

ზაურ ჯაბუა

# ნანომასაღები

სტრუქტურა

სახეობები

მიღების მეთოდები

კვლევის მეთოდები

გამოყენება ტექნიკაში

თბილისი 2012

სახელმძღვანელოში მოყვანილია ნანოზომის სტრუქტურების კლასიფიკაცია, გაანალიზებულია მათი თვისებები. განზოგადოებულია მონაცემები ნანოსტრუქტურული მასალების ზომის ეფექტების გავლენის შესახებ ფიზიკურ, მექანიკურ, თერმულ და სხვა თვისებებზე. განხილულია იზოლირებული ნანონაწილაკების, ულტრადისპერსიული ფხვნილების, კომპაქტური ნანოკრისტალური, ნანოფორული და ამორფული მასალების, ფულერენების, ნანომილების, გრაფენების და ნანოსტრუქტურული დანაფარების მიღების ძირითადი მეთოდები. მოკლედ აღწერილია ნანოსტრუქტურული მასალების კვლევის მეთოდები. გადმოცემულია იონურ-პლაზმური დალექვის მეთოდებით ნანოსტრუქტურული, ნანოკომპოზიტური დანაფარების ფორმირების შესახებ თანამედროვე წარმოდგენები. ნაჩვენებია ნანოსტრუქტურული მასალებისა და დანაფარების გამოყენების შესაძლებლობები ტექნიკაში. სახელმძღვანელო განკუთვნილია სტუდენტების, დოქტორანტებისა და მეცნიერ მუშაკებისთვის.

რეცენზენტი: ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი ლევან ჩხარტიშვილი

## სარჩევი

წინასიტყვაობა -----	6
თავი 1. ნანოკრისტალური მასალების სტრუქტურული მდგომარეობის თავისებურებები ----	12
1.1. ზოგადი ცნობები ნანოზომის სტრუქტურების შესახებ ---	12
1.2. მექანიკური თვისებები -----	22
1.3. თერმოდინამიკური თვისებები -----	27
1.4. ელექტრული თვისებები -----	29
1.5. მაგნიტური თვისებები -----	30
თავი 2. ნანოფორიანი მასალები -----	34
თავი 3. ამორფული მასალები -----	43
3.1. ამორფული ლითონური სისტემების თვისებები -----	48
თავი 4. ფულერენები, ფულერიტები, ნანომილები, გრაფენები -----	53
თავი 5. ნანოკომპოზიციური მასალები -----	71
თავი 6. ნანომასალების მიღების მეთოდები -----	78
6.1. ნანომასალების მიღების ფხვნილური მეტალურგია -----	80
6.2. ამორფული მასალების მიღება -----	86
6.3. ინტენსიური პლასტიკური დეფორმაციის გამოყენება -----	91
6.4. ზედაპირის მოდიფიცირების თხელფიროვანი	

ტექნოლოგიები -----	93
6.5. ფულერენების, ნანომილების, გრაფენების მიღების მეთოდები -----	115
6.6. დაბალი და საშუალო ენერჯიის დამუხტული ნაწილაკების კონების გამოყენება ნანოტექნოლოგიაში -----	133
თავი 7. ნანომასალების კვლევის მეთოდები -----	143
7.1. ნანობიექტების სტრუქტურისა და ქიმიური ანალიზის მეთოდები -----	143
7.2. მყარი სხეულების გამოცდა ნანოსიმტიცივზე -----	154
თავი 8. ნანოკრისტალური ფირებისა და დანაფარების სტრუქტურა და თვისებები -----	158
8.1. ნანოკრისტალური ფირების ფორმირება -----	159
8.2. ნანოკრისტალური დანაფარების ფორმირების თავისებურებანი -----	165
8.3. მაღალი სიმტიცის ნანოკრისტალური დანაფარები -----	172
8.4. ნანოკრისტალური დანაფარების მექანიკური თვისებები -----	176
8.5. ტემპერატურის გავლენა ნანოკრისტალური დანაფარების თვისებებზე -----	181
თავი 9. ნანომასალების გამოყენება ტექნიკაში -----	185
9.1. ნანოკრისტალური დანაფარები წარმოებაში -----	185

9.2. ნანოსტრუქტურების გამოყენება ხელსაწყოების ელემენტებად -----	185
9.3. დამუხტული ნაწილაკების ფოკუსირებული კონებით შექმნილი მიკრო- და ნანოსტრუქტურების გამოყენება -----	188
9.4. ნასშირბადის ნანომილების გამოყენების პოტენციური შესაძლებლობები -----	196
9.5. გრაფენის გამოყენების შესაძლებლობები -----	199
9.6. ბიო-ნანოტექნოლოგიები. ხელოვნური მასალები -----	204
9.7. ნანოფილტრაცია, როგორც სასმელი წყლის გაწმენდის ახალი მეთოდი -----	209

## წინასიტყვაობა

უკანასკნელ წლებში სწრაფი ტემპით მიმდინარეობს სუბმიკრონული, ნანო- და კლასტერული მასალების კვლევა, რაც ძირითადად გამოწვეულია მათი სულ უფრო მზარდი გამოყენებით ტექნიკის სხვადასხვა დარგში.

სუბმიკრონული და ნანოკრისტალური ლითონური და კერამიკული მასალები ამჟამად ძირითადად გამოიყენება თანამედროვე მიკროელექტრონული მოწყობილობების, ავიაკოსმოსური ტექნიკის დეტალების, ლითონების დამამუშავებელი მოწყობილობების ცვეთამედვეი დანაფარების კონსტრუქციული ელემენტებად და ფუნქციონალურ ფენებად. აღნიშნულ დარგებში ტექნოლოგიური მოთხოვნების დასაკმაყოფილებლად აუცილებელია მათი სტრუქტურული ელემენტების ზომების შემცირება სუბმიკრონულ ან ნანომასშტაბურ დონემდე. ნანოზომის სტრუქტურების (ნანოსტრუქტურები) შექმნა და შესწავლა წარმოადგენს სამეცნიერო-ტექნიკური მიმართულების – ნანოტექნოლოგიის ძირითად ამოცანას. მასალების ზომით სკალაზე, ის მასალები რომელთა მარცვლების ზომა შეადგენს 0.3 – 0.04 მკმ-ს, მიკუთვნებიან სუბმიკროკრისტალურ მასალებს, ხოლო მასალები, რომელთა შემადგენელი სტრუქტურული ერთეულების ზომები ამაზე ნაკლებია, წარმოადგენენ ნანომასალებს.

ნანომასალების (ნანოკრისტალური, ნანოკომპოზიტური, ნანოფაზური და ა.შ.) ცნების ქვეშ იგულისხმება ისეთი მასალები, რომელთა სტრუქტურული ელემენტების (მარცვლები, კრისტალიტები, ბოჭკოები, ფენები, ფორები და ა.შ.) ზომები, ერთი სივრცული მიმართულებით მაინც, არ აღემატება ნანოტექნოლოგიურ საზღვრებს – 100 ნმ (1 ნმ =  $10^{-9}$  მ). საკუთრივ ნანომასალები, სტრუქტურული ელემენტების ზომებისა და მათში ატომების რაოდენობის მიხედვით, პირობითად იყოფიან ნანოკლასტერებად და ნანოკრისტალებად.

ნანოკლასტერები თავის მხრივ სამი სახისაა:

- 1) მცირე (ატომების რაოდენობა 3 – 12, ატომების 100 % განთავსებულია ზედაპირზე, შიგა შრეების გარეშე);
- 2) დიდი (ატომების რაოდენობა 13 – 150, ატომების 92 – 63 % განთავსებულია ზედაპირზე, შიგნით 1 – 3 შიგა შრეს);

3) გიგანტური (ატომების რაოდენობა 151 – 22000, ატომების 63 – 15 % გათავსებულია ზედაპირზე, შეიცავს 4 – 18 შიგა შრეს).

პირობითად კლასტერის ზედა საზღვარი შეესაბამება ატომების ისეთ რაოდენობას, როდესაც კიდევ ერთი ატომის დამატება უკვე არ ცვლის მის ფიზიკო-ქიმიურ თვისებებს. როგორც ექსპერიმენტულად დადასტურებულმა თეორიულმა გათვლებმა აჩვენეს, 3000-ზე ნაკლები ატომების შემცველი კლასტერებისათვის ყველაზე სტაბილურია იკოსაედრული ფორმა. კლასტერში ატომების რაოდენობის გაზრდა იწვევს დრეკადი დეფორმაციის ენერჯის ზრდას, რომელიც თავის მხრივ მოცულობის პროპორციულია, რის გამოც ხდება იკოსაედრული სტრუქტურის დესტაბილიზაცია და ყალიბდება წახნაგცენტრირებული კუბური მესერი.

3 – 40 ნმ ზომის სტრუქტურული ერთეულები, რომლებიც შეიცავენ ატომების უფრო მეტ რაოდენობას მიეკუთვნებიან ნანოკრისტალებს. მათ გააჩნიათ სხვადასხვა ფორმა და ხასიათდებიან უნიკალური ქიმიური, ფიზიკური და მექანიკური თვისებებით. ასეთი ზომითი კრიტერიუმის შერჩევა განპირობებულია იმით, რომ ნანოსტრუქტურების ზედა ზღვარი – ელემენტების მაქსიმალური ზომა, დაკავშირებული უნდა იყოს რაღაც კრიტიკულ პარამეტრთან: მუხტის თავისუფალი გადამტანების განარბენის სიგრძესთან, დომენების კედლის ზომებთან, დისლოკაციის სრიალისთვის ფრანკ-რიდის მარყუჟის ზომებთან, დე-ბროილის ტალღის სიგრძესთან და ა.შ. ნანოსტრუქტურული სისტემების თვისებები იმაზე მეტყველებს, რომ არსებობს ნივთიერების კონდენსირებული მდგომარეობის განსაკუთრებული სახე, რომელიც რეალიზდება მხოლოდ ნანოსტრუქტურულ გარემოში.

უკანასკნელ წლებში ნანოსტრუქტურული მასალების ტექნოლოგიისა და ფიზიკის დარგში მიღწეულია მნიშვნელოვანი წარმატებები. ნანოსტრუქტურული მასალების კვლევის განვითარების ყოველი ეტაპი დაკავშირებულია ნანოსტრუქტურული სისტემების მიღებისას ფაზათა შორის საზღვარზე მიმდინარე მიკროპროცესების სისტემატურ შესწავლასთან, რისმა ინტენსიფიკაციამაც შესაძლებელი გახადა ნანოსტრუქტურული მასალების ფორმირების ტექნოლოგიური პარამეტრების პერსპექტიული მეთოდების ოპტიმალური მეთოდის დამუშავება.

