без утворення трьохвимірних зародків. У даного методу є два різновиди – метод молекулярного нашарування та атомна шарова епітаксія.

В методі молекулярного нашарування [52,53] передбачає конденсацію певних адсорбованих частинок у вигляді функціональних груп на хімічно активну поверхню, що приводить до проходження реакції з утворенням сполуки на адсорбенті (перший шар) (рис. 22). Існує можливість осадження іншого адсорбату, при утворенні хімічно активного першого шару або при активізації його поверхні та утворенні функціональних груп, які здатні до наступної взаємодії. Послідовне проведення реакцій на поверхні зразка дозволяє отримати багат шарові плівки з моно шарами товщиною до 1 нм.

Утворення сполук і ріст конденсату на підкладки і проходить за рахунок реакції між компонентами в адсорбованому шарі. При відповідних термодинамічних умовах забезпечується мономолекулярне нашарування матеріалу – атомно-шарова епітаксія, де швидкість росту відповідає одному шару за цикл (рис. 23). Легування шарів здійснюється додаванням домішок в газозую фазу.

VIII. Компактування порошкових матеріалів з утворенням нанокompозитів

Компактування (стискування) порошоків та утворення матеріалів з новими властивостями – відомий метод, який в основному застосовувався для виробництва надміцних деталей. Однак використання в тонкодисперсних порошоків дало змогу отримати матеріали з специфічними електрофізичними, магнітними та оптичними властивостями, що значно розширило застосування таких матеріалів. Методи отримання порошкового матеріалу нанокристалічних розмірів надзвичайно широкий. Зазвичай, для виготовлення порошкового матеріалу металів використовується конденсація парів у вакуумі, газозазовий синтез, плазмохімічний синтез, електричний вибух, механічна обробка, отримання з колоїдних розчинів, термічне розкладання та відновлення [5,54]. Для отримання порошоків оксидів і карбідів використовують механічну обробку твердих сумішей, високотемпературний синтез впорядкування нестехіометричних сполук тощо. Порошкові полімерні матеріали синтезують у левітаційно-струйних генераторах, електрохімічними методами,

тощо. Одними із сучасних та перспективних методів отримання об'ємних наноматеріалів є їх газозфазовий синтез із наступним компактуванням (стискуванням отриманого конденсованого порошкового матеріалу). Даний метод відноситься до комбінованих методів отримання нанокристалічних матеріалів і його придатність, які і властивості наноструктури, визначаються параметрами порошку та величиною стискування. Ізольовані наночастинки отримують випаровуванням матеріалу при контрольованій температурі в атмосфері інертного газу низького тиску з наступною конденсацією на холодну підкладку. Атоми речовини, яку розпилили в розрідженій атмосфері, швидко гублять свою кінетичну енергію з-за зіткнень з атомами газу і утворюють на підкладці окремі кластери, угруповання та сегрегації. Діаметр конденсованих частинок може становити 16 – 100 нм в залежності від виду матеріалу, методів його нагрівання, виду та температури підкладки тощо [5, 54]. Отримані випаровуванням та конденсацією нанокристалічні частинки розміром до 20 нм мають сферичну форму, в більші – можуть бути ограничені. Розподіл нанокристалів по розмірах є логарифмічною функцією і для випадку отримання наноматеріалів методом випаровування та конденсації описується формулою:

$$F(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp \left\{ \frac{-(\ln D - \ln \langle D_g \rangle)^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right\},$$

де D – діаметр частинки; $\langle D_g \rangle$ – середній діаметр;
 σ_g – дисперсія, а

$$\ln \sigma_g = \left\{ \frac{\sum [n_i (\ln D_i - \ln \langle D_g \rangle)^2]}{\sum n_i} \right\}^{1/2}.$$

Згідно проведеного аналізу більшість розподілів наночастинок металів, що отримувались методом випаровування та конденсації, описуються значеннями $\sigma_g = 1,4 \pm 0,2$ [5].

Малий розмір зерен обумовлює великий розвиток і протяжність міжзеренних границь розділу. В наближенні до сферичного розміру зерна, що має діаметр d і товщину границі розділу δ , частка міжзеренних міжзеренних границь розділу в загальному об'ємі частинки рівна

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6} d^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{d}.$$

При товщині границі розділу δ , яка рівна 3 – 4 атомним моно шарам (0,5 – 1,5 нм), і середньому розмірі зерна 10 – 20 нм на поверхневий шар припадає до 50 % речовини. Крім цього, в ізольованих нанокристалах нема дислокацій, але можуть виникати дисклінації, які енергетично більш вигідні, з-за чого виникають суттєві розбіжності у властивостях полі- і нанокристалічних матеріалів [5,54,55].

Для випаровування матеріалу підводять енергію безпосереднім нагріванням, індукційним

нагріванням, розпиленням в плазмі, лазерним або електронно-променевим нагріванням, що визначається характеристиками самого матеріалу, а також технічними можливостями експериментатора. Конденсація парогазової суміші проходить при її поступленні в камеру, яка заповнена холодним інертним газом або при охолодженні на диску чи циліндрі, що швидко обертається. Охолодження проходить миттєво як за рахунок розширення, так і за рахунок контакту з холодною інертною атмосферою або з поверхнею металевого масивного предмету. В установках першого типу до камери конденсації надходять два струмені – парогазова суміш подається вздовж осі камери, а збоку надходить струмінь холодного інертного газу. В результаті турбулентного змішування струменів температура металу зменшується, збільшується пересичення та проходить швидка конденсація металу [5]. Аналогічно отримуються наночастинки з парів металів при адіабатичному розширенні в соплі Лавала, коли в результаті швидкого розширення створюється високий градієнт температури і проходить миттєва конденсація. В установках другого типу конденсат, осаджений неметалевою поверхню, знімають лопаткою і збирають в колектор. Після закінчення процесу випаровування-конденсації інертний газ відкачують та проводять компактування матеріалу (рис. 24) [54].

Густина нанокристалічних матеріалів, отриманих різними методами компактування нанопорошків, складає від 70 % до 97 % теоретичної густини, що, в деяких випадках, дозволяє гіпотетично вважати структуру таких матеріалів як чергування впорядкованих областей (кристалітів) з розмірами 5-20 нм, розділених міжкристалічними границями шириною до 1,0 нм (рис. 24,б) [56].

Методом газозфазового синтезу можна отримувати не тільки високодисперсні частинки та наноматеріали з чистих металів, але й з інтерметалічних сполук [57-59]. Крім цього даний метод цілком придатний для отримання кластерів алмазів із газової фази органічних речовин (метану, вуглекислого газу, пропану тощо) при низькому тиску. В загальному, механізм утворення високодисперсних частинок методом випаровування та конденсації описані в роботі [53].

Використання лазерного нагрівання газозфазової суміші у даному методі дає змогу підвищити його економічність та надійність, забезпечивши гомогенне зародкоутворення та виключаючи можливість забруднення і, відповідно до технологічних режимів підтримування параметрів плазмового згустку, дуже наближає до плазмохімічних методів отримання порошків [5]. Таким чином синтезують нанокристалічні порошки Si, Si₃N₄, SiC.

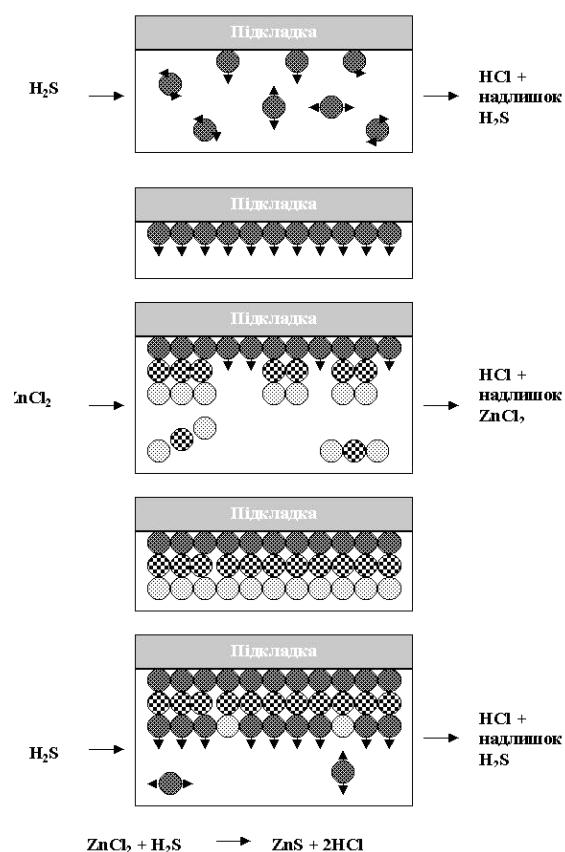


Рис. 22. Схематичне зображення процесу хімічного збирання по методу молекулярного нашарування [52].