ერთის მხრივ, ნანოტექნოლოგიის მეთოდები საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას პრინციპულად ახალი მასალები, რომლებიც გამოყენებადია ახალი ტექნოლოგიების კომპაქტურ და ფუნქციონალურ მასალებად. ეს უწინარეს ყოვლისა მნიშვნელოვანია მომავლის ნანომოწყობილობების ელემენტური ბაზის შესაქმნელად, მიუხედავად მათი ფუნქციონირების ფიზიკური პრინციპებისა.

მეორეს მხრივ, ნანოტექნოლოგია წარმოადგენს დისციპლინათშორის მიმართულებას, რომელიც აერთიანებს ფიზიკის, ქიმიის, მასალათმცოდნეობის, ბიოლოგიის, ტექნოლოგიის და სხვა დარგების სპეციალისტების ძალისხმევას. ამასთან უნდა აღინიშნოს, რომ ნანოტექნოლოგიის პრობლემებზე მუშაობამ გამოავლინა მრავალი ხარვეზი, როგორც ფუნდამენტური, ისე ტექნოლოგიური ცოდნის დარგში.

ამჟამად მიღებულია ნანომასალების დაყოფა სახეებად, როგორც ეს ნაჩვენებია ნახ. 1-ზე.

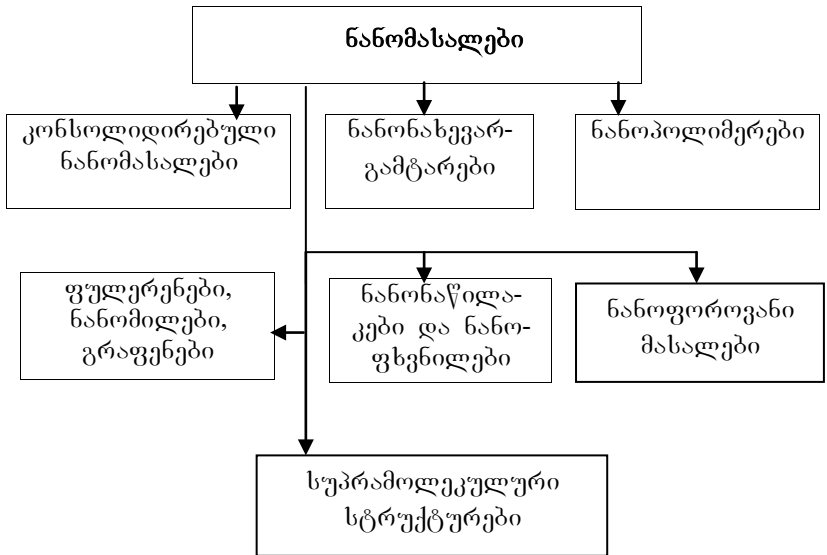
კონსოლიდირებული მასალები – იგულისხმება ლიოთონებისა და შენადნების ფირები და დანაფარები, რომლებიც მიიღება ფხვნილური ტექნოლოგიით, ინტენსიური პლასტიკური დეფორმაციით, ამორფული მდგომარეობიდან კონტროლირებადი კრისტალიზაციით, ფირებისა და დანაფარების მიღების სხვადასხვა მეთოდებით.

ნანონახევარგამტარები, ნანოპოლიმერები და ნანობიომასალები შეიძლება არსებობდნენ, როგორც იზოლირებულ, ასევე ნაწილობრივ შერეულ (კონსოლიდირებულ) მდგომარეობაში.

ფულერენებმა და ნანომილებმა მათი აღმოჩენისთანავე მიიპყრეს მკველვართა ყურადღება. ფულერენები წარმოადგენენ ნახშირბადის ალოტროპიულ ფორმებს C<sub>60</sub>-ს და C<sub>70</sub>-ს. ნახშირბადის ახალმა ფორმებმა განსაკუთრებული ყურადღება მიიპყრეს მას შემდეგ, რაც გრაფიტის ელექტრორკალური აორთქლების პროდუქტებში აღმოჩენილ იქნა ნახშირბადოვანი ნანომილები (ს. იშიმა, 1991).

ნანონაწილაკები და ნანოფხვნილები წარმოადგენენ სხვადასხვა შემადგენლობის კვაზინულოვანი ზომის სტრუქტურებს, რომელთა ზომებიც არ აღემატება ნანოტექნოლოგიის საზღვრებს. მათ შორის განსხვავება ისაა, რომ ნანონაწილაკებს გააჩნიათ იზოლირებული ხასიათი





ნახ. 1. ნანომასალების სახეები

ხოლო ნანოფხვნილებს – ერთობლივი. ანალოგიურად ნანოფოროვანი მასალები ხასიათდებიან ფორების ზომებით, რომლებიც ნაკლებია 100 ნმ-ზე.

სუპრამოლეკულური სტრუქტურები – ესაა ნანოსტრუქტურები, რომლებიც მიიღება ე.წ. არაკოვალენტური სინთეზით, მოლეკულებსა და მათ ანსამბლებს შორის სუსტი (ვან-დერ-ვალსის, წყალბადური და სხვა) კავშირების წარმოქმნით.

უნდა შევნიშნოთ, რომ ნანომასალები ეს არ არის ერთი “უნივერსალური” მასალა, არამედ წარმოადგენს სხვადასხვა მასალების ფართო კლასს, რომლებიც გაერთიანებულია პრაქტიკული გამოყენების მიზნით საინტერესო თვისებებით. არ არის სწორი ასევე ნანომასალის წარმოდგენა როგორც უბრალოდ ძალიან მცირე – “ნანო” ნაწილაკების მექანიკური გაერთიანება. სინამდვილეში მრავალი ნანომასალა წარმოადგენს არა ცალკეულ ნაწილაკებს, არამედ რთულ მიკრობიექტებს, რომლებიც ნანოსტრუქტურირებულია ზედაპირზე ან მოცულობაში. ასეთი ნანომასალები შეიძლება

განვიხილოთ, როგორც მასალის განსაკუთრებული მდგომარეობა, ვინაიდან ნანოზომის სტრუქტურული ელემენტების მონაწილეობით შექმნილი მასალის თვისებები არაა ამა თუ იმ მასალის მოცულობითი ობიექტების თვისებების იდენტური.

ამრიგად, ნანომასალები ხასიათდებიან რამდენიმე ისეთი ძირითადი თვისებით, რომელთა გამოც, პრაქტიკული გამოყენებისთვის თვალსაზრისით, მათ კონკურენციას ვერ უწევს ვერცერთი სხვა მასალა. ჯერ ერთი, ყველა ნანომასალა შედგება ძალიან მცირე ზომის ნაწილაკებისაგან, რაც საშუალებას იძლევა ფართის ერთეულზე განთავსდეს დიდი რაოდენობის ფუნქციონალური ნანონაწილაკები, რაც სასიცოცხლოდ აუცილებელი ნანოელექტრონიკის ან მაგნიტური ინფორმაციის ძალიან დიდი სიმკვრივით ნაწერისათვის (1 ტერაბიტამდე 1 სმ<sup>2</sup>-ზე).

მეორე, ნანომასალებს გააჩნიათ ზედაპირის დიდი ფართი, რაც აჩქარებს ურთიერთქმედებას მათსა და იმ გარემოს შორის, სადაც ისინი არიან განთავსებული. ამის მაგალითია კატალიტურად აქტიური მასალები, რომელთა მეშვეობითაც შესაძლებელია ქიმიური ან ბიოქიმიური რეაქციების მილიონჯერ და მეტჯერ დაჩქარება.

მესამეც, ნანომასალები, განსაკუთრებულ “ნანოზომით” მდგომარეობაში ყოფნის გამო, უნიკალურია თავიანთი ფიზიკო-მექანიკური თვისებებით. ძირითადი მახასიათებლების ცვლილება გამოწვეულია არა მარტო ზომების სიმცირით, არამედ კვანტურ-მექანიკური ეფექტების გამოვლენითაც. ამ ეფექტებს ადგილი აქვთ ისეთი კრიტიკული ზომების დროს, რომლებიც თანაზომადია ამა თუ იმ ფიზიკური მოვლენის – კორელაციური რადიუსის (მაგალითად, ელექტრონებისა და ფონონების თავისუფალი განარბენის სიგრძე, კოჰერენტულობის სიგრძე ზეგამტარში, მაგნიტური დომენების ზომები და ა.შ.). ყველაფერი ეს, კერძოდ, ნახევარგამტარულ მასალებს იდეალურ ელემენტებად ხდის ენერგოდამზოგავი ლაზერული და სინათლის გამომსხივებელი სტრუქტურების შესაქმნელად. ინდივიდუალური ნანომასალების სიმტკიცე, ათეულჯერ აღემატება ყველაზე მტკიცე ფოლადის სიმტკიცეს, მაშინ როდესაც კუთრი მასა ძალიან მცირეა.

წინამდებარე სახელმძღვანელოში გადმოცემულია ნანომასალების მიღების, სტრუქტურის, თვისებების და გამოყენების ძირითადი მონაცემები.

პირველ თავში ჩამოყალიბებულია ძირითადი ცნებები ნანომასალების შესახებ, მათი სტრუქტურის თავისებურებების შესახებ, ზომითი მოვლენების შესახებ, მათი ფორმირებისა და ფიზიკო-ქიმიური თვისებების შესახებ.

მეორე და მესამე თავი მიძღვნილია ნანოფოროვანი და ამორფული მასალების სტრუქტურებისა და თვისებებისადმი.

მეოთხე თავში განხილულია ფულერენებისა და ნანომასალების თვისებები.

პოლიმერების ფუძეზე შექმნილ ნანოკომპოზიტებს დათმობილი აქვს მეხუთე თავი.

მექვესე თავში მოცემულია ნანომასალების მიღების ტექნოლოგიური საფუძვლები.

ნანომასალების ფიზიკური თვისებების შესწავლას დათმობილი აქვს მეშვიდე თავი.

მერვე თავის თემაა გამოლექვის ფიზიკური მეთოდით მიღებული ნანოკრისტალური ფირების და ნანოკომპოზიტური დანაფარების კვლევის ფიზიკური მეთოდები.