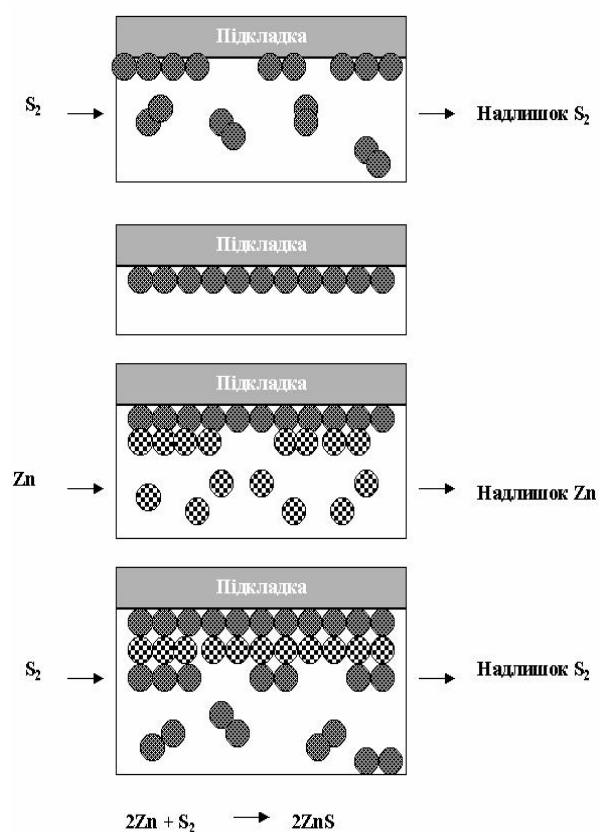


Рис. 23. Схематичне зображення процесу хімічного збирання по методу атомно-шарової епітаксії [52].

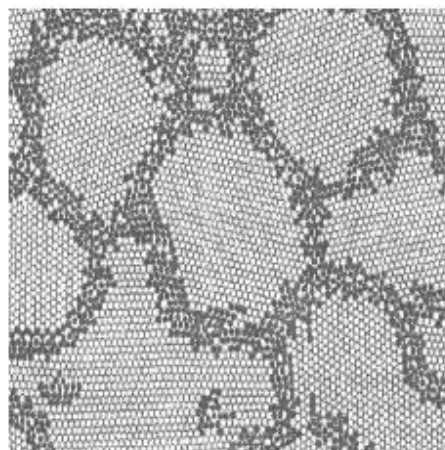
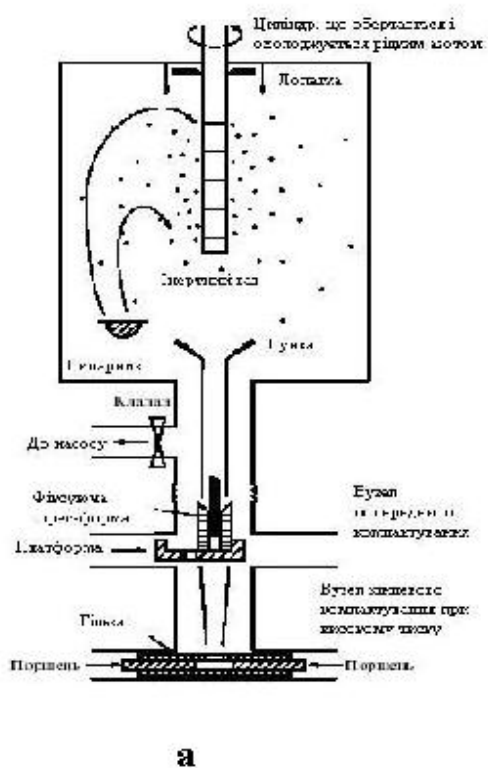


Рис. 24. Схема камери для отримання компактних нанокристалічних матеріалів (а) [5, 54] та комп'ютерна двовимірною моделлю атомної структури нанокристалічного матеріалу [56]: \circ – атоми кристалітів, \bullet – атоми границь розділу, зміщені відносно вузлів ідеальної кристалічної решітки більше, чим на 10%.

ІХ. Синтез органічних наноструктур. Молекулярні кластери. Нанорозмірні утворення полімерних плівок

Газофазовий синтез з застосуванням лазерного опромінення і підтримки плазми застосовують для отримання молекулярних кластерів. Молекулярні кластери – нова структурна модифікація речовини, яка дає змогу отримувати поліморфні модифікації речовини з нанометровими розмірами структурних елементів, а також використовувати особливості будови поверхні отриманих речовин для створення орієнтованих та багат шарових структур. Найбільш відомі з молекулярних кластерів – фуллерени. Фуллерен – це матеріальна частинка з розміром близько однієї третьої нанометра, яка представляє собою четверту форму вуглецю, поряд з відомими графітом, алмазом і карбіном, що відрізняються між собою розміщенням атомів вуглецю в кристалічній решітці (рис. 25) [60].

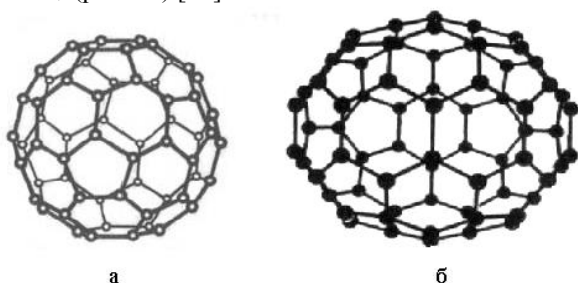


Рис. 25. Структура фуллеренів C_{60} (а) і C_{70} (б), які складаються з гексагональних та пентагональних кілець з атомів вуглецю.