მეცხრე თავი მთლიანად დათმობილი აქვს ნანოკრისტალური მასალის გამოყენებას ტექნიკაში.

## თავი 1

### ნანოკრისტალური მასალების სტრუქტურული მდგომარეობის თავისებურებები

#### 1.1. ძირითადი მონაცემები ნანოზომის სტრუქტურების შესახებ

უკანასკნელ ხანებში მნიშვნელოვნად გაიზარდა ინტერესი ნანოკრისტალური სტრუქტურის მქონე მასალების მიმართ, ვინაიდან აღმოჩნდა, რომ კრისტალიტების (ან ნებისმიერი სხვა სტრუქტურული წარმონაქმნის) ზომების შემცირება, რაღაც ნიშნულზე ქვემოთ, იწვევს ამ მასალების ფიზიკო-ქიმიური თვისებების ცვლილებას. ამ მასალების კვლევების გააქტიურება გამოიწვია, ერთის მხრივ, მიკროელექტრონული მოწყობილობების მინიატურიზაციის ტენდენციებმა, ხოლო მეორეს მხრივ – გასული საუკუნის 80-იან წლებში მათი კლასიფიკაციის შემუშავებამ (ცხრილი 1.1).

კრისტალიტების ფორმის მიხედვით ნანომასალები იყოფა სამ ნაწილად: ფირფიტოვანი (ფენოვანი), სვეტოვანი (ბოჭკოვანი) და ტოლდერმა. ამასთან ფენის სისქე, ბოჭკოს დიამეტრი და მარცვლის ზომა არ აღემატება 100 ნმ-ს. კრისტალიტების და მათი საზღვრების ქიმიური შემადგენლობის მიხედვით არჩევენ ნანომასალების ოთხ ჯგუფს: პირველ ჯგუფში შედიან ის მასალები, რომელთა კრისტალიტებისა და მათი საზღვრების ქიმიური შემადგენლობა ერთნაირია და მათ ერთფაზა ეწოდება, ასეთ მასალებს მიეკუთვნებიან ტოლდერმა ნანოკრისტალური სტრუქტურის მქონე სუფთა ლითონები და ფენოვანი კრისტალური პოლიმერები. მეორე ჯგუფში შედიან მასალები, რომელთა კრისტალიტების შემადგენლობა განსხვავებულია, მაგრამ საზღვრები თავიანთი ქიმიური შემადგენლობით იდენტურია. მესამე ჯგუფის მასალების, როგორც კრისტალიტების, ასევე მათი საზღვრების ქიმიური შემადგენლობა განსხვავებულია. მეოთხე ჯგუფს წარმოადგენენ მასალები, რომელთა ნანოზომის სტრუქტურები (ნაწილაკები, ბოჭკოები, ფენები) განაწილებულია სხვა ქიმიური შემადგენლობის მატრიცაში.

ცხრილი 1.1. ნანოკონსოლიდირებული მასალების კლასიფიკაცია

ქიმიური შემადგენლობა	შემაგენლობა და განაწილება			
	ერთფაზა	მრავალფაზა		
		სტატისტიკური		მატრიცული
		იდენტური საზღვრები	არაიდენტური საზღვრები	
ფორმა				
ფორფიტისებრი				
სვეტოვანი				
თანაბარდერმა				

ნანომასალების და ნანონაწილაკების თვისებების ყველაზე მნიშვნელოვან ცვლილებას ადგილი აქვს კრისტალიტების ზომის 10 – 100 ნმ დიაპაზონში. ნანონაწილაკების თხელ ზედაპირულ ფენაში (მის სისქედ მიღებულია ~ 1 ნმ) მყოფი ატომების წილი, მიკრონაწილაკებთან შედარებით, გაცილებით მეტია. მართლაც, ზედაპირულ ფენაში მყოფი ატომების წილი პროპორციულია ზედაპირის ფართის  $S$  ფარდობისა მის მოცულობასთან  $V$ . თუ  $D$ -ით აღვნიშნავთ ნაწილაკის (კრისტალიტის) მახასიათებელ ზომას, მაშინ

$$\frac{S}{V} \sim \frac{D^2}{D^3} \sim \frac{1}{D} \quad (1.1)$$

ცხადია, ზედაპირზე მყოფი ატომების ყველა კავშირი, განსხვავებით მოცულობაში მყოფი ატომებისაგან, დაკავებული არ არის მეზობელ ატომებთან კავშირებით და ამიტომ

ზედაპირული ფენის კრისტალური მესერი ძლიერ დამახინჯებულია, რაც არცთუ იშვიათად ცვლის მესრის ტიპს.

ნანონაწილაკების თვისებების ცვლილების მიზეზს წარმოადგენს გაყოფის საზღვრის წილის ზრდა მარცვლის ან კრისტალიტის ზომების შემცირებასთან ერთად. ამასთან შეიძლება გამოიყოს შემადგენელი ნაწილაკების შემდეგი მოცულობითი წილი: გაყოფის საზღვარი, მარცვლების საზღვარი და სამმაგი პირაპირი.

გაყოფის საზღვრების მოცულობითი წილი შეიძლება შეფასდეს ფორმულით

$$\Delta V_{გს} = 1 - \left(\frac{D-S}{S}\right)^3 \quad (1.2)$$

სადაც  $S$  წარმოადგენს გაყოფის საზღვრის სისქეს ( $\sim 1$  ნმ),  $D$  – მარცვლის ან კრისტალიტის მახასიათებელ ზომას. მარცვლის საზღვრების მოცულობითი წილი იანგარიშება ფორმულით

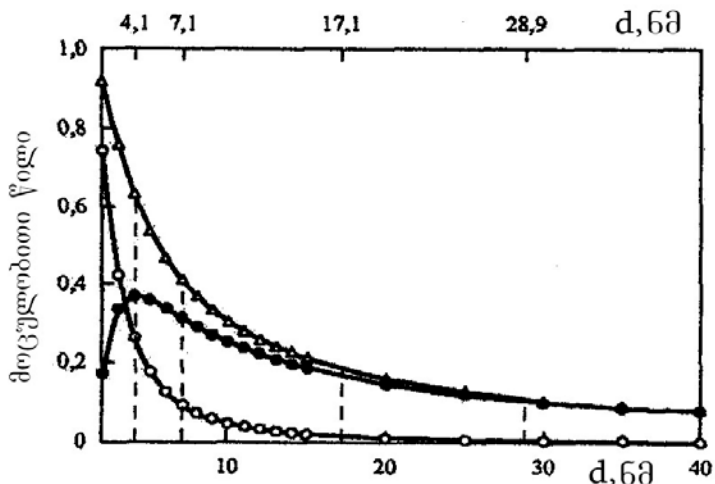
$$\Delta V_{მს} = \frac{[3S(D-S)]^2}{D^2} \quad (1.3)$$

სამმაგი პირაპირის მოცულობითი წილი კი წარმოადგენს სხვაობას

$$\Delta V_{მშ} = \Delta V_{გს} - \Delta V_{მს} \quad (1.4)$$

ნახ. 1.1-ზე მოცემულია მითითებული ფორმულებით გათვლილი შესაბამისი მოცულობითი წილების დამოკიდებულებები მარცვლის ზომებზე. ნახაზიდან კარგად ჩანს, რომ მარცვლის ზომის შემცირებით 1 მკმ-დან 2 ნმ-მდე მარცვალთშორის კომპონენტების (დაყოფის საზღვარი) მოცულობითი წილი იზრდება 0.3 %-დან 0.5 %-მდე. მარცვალთშორის და მარცვალთშიგა კომპონენტების მოცულობითი წილი ერთნაირ მნიშვნელობას – 50 % აღწევს მარცვლის ზომის 5 ნმ მნიშვნელობის დროს. 10 ნმ-ზე ქვემოთ შემცირებისას მნიშვნელოვნად იზრდება სამმაგი პირაპირის მოცულობითი წილი. ამ ფაქტს უკავშირდება სისაღის მნიშვნელოვანი შემცირება მარცვლის ზომის მითითებული მნიშვნელობების დროს.

სპეციალური კვლევებით ნაჩვენებია, რომ მარცვლების საზღვრები იმყოფებიან არაწონასწორულ მდგომარეობაში, რაც გამოწვეულია მაღალი სიმკვრივის მარცვლის საზღვრებში

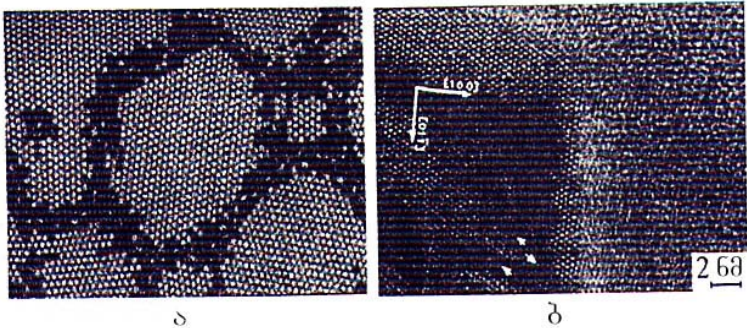


ნახ. 1.1. დაყოფის საზღვრის, მარცვლის საზღვრის და სამმაგი პირაპირის მოცულობითი წილების დამოკიდებულება მარცვლის ზომებზე

არსებული დეფექტებით (ნახ. 1.2). ეს არაწონასწორობა ხასიათდება მარცვლის საზღვრების ჭარბი ენერგიით და შორსმოქმედი დრეკადი ძაბვებით. მარცვლების საზღვრები ხასიათდებიან კრისტალურად მოწესრიგებული აგებულებით, ხოლო დრეკადი ველების წყაროებს წარმოადგენენ მარცვლების საზღვრებთან მყოფი დისლოკაციები და და მათი კომპლექსები. მარცვლების საზღვრების არაწონასწორობა იწვევს მაღალი დაძაბულობების წარმოქმნას, რაც თავის მხრივ განაპირობებს კრისტალური მესრის დამახინჯებას, ატომებს შორის მანძილის ცვლილებას და დიდი რაოდენობის ატომების წანაცვლებას წონასწორული მდგომარეობიდან, შორი წესრიგის დაკარგვამდე კი. ყოველივე ამის შედეგია მასალის მიკოსისხალის გაზრდა.

სრულებით ცხადია, რომ თერმული ზემოქმედებისას და ასევე ძალურ ველებში გარდაუვალია რელაქსაციური

პროცესები, რაც გავლენას ახდენს ფიზიკო-ქიმიურ, ფიზიკო-მექანიკურ და სხვა თვისებებზე. ყველაფერი ეს საბოლოო ჯამში მოქმედებს ნანომასალების საექსპლოატაციო რესურსზე და იწვევს მათი შესწავლის აქტუალობას. სხვადასხვა ნანომასალებში შეიძლება ადგილი ჰქონდეს ამა თუ იმ



ნახ. 12. ნანოკრისტალური მასალის სტრუქტურა:  
 ა - ნანოსტრუქტურული მასალის მოდელი (შავად აღნიშნულია მარცვლის ის საზღვრები, რომლებთანაც წანაცვლება აღემატება ატომებს შორის მანძილის 10 %),  
 ბ - ნანოსტრუქტურული სპილენძის მარცვლის საზღვრები (გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპია),  
 ნიშნულებით ნაჩვენებია შეტანილი მარცვლების საზღვრების შესაბამისი დისლოკაციები

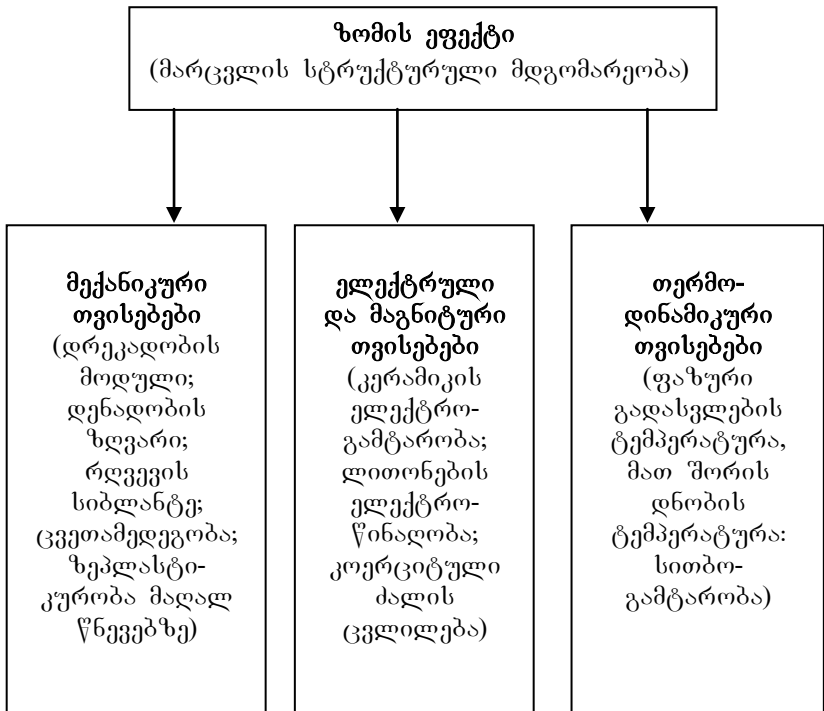
ეფექტის გამოვლენის განსხვავებულ სტრუქტურულ თავისებურებებს, რომლებიც დაკავშირებულია შემადგენელი სტრუქტურების მცირე ზომებთან. მოკლედ შევეხოთ სტრუქტურული ელემენტების გავლენას ნანოკრისტალური სისტემების ფიზიკურ თვისებებზე.

ასეთი გავლენის ზოგადი დახასიათება მოყვანილია ნახ. 13-ზე. როგორც ნახაზიდან ჩანს, ზომების რაღაც კრიტიკული მნიშვნელობების მიღწევისას ფიზიკური მახასიათებლების უმრავლესობის ქცევა ექსტრემალურია.

ასევე უნდა შევნიშნოთ, რომ ნანომასალების ფიზიკური თვისებები დამოკიდებულია არა მარტო მათი სტრუქტურული ელემენტების ზომებზე არამედ, იმაზეც თუ რა სახის ზღვრო პირობებში იმყოფება მოცემული ელემენტი. განსაკუთრებით



დიდ როლს თამაშობენ საზღვრის სტრუქტურა და მეზობელი მარცვლებით გამოწვეული შინაგანი დაძაბულობები. მაგალითად, მყარი სხეულის სითბური მახასიათებლები – დეზაის ტემპერატურა, სითბური გაფართოების მოცულობითი კოეფიციენტი და სხვა ერთმანეთს არ ემთხვევა ნანონაწილაკებისა და ნანომასალებისათვის, თუმცა ორივე შემთხვევაში ისინი არსებითად განსხვავდებიან ამ მახასიათებლებისაგან მასიურ მასალებში.



ნახ. 13. მარცვლის სტრუქტურული მდგომარეობის გავლენა ნანომასალების ფიზიკო-ქიმიურ თვისებებზე

პრაქტიკული გამოყენების აზრით, განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს კვანტური ეფექტებით განპირობებული

ნანოსტრუქტურების თვისებები. კვანტური ზომითი ეფექტები მასალის ელექტრონულ თვისებებზე გავლენას იწვევენ მაშინ, როდესაც თავისუფალი მუხტის მატარებლების ლოკალიზაციის უბნის ზომა თანაზომადი ხდება დე-ბროილის ტალღის სიგრძის

$$\lambda_{\varphi} = \hbar\sqrt{2mE} \quad (1.5)$$

სადაც  $m$  ელექტრონის ეფექტური მასაა,  $E$  – მუხტის მატარებლის ენერჯია,  $\hbar$  – პლანკის მუდმივა.

ცნობილია, რომ ლითონებში, რომლებშიც ელექტრონების ეფექტური მასა ახლოსაა თავისუფალი ელექტრონების მასასთან  $m_0$ , ხოლო ფერმის ენერჯია შეადგენს რამდენიმე ელექტრონვოლტს,  $\lambda_{\varphi} = 0.1 - 10$  მკმ. ამ შემთხვევაში ნანოლითონის ელექტრონულ თვისებებზე მარცვლის ზომების გავლენა შესამჩნევი ხდება მხოლოდ სტრუქტურული ელემენტების ძალიან მცირე ზომებისთვის, ისიც ძალიან თხელ ფირებში. ასეთი ნანოზომითი სტრუქტურებისთვის დამახასიათებელია ელექტრონული მდგომარეობების სიმკვრივის  $N(E)$  კვადრატული დამოკიდებულება ენერჯიაზე.

ნანოსტრუქტურებში ელექტრონების თავისუფალი მოძრაობა შეზღუდულია ერთი, ორი ან სამი მიმართულებით, რაც გამოდინარეობს შრედიנגერის განტოლების ამოხსნიდან შესაბამისი სასაზღვრო პირობების გათვალისწინებით, რასაც თან სდევს ელექტრონული სიმკვრივის ცვლილება. ასე მაგალითად ელექტრონს, რომელიც მოთავსებულია რაღაც შემოსაზღვრულ მოცულობაში, შეუძლია დაიკაოს მხოლოდ გარკვეული დისკრეტული ენერგეტიკული დონეები და ჰქონდეს მინიმალური ენერჯია:

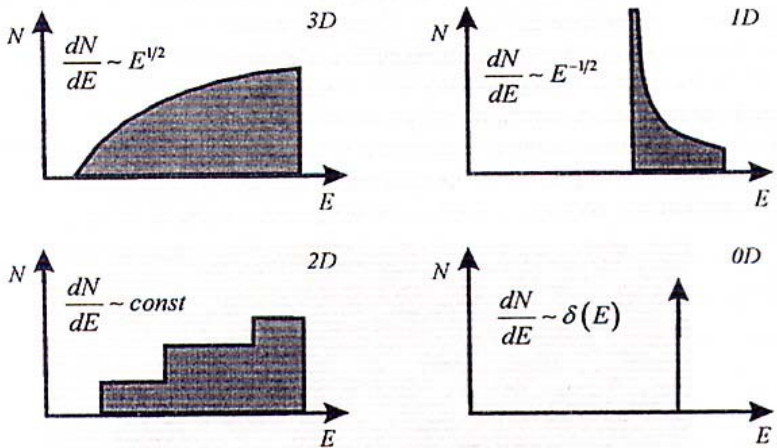
$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} \quad (1.6)$$

სადაც  $\hbar$  პლანკის დაყვანილი მუდმივაა ( $\hbar = h/2\pi$ ),  $m$  ელექტრონის ეფექტური მასაა, რომელიც მყარ სხეულებში, ჩვეულებრივ, ელექტრონის უძრაობის  $m_0$  მასაზე ნაკლებია.

ეს ენერჯია ყოველთვის ნულზე მეტია. სწორედ ეს არანულოვანი მინიმალური ენერჯია განასხვავებს კვანტურ-მექანიკურ სისტემას კლასიკური სისტემისაგან, რომლისთვისაც პოტენციალური ორმოს ფსკერზე მყოფი ნაწილაკის ენერჯია იგივეურად ნულის ტოლია.

ელექტრონების ენერჯიის მინიმალური მნიშვნელობა და ნანოსტრუქტურებში მათი დაშვებული ენერგეტიკული მდგომარეობების დისკრეტულობა წარმოადგენს მათში კვანტური შეზღუდვის ეფექტს. ის დამახასიათებელია, როგორც ელექტრონების, ასევე ხვრელებისთვისაც.

მყარ სხეულებში კვანტური შეზღუდვა შეიძლება რეალიზებულ იქნას სამი სივრცული მიმართულებით. ამ შეზღუდვათა რაოდენობის მიხედვით ელემენტარული ნანოსტრუქტურები შეიძლება დაიყოს შემდეგ ნაწილად: კვანტური ფირები, კვანტური მავთულები და კვანტური წერტილები (ნახ. 14).