Фуллеренові молекулярні композиції, для яких характерні каркасне із шести- та п'ятикутників шароподібне розміщення атомів (за що вони і отримали назву в честь американського інженера і архітектора Річарда Бакмінстера Фуллера (1895-1983), який спроектував шестисегментні будівельні конструкції) можуть формувати вуглецеві C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{240} , C_{540} [1,5,60]. Легуванням, шляхом заміщення одного або кількох атомів в шароподібній структурі фуллерена, отримують нові сполуки $C_{59}N$, $C_{59}B$, а також $C_{48}N_{12}$, $C_{36}H_4$ тощо (рис. 26).

Технологічно можливо поміщати в середину сфери високосиметричних фуллеренів C_{240} , C_{540} , C_{960} менші за розмірами фуллерени C_{60} , C_{70} та інші. Такі екзотичні фуллеренові структури отримали назви “матрешка” (Russian egg) і “цибуля” (onion) (рис. 27).

Можливі фуллеренові утворення з малим числом атомів, яким властива низька часова стабільність – N_{20} (теоретично) і C_{28} . Як один із шляхів стабілізації вуглецевих фуллеренів C_{28} з малим числом атомів розглядається отримання ендоедральних комплексів $M@C_{28}$, в яких атом дозуючого елемента (неметалічного – B, C, N, O або металу – Sc, Ti, V, Cr, Fe, Cu) вводиться всередину вуглецевої сфери. Практично подібний ендоедральний комплекс синтезований з титаном – $Ti@C_{28}$ [5,61-64]. Порошки на основі фуллеренів широко застосовують для

отримання плівок з особливою морфологією поверхні та властивостями. Напилення фуллеренового порошку приводить до утворення на підкладці конденсату з рівномірно горбастою поверхнею, впадини якої можуть використовуватись для стоку атомоів матеріалу наступного шару, що наноситься. Таким чином можна створювати площинне та об'ємне розміщення наночастинок (квантових точок з розміром 5-15 нм) будь-яких матеріалів. Леговані фуллеренові плівки можуть проявляти, у залежності від властивостей легуючого матеріалу, широкий спектр електричних характеристик – від діелектрика про надпровідника.

Повторним напиленням виготовлених фуллеренових нанопорошків можна отримувати такі надструктури як вуглецеві нанотрубки, хоча розпиленням графітової мішені в особливих технологічних режимах (лазерне випаровування, електродуговий метод, хімічне осадження з пари) також можна отримувати аналогічні наноструктури.

Широко відомий метод отримання вуглецевих нанотрубок шляхом розігріву мішені з графіту, що поміщена в кварцеву трубку, наповнену аргоном. Графітова мішень містить невелику кількість кобальту і нікелю, які виступають як каталітичні зародки утворення нанотрубок. Конденсація парів, що утворюються при попаданні високоінтенсивного пучка імпульсного лазера на мішень з графіту, та утворення нанотрубчастих структур діаметром 10 – 20 нм і довжиною 100 мікрон проходить на масивному металевому колекторі з додатковим водяним або азотним охолодженням (рис. 28). Механізм росту нанотрубок пара-рідина-тверде тіло (VLS – vapor-liquid-solids) лежить в основі методу CVD (chemical vapor decomposition – хімічного розкладання пари), основою якого є нанесення на підкладку наночастинок каталізатора з наступним розкладанням на ньому пари вуглецю. В результаті такого процесу виникає велика пересиченість вуглецевою паром, що приводить до конденсації вуглецю у вигляді нановолокон та нанотрубок [65]. Даний метод є низькопродуктивним, проте дозволяє контролювати умови росту конденсату та вирощувати нанотрубки, основою яких є інші елементи – кремній, азот, ферум тощо [1,66].

Однією з особливостей полімерів, що відрізняє їх від низькомолекулярних з'єднань, є можливість в широких межах модифікувати структуру та змінювати властивості з мінімальними додатками інших матеріалів. Наноструктурні полімерні матеріали отримують сополімеризацією, блок-полімеризацією, проводячи сумісне екструзування кількох матеріалів (рис. 29) [1,2,67-69]. Зародження кристалічної фази з розмірами новоутворень $l \approx 5 \div 9 \cdot 10^{-9}$ м спостерігається на початкових етапах старіння. Підсилення процесів виділення наночастинок в полімерній матриці досягається введенням додатків та модифікуючи матеріалів (рис. 29,в,г).

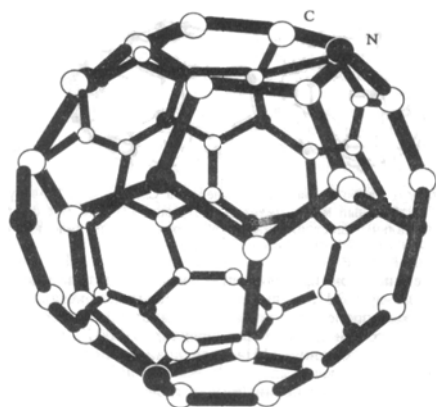


Рис. 26. Структура фуллера C₄₈N₁₂ [5].

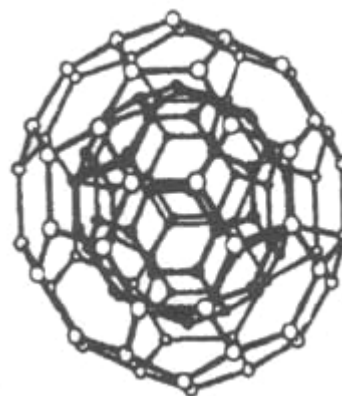


Рис. 27. Структура екзофуллера C₅₄₀@C₂₄₀@C₆₀.

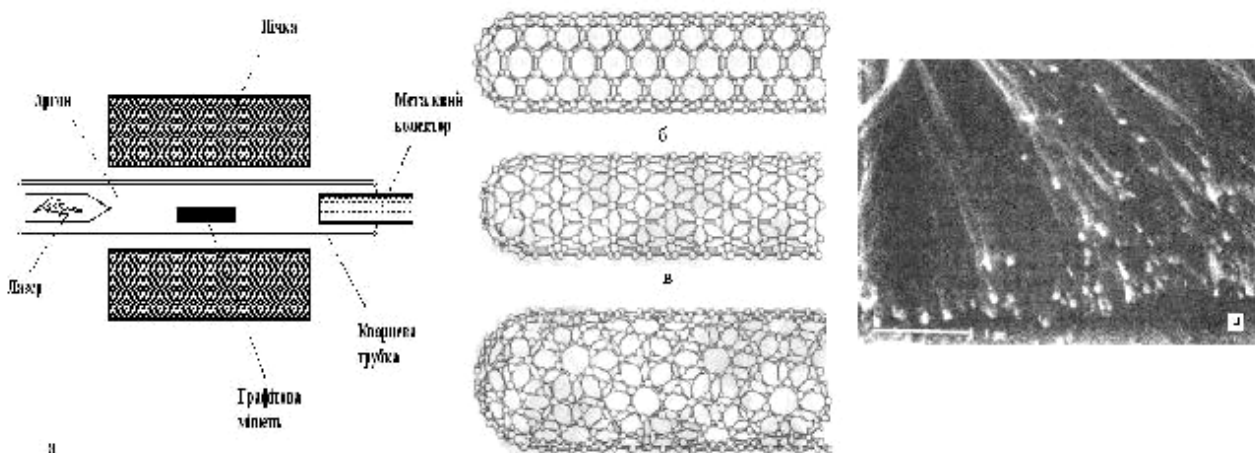


Рис. 28. Схема установки для синтезу вуглецевих нанотрубок лазерним випаровуванням (а), приклади можливих структур вуглецевих нанотрубок у залежності від способу згорання графітового листа (крісельна (б), зигзагоподібна (в) та хіральна (г) структури та електронно-мікроскопічне зображення орієнтованих вуглецевих трубок) [1].

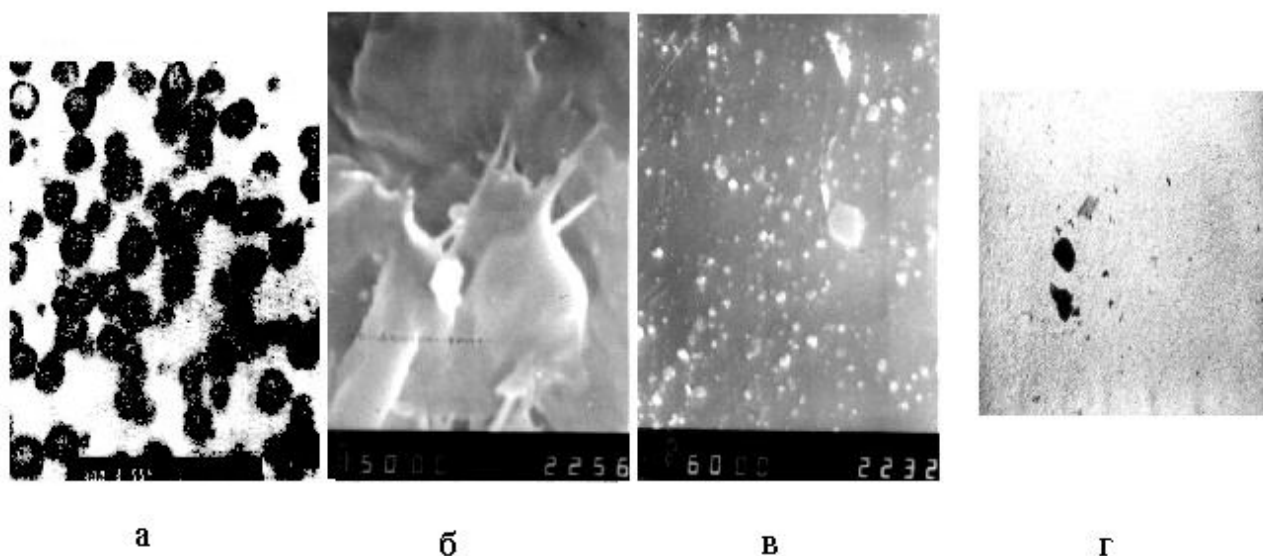


Рис. 29. Нанорозмірні утворення полімерних плівок:

а) формування поліанілінових наночастинок мікроскопі [1]; б) ріст голчатих кристалів ($l > 10^{-7}$ м, $d \approx 10^{-8}$ м) при довготривалому старінні плівки з інгібованого поліетилену високого (X 15000) [68]; в) виділення пластифікатора $l \approx 10^{-7}$ м з модифікованих поліетиленових плівок (X 6000) [68]; г) структура поверхні інгібованої НДА полімерної плівки з алюмінієвим наповнювачем (X 7300) [69].