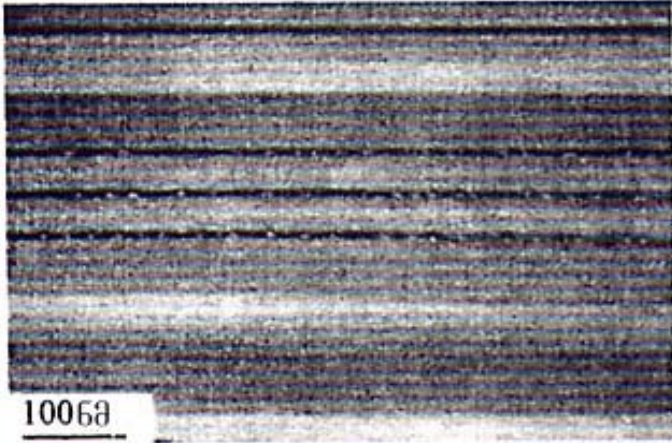


ნახ. 14. სხვადასხვა განზომილების მქონე სტრუქტურებში მუხტის მატარებლების მდგომარეობათა სიმკვრივე  $N(E)$

კვანტური ფირები – ესაა ორგანზომილებიანი (2D) სტრუქტურები, რომლებშიც კვანტური შეზღუდვა მხოლოდ ერთი მიმართულებით მოქმედებს და ესაა ფირის სისქე ( $z$  მიმართულება). მუხტის მატარებლები თავისუფლად მოძრაობენ  $xy$  სიბრტყეში. ელექტრონული მდგომარეობის სიმკვრივეს კვანტურ ფირებში გააჩნია საფეხურებრივი ხასიათი, რომელიც ცვლის ტიპურ პარაბოლურ ხასიათს თავისუფალი ელექტრონებისათვის სამგანზომილებიან (3D) სტრუქტურებში. ელექტრონებს კვანტურ ფირებში, როგორც წესი,

ორგანოზომილების ელექტრონულ გაზს უწოდებენ. ნახ. 1.5-ზე მოყვანილია კვანტური წერტილების სურათი *InAs*-ის ფირებში. სურათი მიღებულია გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპის გამოყენებით.

კვანტური მავთულები წარმოადგენენ ერთგანზომილებიან (1D) სტრუქტურებს, რომლებშიც კვანტური შეზღუდვა

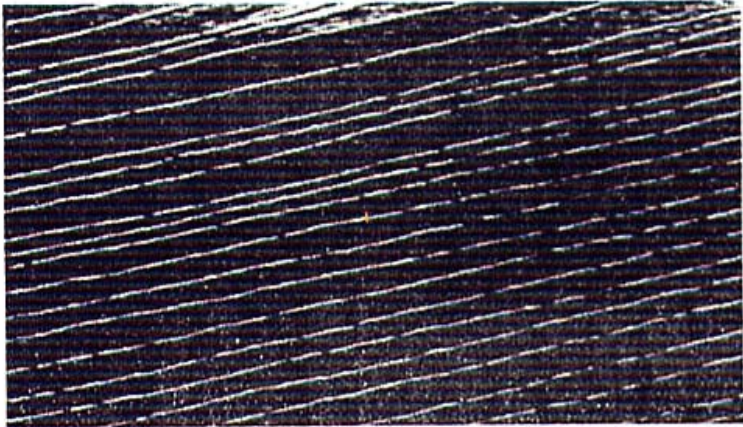


ნახ. 1.5. კვანტური წერტილების გამოსახულება *InAs*-ის ფენებში, რომლებიც განთავსებულია *GaAs*-ის ფენებს შორის. სურათი მიღებულია გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპის გამოყენებით

მოქმედებს ორი მიმართულებით, ამასთან მუხტის მატარებლები მოძრაობენ მხოლოდ ერთი მიმართულებით – მავთულის ღერძის გასწვრივ. შესაბამისად არსებობს მხოლოდ ერთი მიმართულების კინეტიკური მდგენელი. ამ შემთხვევაში ყოველი დისკრეტული წყვილისა და კვანტური შეზღუდვის მიმართულებებისთვის ელექტრონული მდგომარეობის სიმკვრივის ენერჯისგან დამოკიდებულების ფორმულას აქვს შემდეგი სახე  $\sim E^{-1/2}$ . საილუსტრაციოდ ნახ. 1.6-ზე მოყვანილია მოლიბდენის ფუძეშრეზე ორთქლის ფაზიდან დალექვის მეთოდით დაფენილი სპილენძის ნანომავთულის სურათი.

კვანტური წერტილები წარმოადგენენ ნულოვანი ზომის (0D) სტრუქტურებს, რომლებშიც მუხტის მატარებლების

მოძრაობა შემოსაზღვრულია სამივე მიმართულებით. ამ შემთხვევაში ენერგეტიკული მდგომარეობა დაკვანტულია სამივე მიმართულებით, ხოლო მდგომარეობის სიმკვრივე წარმოადგენს მახვილი პიკების სერიას ისე, როგორც ამას ადგილი აქვს იზოლირებულ ატომში. ასეთი მსგავსების გამო



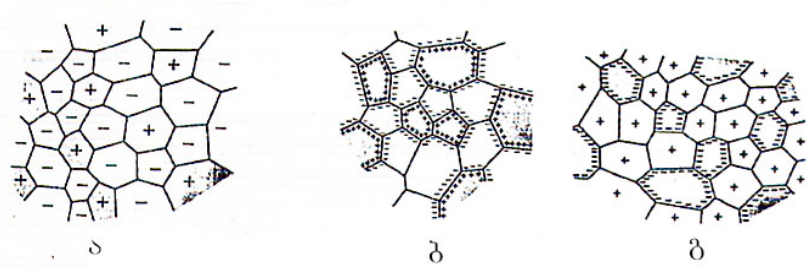
ნახ. 1.6. მოლიბდენის საფეხურებრივი ფორმის ფუძეშრეხე ორთქლის ფაზიდან დალექვის მეთოდით მიღებული სპილენძის 3 ნმ დიამეტრის ნანომავთულის გამოსახულება

ზოგჯერ კვანტურ წერტილებს ხელოვნურ ატომებსაც უწოდებენ.

ნანომასალების გამოყენების პერსპექტივა მნიშვნელოვნადაა დაკავშირებული ნანოელექტრონიკის განვითარებასთან. ნანოელექტრონული მოწყობილობების ფუნქციონირებას საფუძვლად უდევს კვანტური ეფექტები, რომლებიც განაპირობებენ მუხტის მოძრავი გადაძვანების (ელექტრონები და ხვრელები) ქცევას ნანოსტრუქტურებში.

ნახ. 1.7-ზე ნაჩვენებია სხვადასხვა დამუხტული კრისტალიტებისგან შემდგარი ნანოკომპოზიტების სტრუქტურის სქემა. გარეშე ელექტრული ველის მოდება ცვლის, როგორც გაყოფის საზღვრების ზედაპირულ მუხტს, ასევე ელექტრონულ აგებულებას.

ასე მაგალითად, 10 ნმ სისქის პლატინის ნანოკრისტალებზე გარეშე ელექტრული ველის მოღება იწვევს ჭარბი მუხტის (ელექტრონის მუხტის 0.3-ის ტოლი მუხტი საშუალოდ თითოეულ ატომზე) გაჩენას.



ნახ. 17. სხვადასხვა მუხტის მქონე ფაზების შემცველი ნანოკომპოზიტების სტრუქტურის სქემა: ა - ხერეღური (+) და ელექტრონული ნახევარგამტარები (-), ბ - ფერმის სხვადასხვა ენერჯიის მქონე ლითონური ფაზები, გ - ლითონები (-) და ნახევარგამტარები (+)

## 12. მექანიკური თვისებები

ნანოკრისტალური სტრუქტურის ფორმირება იწვევს მასალის თვისებების მკვეთრ ცვლილებას მასიურ ანალოგთან შედარებით, კერძოდ, მნიშვნელოვნად ზრდის მექანიკურ მახასიათებლებს და, მათ შორის, სისაღეს. როგორც ცნობილია სისაღე ახასიათებს მასალის წინააღმდეგობას პლასტიკური დეფორმაციისადმი მასში მყარი სხეულის, მაგალითად, ალმასის ჩაწნევისას. ცნობილია, რომ სისაღესა და დენადობის ზღვარს ( $\sigma_d$ ) შორის არსებობს პროპორციული დამოკიდებულება.

ისტორიულად პირველად გაანალიზებულ იქნა სწორედ დენადობის ზღვარის დამოკიდებულება მასალის ზომებზე, რომლის შედეგად დადგენილ იქნა კანონი, რომელსაც პოლპეტჩის კანონი ეწოდება:

$$\sigma_d = \sigma_0 + k_d D^n \quad (1.7)$$

სადაც  $\sigma_0$  შიგა დაძაბულობაა, ის ხელს უშლის დისლოკაციის მოძრაობას,  $k_{\phi}$  – კოეფიციენტი, რომელიც დაკავშირებულია მარცვლის საზღვრის განჭოლვასთან დისლოკაციის მიერ,  $D$  მარცვლის ზომაა, ხოლო  $n$  სიდიდეა, რომელიც იცვლება  $1/2$ -დან (ჰოლ-პეტჩის კლასიკური კანონი) მნიშვნელობამდე, რომელიც ძვეს  $1/4 - 1$  ინტერვალში. მიღებულია, რომ  $n$ -ის ყოველ მნიშვნელობას შეესაბამება მარცვლის საზღვრებთან დისლოკაციის ურთიერთქმედების შესაბამისი მექანიზმი. მარცვლის ზომების  $10^{-6}$  მ-ზე მეტი მნიშვნელობებისთვის ლითონებისა და შენადნობებისთვის, საკმაოდ კარგად სრულდება ჰოლ-პეტჩის კანონი  $n = 1/4$ -ის ტოლი მაჩვენებლით.

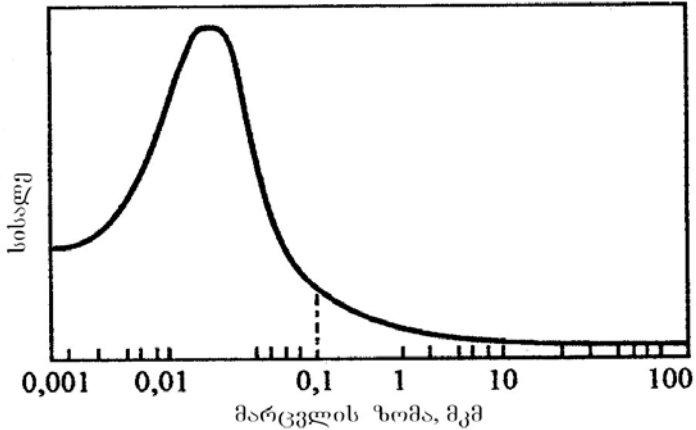
მასალის სისალის, მისი ნანოსტრუქტურულ მდგომარეობაში გადაყვანის ხარჯზე, გაზრდის იდეის განხორციელება არც ისე იოლი აღმოჩნდა. მრავალრიცხოვანმა კვლევებმა აჩვენეს, რომ მასალის სისალის დამოკიდებულება მარცვლის ზომებზე ანომალურ ხასიათს ატარებს. კერძოდ, შემჩნეულ იქნა სისალის შემცირება მარცვლის ზომის შემცირებასთან ერთად.