Х. Перспективи розвитку плівкових наноматеріалів та висновки

Методи отримання нанорозмірних структур є, в основному, добре відомими, різноплановими і постійно удосконалюються. Основна увага на даному етапі наукових та технологічних досліджень приділяється питанням відтворюваності результатів, релаксації нерівноважних границь розділу в наноструктурах, забезпеченню часової стабільності наносистем та нанокомпозитів. Вирішення цих наукових та технологічних питань дозволить

створити нові мікроелектронні пристрої на основі біфункціональних і багатфункціональних матеріалів, створити управляемі кластерні магніти, термоелектричні перетворювачі тощо.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;
Яцишин Б.П. – докторант кафедри хімії та фізики твердого тіла, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] Ч. Пул, Ф. Оуэнс *Нанотехнологии*. Техносфера, М. 336 с. (2005).
- [2] А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, Карбовский В.Л. *Кластерные и наноструктурные материалы. Том 1*. ИД «Академперіодика», Киев. 588 с. (2001).
- [3] И.П. Суздальев *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. КомКника, М. 592 с. (2006).
- [4] *Фізика і технологія тонких плівок*. Матеріали 8-ої міжнародної конференції. Плай, Івано-Франківськ. 309 с. (2001).
- [5] А.И. Гусев *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. ФИЗМАТЛИТ, М. 416 с. (2005).
- [6] П.І. Баранський, С.Ф. Венгер, О.В. Гайдар Особливості електронного транспорту в квантово-розмірних структурах // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, **37**, сс. 5-22 (2002).
- [7] *Нанофизика и наноэлектроника: Материалы II Росийско-Украинского семинара*. ИИО ИФП НАН Украины, К. 121 с. (2000).
- [8] *Нанофотоника: Материалы совещания*. Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород. 314 с. (2001).
- [9] *Фізика і технологія тонких плівок*. Матеріали 9-ої міжнародної конференції. У 2 т.: Місто НВ, Івано-Франківськ. (2003).
- [10] *Фізика і технологія тонких плівок*. Матеріали 10-ої міжнародної конференції. У 2 т. Гостинець. Івано-Франківськ. (2005).
- [11] А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, З.А. Самойленко *Самоорганизация структуры в материалах различной природы*. Академперіодика, К. 167 с. (2002).
- [12] В.П. Клочков, С.В. Свечников *Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали в мікроелектроніці*. Техніка, Київ. 183 с. (1969).
- [13] Л.С. Палатник, В.И. Сорокин *Основы плёночного полупроводникового материаловедения*. Энергия, М. 296 с. (1973).
- [14] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич *Механизм образования и субструктура конденсированных плёнок*. Наука, М. 320 с. (1972).
- [15] Э.М. Шпилевский, М.Э. Шпилевский, Л.А. Матвеева, П.М. Литвин *Получение и исследование металл-фуллереновых плёнок* // В зб. "Фізика і технологія тонких плівок". Матеріали 8-ої міжнародної конференції. Плай, Івано-Франківськ. сс. 44-45.(2001).
- [16] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин *Влияние условий напыления на формирование и физические свойства плёнок эвтектических сплавов Ge-Me (Ni, Fe, Co)* // *Депон. В УкрНИИИИТИ* 812, Ук-84 Деп. 12 с. (1984).
- [17] В.М. Мелешко, А.А. Ковалевский *Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике*. Минск (1978).
- [18] И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, Е.А. Голубев *Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов* // *ЖТФ*, **74**(3), сс. 24-27 (2004).
- [19] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин *Структура конденсатов Me-Ge (Me: Fe, Co, Ni)* // *Депон. ред. журн. "Металлофизика"* 3012-B87. 9 с. (1987).
- [20] Ю.Д. Клебанов *О согласованом испарении сплавов в вакууме* // *Физика и химия обработки материалов*, **3**, сс. 111-112 (1983).
- [21] А.И. Кострижский, С.А. Приббе *Нанесение вакуумных покрытий из сплава испарением компонентов из разных источников* // *Физика и химия обработки материалов*, **1**, сс. 83-86 (1979).
- [22] Селеверстов Л.А. *Получение пленок веществ сложного состава дискретно-импульсным испарением* // *Приборы и техн. эксперимента*, **1**, сс. 237-238 (1979).