ნახ. 1.8-ზე მოყვანილია მასალის სისალის (დენადობის ზღვარი) დამოკიდებულება მარცვლის ზომაზე მისი კრიტიკულ მნიშვნელობამდე (დაახლოებით 10 ნმ-მდე) შემცირებისას.

მარცვლის ზომის 7 ნმ-მდე და უფრო დაბლა შემცირებისას, სისალის ზრდის ნაცვლად დაიმზირება ჰოლ-პეტჩის კანონის შებრუნებული ეფექტი – სისალის შემცირება მარცვლს ზომის შემცირებასთან ერთად.

სისალის მარცვლის ზომისაგან დამოკიდებულება საკმაოდ რთული ხასიათისაა. მის დასადგენად აუცილებელია ნანოსტრუქტურული მასალების დეფორმაციის სპეციფიკის გათვალისწინება, კერძოდ, მარცვლების ურთიერთ შეღწევა-გასრიალება (ამ მოვლენას ზოგჯერ სისალის შემცირების როტაციულ მოვლენას უწოდებენ), რომელსაც არადისლოკაციური ხასიათი აქვს.

როგორც მაღალი გარჩევის უნარის მქონე ელექტრონული მიკროსკოპის მეშვეობით იქნა დადგენილი, დისლოკაციური წყაროს ამუშავებისთვის მარცვლის კრიტიკული ზომა შეადგენს 10 ნმ-ს.



ნახ. 1.8. სისაღის (დენადობის ზღვარი)  
ცვლილების სქემა მარცვლის ზომის შემცირებისას

კრისტალიტებში, რომელთა ზომაც ნაკლებია 10 ნმ-ზე, დისლოკაციები არ არსებობენ და მარცვლის სასაზღვრო ფაზების სტრუქტურა ამორფულთან ძალიან ახლოსაა.

ცხრილში 1.2 მოყვანილია ნიკელის მექანიკური თვისებების დამოკიდებულება მარცვლის ზომებისაგან.

ნანოკრისტალური მასალის სისაღე გაჭიმვისას 1.5 – 2-ჯერ მეტია, ვიდრე ამავე მასალის მსხვილმარცვლოვანი ანალოგის სისაღე. ამასთან შემჩნეულ იქნა სისაღის შემცირება მარცვლის ზომის კრიტიკულამდე შემცირებისას, რაც ალბათ გამოწვეულია მარცვლის საზღვრების სამმაგი პირაპირის წილის გაზრდით.

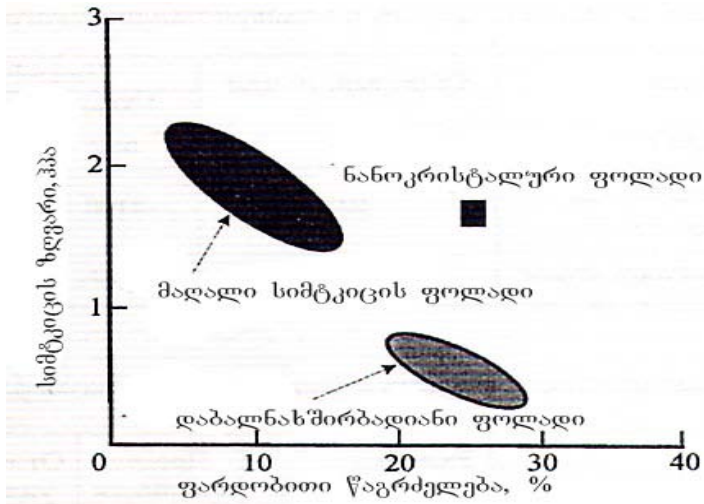
დიდი მარცვლებისთვის სისაღისა და სიმტკიცის ზრდა, მარცვლის ზომის შემცირების მიხედვით, გამოწვეულია მარცვლის დამატებითი საზღვრების გაზრდით, რომლებიც წინააღმდეგობას უწევენ დისლოკაციების მოძრაობას.

ნანოზომითი ნაწილაკების მცირე ზომის შემთხვევაში სისაღის ზრდა გამოწვეულია არსებული დისლოკაციების დაბალი სიმკრივეით და ახალი დისლოკაციების წარმოქმნის სიძნელით. ნახ. 1.9-ზე ნაჩვენებია ფოლადების სისაღისა და პლასტიკურობის ურთიერთდამოკიდებულება.



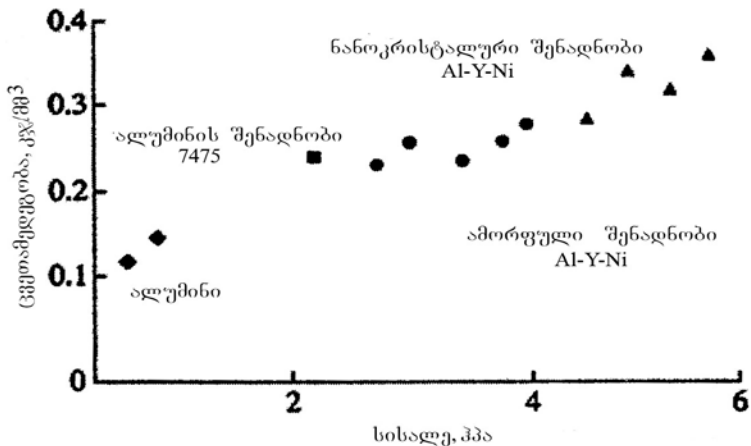
ცხრილი 1.2. ჩვეულებრივი და ნანოკრისტალური ზომის ნიკელის მექანიკური თვისებები

თვისებები	ჩვეულებრივი Ni, 10 მკმ	ნანო- Ni	
		100 ნმ	10 ნმ
სისაღე, მპა (25 °C)	103	690	> 900
ზღვრული სისაღე გაჭიმვისას, მპა (25 °C)	403	1100	> 2000
სიმტკიცე ვიკერსის მიხედვით, კგ/მმ <sup>2</sup>	140	300	650



ნახ. 19. სხვადასხვა მასალის მექანიკური თვისებების ცვლილების ბლოკ-სქემა

12X18H10T მარკის ნანოკრისტალურ ფოლადს გააჩნია სისაღისა და პლასტიკურობის საკმაოდ კარგი თანაფარდობა. ცალკეულ შემთხვევებში ნანოკრისტალური მასალის დაბალი პლასტიკურობა, ალბათ, გამოწვეულია დისლოკაციების განენის, გამრავლების და მოძრაობის სირთულით, ასევე მიკრობზარების, ფორების და ჩანართების არსებობით. ნანოკრისტალური სტრუქტურის მქონე ალუმინის შენადნების ცვეთამედეგობა გაცილებით მაღალია ვიდრე მსხვილმარცვლოვანი სტრუქტურების (ნახ. 1.10).



ნახ. 1.10. ალუმინის შენადნობების ცვეთამედეგობა

ისეთი მყიფე მასალები, როგორცაა ინტერმეტალიდები, პლასტიკურები ხდებიან მარცვლების ზომის შემცირებისას რაღაც კრიტიკულ ზომამდე, რაც აიხნება მათში მიკრობზარების ჩასახვისა და გავრცელების სპეციფიკური მექანიზმების არსებობით. ამრიგად, მასალების სტრუქტურები ნანოზომების მიღწევისას ავლენენ თვისებების ახალ დონეს: მაღალი სისაღე, სიმტკიცე, ცვეთამედეგობა მაღალ პლასტიკურობასთან ერთად.

### 1.3. თერმოდინამიკური თვისებები

ნანოზომის მასალებში თერმოდინამიკური თვისებებისა და ფაზური წონასწორობის თავისებურებების შესახებ არსებული მონაცემების ცალსახა ინტერპრეტაცია ვერ ხერხდება. 10 ნმ-ზე დიდი ზომის ნაწილაკებისათვის ზედაპირული ენერგიის ტრადიციული გაგება მისაღებია, მაგრამ 1 – 10 ნმ ზომის ნაწილაკებისთვის თერმოდინამიკური თვისებების ცვლილების ახსნა მოითხოვს დაზუსტებას, ხოლო 1 ნმ-ზე ნაკლები ზომის ნაწილაკებისათვის – ცალკე მიდგომას, ვინაიდან ნაწილაკი იძენს ზედაპირული ფენის თვისებებს. პირველ მიახლოებაში ეს მოსაზრებები სამართლიანია კონსოლიდირებული ნანომასალებისათვის. ატომებს შორის მანძილის შემცირებამ შესაძლებელია მიაღწიოს კრიტიკულ ზღვარს როდესაც ადგილი აქვს კრისტალური მესრის გარდაქმნასთან დაკავშირებულ ფაზურ გარდაქმნას. ცხრილში 1.3 ნაჩვენებია ზომის ეფექტებით გამოწვეული ფაზური გარდაქმნების მონაცემები ოქსიდური სისტემებისათვის. აქ გამოყენებულია შემდეგი აღნიშვნები: მ – მონოკლინური, ტ – ტეტრაგონალური, კ – კუბური, ო – ორთორომბული.

ცხრილი 1.3. ნაწილაკების ზომების გავლენა ფაზურ გადასვლებზე ოქსიდურ სისტემებში

ნივთიერება	ფაზური გადასვლა	სტრუქტურული მდგომარეობა	კრიტიკული ზომა, ნმ
$ZrO_2$	მ – ტ	ფხვნილი	30
	ტ – კ	ფხვნილი	20
$BaTiO_3$	ტ – კ	ფხვნილი	100 – 120
	ტ – კ	კერამიკა	40 – 50
$PbTiO_3$	ტ – კ	ფხვნილი	90 – 100
	ტ – კ	კერამიკა	8 – 12
$Y_2O_3(R_2O_3)$	ო – კ	ფხვნილი	8 – 10

ჩატარებულმა გათვლებმა აჩვენეს, რომ ნაწილაკების ზომების შემცირებამ უნდა გამოიწვიოს ევტექტიკის ტემპერატურის შემცირება. ცხრილში 14 მოყვანილია ევტექტიკის ტემპერატურის დამოკიდებულების მონაცემები  $TiC - TiB_2$  და  $TiN - TiB$  სისტემებში ერთ-ერთი კომპონენტის დისპერსიულობისაგან.  $TiC - TiB_2$  სისტემის მსხვილმარცვლოვანი ნიმუშებისათვის ევტექტიკის ტემპერატურა ტოლია 2790 K-ის, ხოლო  $TiN - TiB$  სისტემისათვის – 2870 K-ის.