- [23] В.И. Петросян, Э.И. Дагман Эпитаксиальная кристаллизация в вакууме при больших пересыщениях // В кн. "Проблемы эпитаксии полупроводниковых плёнок" под ред. Александрова Л.Н. Наука, Новосибирск. сс.136-193 (1972).
- [24] Л.Н. Александров *Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок*. Наука, Новосибирск. 224 с. (1985).
- [25] Р.К. Яфаров Получение наноалмазных композиционных материалов в плазме микроволнового газового разряда низкого давления // *ЖТФ*, **76**(1), сс. 42-48. (2006).
- [26] О.Г. Миколайчук, С.П. Яцишин, Г.С. Байцар, Б.П. Яцишин Спосіб нанесення покриттів у вакуумі. Патент на винахід 32485. МПК: С23с 14 / 00. Заявл. 19.02.1986. Опубл. 15.12.2000. Бюл.№7.
- [27] Л.С. Палатник, В.И. Сорокин *Основы плёночного полупроводникового материаловедения*. Энергия, М. 296 с. (1973).
- [28] Л.С. Палатник, Л.С. Набока Тонкие полупроводниковые пленки на основе РЗЭ (свойства и особенности строения) // В кн.: "Редкоземельные полупроводники". ЭЛМ, Баку. сс.134-182 (1981).
- [29] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин, Н.В. Герман Кинетика кристаллизации тонких пленок эвтектик германидов никеля и железа // *Металлофизика*, **5**(6), сс. 85-89 (1983).
- [30] Г.Е. Амбросимова, А.С. Аронин, Е.Ю. Игнатъева Метастабильная фаза, образующаяся при кристаллизации аморфного сплава Ni₇₀Mo₁₀P₂₀ // *ФТТ*, **1**(1), сс. 114-119 (2006).
- [31] В.М. Иевлев, Е.В. Шведов Кинетика формирования дискретных наноструктур в процессе вакуумной конденсации из однокомпонентного пара // *ФТТ*, **48**(1), сс. 133-139 (2006).
- [32] О.Г. Миколайчук, Г.С. Байцар, Б.П. Яцишин Вплив відпаду на структуру і електропровідність плівок Me-Ge-РЗМ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(2), сс. 229-233 (2000).
- [33] Y. Shapira, G. Deutscher Metal-insulator transition in composite thin films // *Thin Solid Films*, **87**(1), pp.29-32 (1982).
- [34] G. Deutscher Structure and electronic properties of composite thin films // *Proc. 9 Int. Vac. Congr. and 5th Int. Conf. Solid Surface*. Madrid, pp. 344-350 (1983).
- [35] Y. Shapira, G. Deutscher Semiconductor-superconductor transition in granular Al-Ge // *Phys.Rev.B: Condens. Matter*, **7**, pp. 4463-4466 (1983).
- [36] K.L. Rusbridge Amorphisation of Ge precipitates in an Al-Ge alloy by electron bombardment // *Radiation effects*, **69**(3-4), pp. 273-291 (1983).
- [37] С.С. Вяжевич, В.М. Пигин Влияние облучения электронами на субструктуру вакуумных конденсатов // *Структура и свойства деформированных материалов*, Куйбышев, сс. 82-86, (1984).
- [38] Г.М. Зелинская, Д.Ю. Падерно, В.В. Маслов и др. О структуре и термической стабильности аморфных сплавов (Fe, Cr)₈₅V₁₅ в исходном состоянии и после γ-облучения // *Металлофизика*, **12**(3), сс. 48-52 (1990).
- [39] И.С. Дуцяк Структура и свойства γ (Co⁶⁰)-облученных аморфных пленок GeS // *Изв. РАН. Неорганич. матер.*, **67**(7), сс. 1-6, (1998).
- [40] Г.С. Байцар, О.Г. Миколайчук, Б.П. Яцишин Структура опромінених тонких плівок РЗМ-перехідний метал-напівпровідник // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(3), сс. 414-419 (2003).
- [41] А.Г. Забродский Физика, микро- и нанотехнологии портативных топливных элементов // *УФН*, **176** (4), сс. 444-449 (2006).
- [42] C. L. Yuan, P. Darmawan, Y. Setiawan, P.S. Lee A simple approach to form Ge nanocrystals embedded in amorphous Lu₂O₃ high-k gate dielectric by pulsed laser ablation // *Europhys. Lett.*, **74** (1), pp.177-180 (2006).
- [43] С.М. Клоцман, В.Г. Пушкин, Р.Р. Романова и др. Электронно-микроскопическое исследование структуры и фазовых превращений в тонких пленках окисла циркония // *Металлофизика*, **11**(1), сс. 83-88 (1989).
- [44] В.А. Стерлигов, П. Чейссак, В. Блау, М. Крёлль Рассеяние и отражение световых нанопористыми мембранами // *Фізика і технологія тонких плівок. Матеріали 10-ої міжнародної конференції. Т 2*. Гостинець, Івано-Франківськ. сс. 42-43 (2005).
- [45] И.В. Золотухин, Ю.В. Бармин *Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах*. Металлургия, М. 158 с. (1991).
- [46] И.В. Золотухин *Физические свойства аморфных металлических материалов*. Металлургия, М. 176 с. (1986).
- [47] C. Suryanarayana Metallic glasses // *Bull. Mater. Sci.*, **6**(3), pp. 579-594 (1984).
- [48] Ю.А. Куницкий Особенности кристаллизации аморфных сплавов, полученных методом быстрой закалки из расплава // *Физика жидкого состояния, вып.13*, Киев: изд. КГУ, сс. 119-126 (1985).
- [49] П. Альбен, Д. Будник, Г. Каргилл *Металлические стекла* // Металлургия, М. (1984).
- [50] А.М. Glezer Melt quenched nanocrystals / *Nanostructured materials. Science and technology*. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., pp. 163-182 (1998).
- [51] *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры* : Пер. с англ. / Под ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шварцева. Мир, М. 582 с. (1989).

- [52] Ю.К. Ежовский Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // *Соросовский обозревательный журнал*, **6**(1), сс. 56-63 (2000).
- [53] М. Херман *Полупроводниковые сверхрешетки*. Мир, М. (1989).
- [54] А.И. Гусев Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // *УФН*, **168** (1), сс. 55-83 (1998).
- [55] В.И. Владимиров, А.Е. Романов *Дисклинации в кристаллах*. Ленинград: Наука, 223 сс. (1986).
- [56] Gleiter H. Nanostructured materials: state of art and perspectives // *Nanostruct. Mater.*, **6**(1-4), pp. 3-14 (1995).
- [57] Yu.I. Petrov, E.A. Shafronovsky, Yu. V. Baldokhin, G.A. Kochetov On ferro- and antiferromagnetic ordering in ultrafine particles of Fe-rich Fe-Ni and Fe-Mn alloys // *Appl. Phys.*, **86**(12), pp. 7001-7005 (1999).
- [58] Yu.I. Petrov, E.A. Shafronovsky, Yu.F. Krupyanskiy, S.V. Essine Structure and Mössbauer spectra for the Fe-Cr systems: From bulk alloy to nanoparticles // *Appl. Phys.*, **91**(1), pp. 352-361 (2002).
- [59] Ю.И. Петров, Е.А. Шафроновский О некоторых особенностях приготовления ультрамалых частиц неорганических соединений методом газового испарения // *Изв. РАН. сер. физич.*, **64**(8), сс. 1548-1557 (2000).
- [60] Український сайт нанотехнологій – www.nano.com.ua.
- [61] T. Guo, M.D. Diener, Y. Chai et al. Uranium stabilization of C₂₈ fullerene // *Science*, **257**(5077), pp. 1661-1664 (1992).
- [62] Yu.N. Makurin, V.V. Sofronov, A.I. Gusev, A.L. Ivanovsky Electronic structure and chemical stabilization of C₂₈ fullerene // *Chem. Physics*, **270**, pp. 293-308 (2001).
- [63] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fuku *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. Oxford: Elsevier, (1999).
- [64] Harris P.J.F. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century*. Cambridge: Cambridge University Press, (1999).
- [65] Н.И. Алексеев О морфологии углеродных нанотрубок, растущих из каталитических частиц: формулировка модели // *ФТТ*, **48**(8), сс. 1518-1526 (2006).
- [66] В.С. Демиденко, Н.Л. Зайцев, А.В. Нявро Электронное строение и особенности магнитного состояния нанотрубки Fe₅₂ с внутренней квантовой точкой Si₅ // *ФТТ*, **48**(8), сс. 1486-1490 (2006).
- [67] О.І. Аксіментьєва *Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів*. Львів: Світ, 154 сс. (1998).
- [68] Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин Структуро- та дефектоутворення при довготривалому старінні інгібованих полімерних плівок // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(2), сс. 323-328 (2003).
- [69] Н.І. Доманцевич Вплив ультра-фіолетового опромінення на структуру та властивості модифікованих пліткових покриттів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**, сс. 273-277 (2000).

D.M. Freik, B.P. Yatsyshyn

Technological Aspects Nanoclusters and Nanocrystal Structures

*Physics and Chemistry of Solid State Department, 'Vasily Stepanyk' Precarpathian National University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: ecofizbo@jac.lviv.ua*

The use of nanostructure materials did large payment in science and substantially changed opinion about the change of properties of materials in dependence on their sizes. Forming of nanostructure causes on the fundamental changes of magnetic, electric and mechanical properties, that is used for creation of instruments of microelectronics. Separate direction of development of elements of microelectronics arose up at the use of nanostructure materials which are arranged from conducting and non-conducting component, combine phases with the different magnetic regulating, contain it is oriented the placed particles or nanoconductors. Absence of classification and technological descriptions of receipt of nanomaterials draws disagreements in interpretation of their basic properties. Classification of nanomaterials, suitable for the use in technologies of a vacuum causing is given in this review.

Keywords: nanostructure, thin films, amorphous materials.