ცხრილი 14. ევტექტიკის ტემპერატურის ცვლილება ფსევდობინარულ სისტემებში  $TiC(TiN) - TiB_2$  და  $TiB_2 - TiC(TiN)$

კრისტალის ზომა, ნმ	$TiC(TiN) - TiB_2$ (დისპერსულობა)	$TiB_2 - TiC(TiN)$ (დისპერსულობა)
200	45	25
100	90	70
20	450	350
10	900	700

მასალის ერთ-ერთი მახასიათებელი სიდიდეა სითბოგამტარობა, რომელიც ძალიან მგრძობიარეა მასალის სტრუქტურის და ზომითი ფაქტორების მიმართ. ცნობილია, რომ სითბოგამტარობა ორი – ელექტრონული და მესრული მდგენელისგან შედგება. ლითონურ მასალებში დომინირებს ელექტრონული მდგენელი, ხოლო ნახევარგამტარებსა და დიელექტრიკებში – მესრული. ნანომასალების სტრუქტურული ელემენტების ზომების შემცირება მნიშვნელოვნად ამცირებს სითბოგამტარობას, რაც ძირითადად გამოწვეულია ელექტრონების გაბნევით მარცვალშორის საზღვრებზე. ასე მაგალითად, ნანოკრისტალური ვერცხლის სითბოგამტარობა, რომლის მარცვლის ზომები 20 – 47 ნმ-ის ტოლია, დაახლოებით 3.5 – 4-ჯერ ნაკლებია, ვიდრე მსხვილმარცვლოვანი ვერცხლის სითბოგამტარობა.

#### 14. ელექტრული თვისებები

ლითონური მეარი სხეულების ელექტროგამტარობა ძირითადად განისაზღვრება ელექტრონების გაბნევით ფონონებზე, სტრუქტურის დეფექტებზე და მინარევებზე. მრავალი ლითონური ნანომასალისათვის ( $Cu, Pd, Fe, Ni, Ni - P, Fe - Cu - Si - B, Ni - Al$ , გარდამავალი ლითონების ნიტრიდები და ბორიდები და სხვა) ექსპერიმენტალურად დადგენილია კუთრი წინაღობის ( $\rho$ ) მნიშვნელოვანი ზრდა სტრუქტურული ელემენტების ზომების ზრდასთან ერთად. პრაქტიკულად ყველა ლითონისმაგვარი ნანომასალისათვის დამახასიათებელია ნარჩენი კუთრი წინაღობის მაღალი მნიშვნელობა  $1 - 10 K$  ტემპერატურებზე და ელექტროწინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტის დაბალი სიდიდე. ელექტროწინაღობის მნიშვნელოვანი ცვლილება იწყება მაშინ, როდესაც სტრუქტურული ელემენტების ზომები ნაკლებია  $100$  ნმ-ზე. მიხედვითი შეფასებით ნაჩვენებია, რომ კუთრი ელექტროწინაღობა მარცვალშორის საზღვარზე ტოლია  $\rho_2 \sim 3 \cdot 10^{-12}$  ომი  $\cdot$  სმ და პრაქტიკულად მუდმივია – ერთნაირია ნანო- და მსხვილმარცვლოვანი მასალებისათვის. ამრიგად, ნანომასალის კუთრი ელექტროწინაღობა  $\rho_1$  შეიძლება გათვლილ იქნას ფორმულით:

$$\rho_1 = \rho_0 + \rho_2(S/V), \quad (1.8)$$

სადაც  $\rho_0$  მოცემული რაოდენობის მინარევებისა და დეფექტების შემცველი მონოკრისტალური მასალის კუთრი ელექტროწინაღობაა;  $\rho_2$  – მარცვალშორისი კუთრი ელექტროწინაღობა,  $S$  – მარცვალშორის საზღვრების ფართი;  $V$  – მასალის მოცულობა.

ელექტროწინაღობის განსაზღვრისთვის აუცილებელია ასევე მასალის ფორიანობის და სხვა ფაქტორების გათვალისწინებაც.

თხელი ფირების ელექტროწინაღობა დამოკიდებულია ელექტრონების გაბნევაზე გარე ზედაპირებზე, ტოპოგრაფიაზე, სტრუქტურის თავისებურებებზე. დიდ როლს თამაშობს ფირის სისქე და სტრუქტურული ელემენტების ზომები.

ნახევარგამტარებში ნაწილაკების ზომის შემცირება იწვევს აკრძალული ზონის სიგანის გაზრდას დიელექტრიკის დონემდე. მაგალითად,  $GaAs$ -ისთვის.

საინტერესოა ნანოკომპოზიტების ფუძეზე შექმნილი ჰიბრიდული მასალების თვისებები. მაგალითად, არაგამტარი მატრიცისთვის ლითონური ნანონაწილაკებით შეიმჩნევა კუთრი ელექტროწინააღობის მკვეთრი შემცირება გამტარი კომპონენტის გარკვეული პროცენტული შემცველობის დროს, რაც დამოკიდებულია ან ბარიერულ გადასვლაზე ან ტუნელირებაზე. თერმოელექტრული მასალებისთვის დამახასიათებელია ვარგისიანობის გაზრდა.

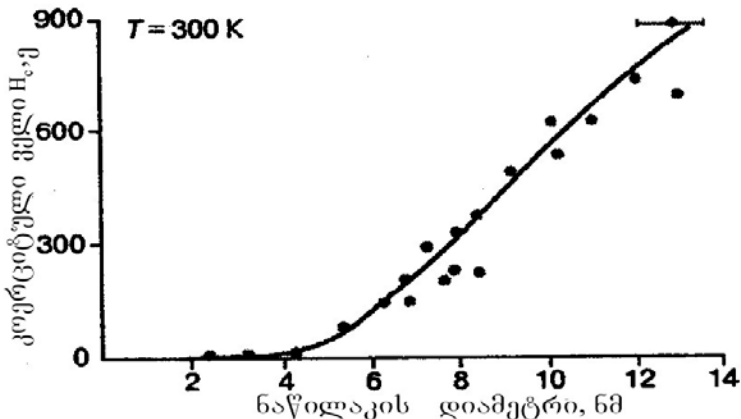
### 1.5. მაგნიტური თვისებები

მასალის მაგნიტური თვისებები ძალიან მგრძობიარეა სტრუქტურული ელემენტების ზომების მიმართ და ამჟამად ეს საკითხი ინტენსიურად შეისწავლება. განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა კარგად ნაცნობი ფერომაგნიტური მასალების – რკინის, ნიკელის და კობალტის მცირე ზომის ნაწილაკების მაგნიტური თვისებების შესწავლას. ისმის კითხვა რჩება თუ არა უცვლელი ისეთი სიდიდეები, როგორებიცაა კოერციტული ველი  $H_c$ , მაგნიტური ანიზოტროპია  $K$ , საწყისი მაგნიტური შეღწევადობა, კიურის ტემპერატურა  $T_c$  და სხვა პარამეტრები იმ შემთხვევაში, როდესაც ფერომაგნეტიკის ზომა მცირდება ძალიან მცირე,  $10^3 - 10^4$  ატომის ზომებამდე.

რკინის, ნიკელის და კობალტის მცირე ზომის ნაწილაკების ფერომაგნიტური თვისებების შესწავლამ აჩვენა, რომ სუპერპარამაგნიტურ მდგომარეობაში გადასვლა დამოკიდებულია ნაწილაკების ზომებსა და ტემპერატურაზე. რკინისა და ნიკელის 6.5 – 7.5 ნმ ზომის მარცვლების ფერომაგნეტიზმი იცვლება სუპერპარამაგნიტური მდგომარეობით  $T_b = 170$  K ტემპერატურაზე რკინისათვის და  $T_b = 200$  K ტემპერატურაზე ნიკელისთვის. შედარებისთვის რკინის მასიური ნიმუშისთვის კიურის ტემპერატურა  $T_b = 1090$  K. ნანონაწილაკების კოერციტული ძალა  $H_c$  დამოკიდებულია მარცვლის ზომებზე. ნახ. 1.11-დან ჩანს, რომ 4 ნმ ზომის კრისტალებისათვის  $H_b$  თითქმის ნულის ტოლია.

კოერციტული ველების ასეთი დაბალი მნიშვნელობა განპირობებულია სითბური ეფექტებით, რომლებსაც მაგნიტური წესრიგი გადაჰყავთ პარამაგნიტურ მდგომარეობაში.  $H_b$  მაქსიმალური მნიშვნელობა ნანოკრისტალური

ნაწილაკებისთვის დაიმზირება მაშინ, როდესაც ნაწილაკი ერთგანზომილებიანია. ექსპერიმენტული და თეორიული



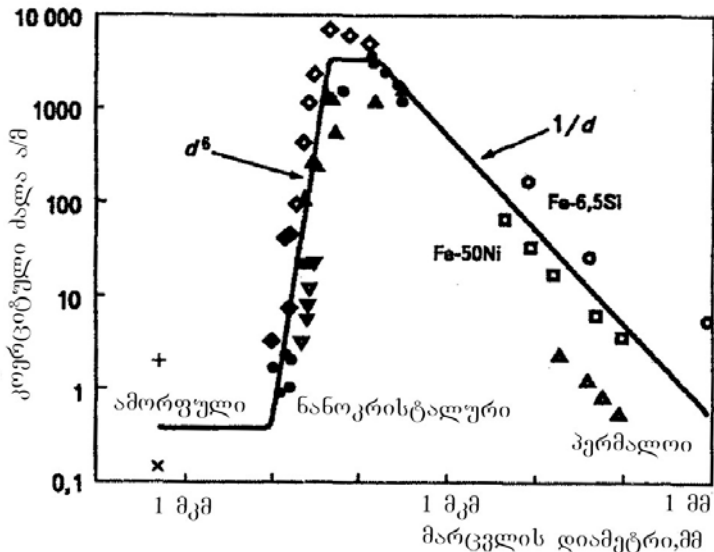
ნახ. 1.11. კოერციტული ველის დამოკიდებულება ნაწილაკის ზომაზე

მონაცემები თითქმის ემთხვევიან ერთმანეთს და რკინისთვის ოთახის ტემპერატურაზე  $H_c$  მაქსიმალურ მნიშვნელობას აღწევს მარცვლის ზომების 20 – 25 ნმ-ის ტოლი მნიშვნელობისთვის. აქედან გამომდინარეობს, რომ ნანოკრისტალური ფერომაგნეტიკები პერსპექტიული მასალებია მაღალი საინფორმაციო სიმკვრივის დამსხმებელი მოწყობილობების შესაქმნელად.

სამეცნიერო ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ნანოკრისტალური მასალები წარმოადგენენ ერთფაზა ან მრავალფაზა პოლიკრისტალებს, რომელთა მარცვლის ზომა 1-დან 20 ნმ-მდე იცვლება. ამ მასალებში მოცულობის თითქმის ნახევარი მოდის მარცვალშორის ან ფაზათაშორის საზღვარზე. მარცვალშორის ან ფაზათაშორის საზღვარზე მყოფი ატომების მდგომარეობა არსებითად განსხვავდება კრისტალში მყოფი ატომების სტრუქტურული მდგომარეობისგან.

მაგნიტური მასალების დამახასიათებელ ძირითად პარამეტრს, ანუ დამაგნიტების შესაძლებლობას წარმოადგენს კოერციტული ძალა. რაც ნაკლებია კოერციტული ძალა, მით

უფრო სუსტ მაგნიტურ ველს შეუძლია მასალა მიიყვანოს გაჯერებამდე. ნახ. 1.12-ზე ნაჩვენებია პოლიკრისტალურ მაგნიტურ მასალებში კოერციტული  $H_b$  ძალის დამოკიდებულება მარცვლის  $d$  ზომისგან. მარცვლის ზომის დაახლოებით 100 ნმ-მდე შემცირებისას, კოერციტული ძალა  $1/d$  სიდიდის პროპორციულად იზრდება, რის მიზეზსაც წარმოადგენს დეფექტების (მარცვალთშორის საზღვრის მოცულობითი წილის) სიმკვრივის ზრდა. ამასთან ერთად მასალის მაკროსკოპიული მაგნიტური ანიზოტროპია ემთხვევა ცალკეული კრისტალების ლოკალურ მაგნიტურ ანიზოტროპიას. თუ მარცვლის ზომა ნაკლებია რაღაც მასხასიათებელ, კერძოდ, მაგნიტური გაცვლითი კორელაციის სიგრძეზე, მარცვალთშორის ურთიერთქმედების გამო ადგილი აქვს მაკროსკოპიული მაგნიტური ანიზოტროპიის შესუსტებას. ამ დროს კოერციტული ძალა მცირდება მარცვლის ზომის შემცირებასთან ერთად  $d^6$ -ის პროპორციულად.



ნახ. 1.12. მაგნიტურ მასალებში კოერციტული  $H_b$  ძალის დამოკიდებულება მარცვლის ზომისგან  $d$



ნახ. 1.12-ზე სქემატურად ნაჩვენებია სხვადასხვა მასალის მაგნიტური შეღწევადობისა და კოერციტული ძალების საწყისი უბნები. როგორც ნახაზიდან ჩანს, ნანოკრისტალური მასალები მიეკუთვნებიან მაღალი მაგნიტური შეღწევადობის მასალებს და ეს დონე მაქსიმალურია 1 ა/მ-ის რიგის კოერციტული ძალის მქონე მასალებისთვის.

შევნიშნოთ, რომ ნანოკრისტალური შენადნების ფუძეს წარმოადგენს იაფი რკინა, მაშინ როდესაც მისი კონკურენტი ამორფული შენადნები და პერმალთი მზადდება ძვირადღირებული კობალტისა და ნიკელისაგან.

საერთო ფონზე ნანოკრისტალური შენადნობები წარმოადგენენ საუკეთესო კომბინაციას გაჯერების მაღალი მაგნიტური ინდუქციისა და საწყისი მაგნიტური შეღწევადობის მნიშვნელობებისათვის.

მაგნიტურად რბილი მასალების ძირითადი მნიშვნელოვანი მახასიათებელია კიურის ტემპერატურა, რომელიც განაპირობებს მასალის გამოყენების უბანს. მაგრამ ფერომაგნიტური მდგომარეობის ზოგადი თავისებურებების გამო შეუთავსებელია კიურის მაღალი ტემპერატურა და მაღალი მაგნიტური შეღწევადობა. მაგალითად, განვიხილოთ ნანოკრისტალური მაგნიტური შენადნობი  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ . ეს შენადნობი ორფაზაა. ფუძეს წარმოადგენს  $T_b = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  კიურის ტემპერატურის მქონე  $Fe_{80}Si_{20}$  შენადნობის ნანომარცვლები. ამ მარცვლებს შორის მაგნიტური ურთიერთქმედება ხორციელდება ფერომაგნიტური ამორფული ფაზის გავლით, რომელიც გამდიდრებულია ნიობიუმით და ბორით.

ამორფული მატრიცის კიურის ტემპერატურა  $T_b = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  და ის გაცილებით დაბალია ნანოკრისტალის შესაბამის პარამეტრზე. ყოველივე ამის გამო  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე მაღლა გახურებისას მარცვალს შორის ფენა კარგავს თავის ფერომაგნიტურ თვისებებს. მაგნიტური კავშირის დაკარგვა იწვევს მაგნიტური შეღწევადობის შემცირებას და კოერციტული ძალის გაზრდას, ხოლო მაგნიტური ჰისტერეზისის მართკუთხონების კოეფიციენტი უახლოვდება  $B_u/B_s \approx 0.83$ , რაც შეადგენს თეორიულად გათვლილ მნიშვნელობას შემთხვევით ორიენტირებული არაურთიერთქმედი კრისტალიტებისათვის. მაღალი მაგნიტური

შედწევადობის ნანოკრისტალური შენადნების გამოყენების ზედა ტემპერატურული ზღვარი დაახლოებით 200 °C-ის ტოლია. გარდა ამისა, მაგნიტური მასალებისთვის დამახასიათებელია მაგნიტოკალორული ეფექტი, რომელიც გამოიხატება არამაგნიტურ ან სუსტად მაგნიტურ მატრიცაში ჩანერგილი მაგნიტური ნაწილაკების მაგნიტური სპინების მოწესრიგებაში მოდებული მაგნიტური ველის გასწვრივ.

ნანომასალების სისაღისა და სიმტკიცის ზრდა, პლასტიკურობის, დრეკადი მახასიათებლების, სტაბილურობის, კატალიტური და დიფუზიური თვისებების ცვლილება ცნობილია და ამჟამად მიმდინარეობს მათი აქტიური შესწავლა. აღნიშნული თვისებებურებები შეიძლება წარმატებით იქნას გამოყენებული შესაბამისი ხელსაწყოების ელემენტების შესაქმნელად.

შესაბამისი ზომითი ეფექტების კანონზომიერების შესწავლა საშუალებას იძლევა პრაქტიკულად გამოყენებულ იქნას ახალი თაობის მასალები, რომელთა თვისებებიც იცვლება მათი შემადგენელი სტრუქტურული ელემენტების ზომისა და ფორმის ცვლილებასთან ერთად.

## თავი 2

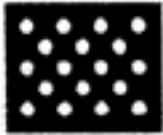
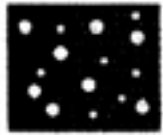


### ნანოფორიანი მასალები

ფორმალურად ნანოფორიანი მასალებად შეიძლება ჩაითვალოს ნანოკომპოზიტური მასალები, რომლებშიც მატრიცაში შემთხვევით ან კანონზომიერად განაწილებული ფორები თამაშობენ მეორე ფაზის როლს (ნახ. 2.1). მაგრამ არსებობს რამდენიმე ფიზიკური მიზეზი, რის გამოც ისინი გამოყოფილია მასალათა ცალკე კლასად.

თუ გავითვალისწინებთ იმ გარემოებას, რომ ცნობილია ნანოფორიანი სისტემების მრავალი სახეობა, მაგრამ არ არსებობს მათი აღწერის უნივერსალური კრიტერიუმი და გენეზისისა და ფორმების მყარი სხეულის თვისებებზე გავლენის არსებითი წარმოდგენა, მიზანშეწონილია განხილვა დავიწყოთ თავისუფალი მოცულობის და საკუთრივ

ფორიანობის ცნების შემოტანით, ვინაიდან ეს ცნებები ხშირად ცალსახად არ გამოიყენება.

თავისუფალი მოცულობა. მყარ სხეულში თავისუფალი მოცულობა  $V_0$ , ვუწოდოთ ატომებით შეუვსებელ მოცულობას

ნანოფორიანი მასალები	მოწვევრიგებული	მოუწვევრიგებული
არაგამყოლი სიღრუეები		
გამყოლი სიღრუეები		

ნახ. 2.1. ნანოფორიანი მასალების ძირითადი ტიპები

თითქმის ნულის ტოლი ელექტრონული სიმკვრივით. თავისუფალი მოცულობის განაწილების ხასიათი განპირობებულია ატომების წყობის სივრცული ერთგვაროვნების ხარისხით და ის შეიძლება დადგენილ იქნას ელექტრონული სიმკვრივის განაწილების ფუნქციის ანალიზით. ამასთან მნიშვნელოვანია თავისუფალი მოცულობის ცნების კონკრეტიზაცია მისი განმარტების ხერხის გათვალისწინებით. ასე მაგალითად, გეომეტრიული თავისუფალი მოცულობა  $V_0$  განიმარტება ფორმულით

$$V_0 = V - \sum \omega, \quad (2.1)$$

სადაც  $\sum \omega$  წამოადგენს ატომების ჯამურ საკუთარ მოცულობას და ახასიათებს იმ მოცულობას, რომელიც მყარ სხეულში უკავია “სიცარიელის” ფაზას. ამ შემთხვევაში ფორი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც თავისუფალი ლოკალური მოცულობა, რომელსაც გააჩნია გარკვეული ფორმა, ლოკალიზაციის ადგილი და ზომები. “სიცარიელის” ფაზის მიერ დაკავებული მოცულობის შეფარდება სხეულის მთლიან მოცულობასთან (პროცენტულ გამოხატულებაში) ახასიათებს

ფორების მოცულობით წილს ან ფოროვნობას  $C$ . ფოროვნობის შებრუნებულ სიდიდეს, შევსების ხარისხი ეწოდება.  $V_z$  მოცულობად მიღებულია ისეთი მოცულობა, რომელიც ქიმიური შემადგენლობით იდენტურია ფორების შემცველი სხეულის მასის შესაბამისი მოცულობის. თუ ატომების წყობის კოეფიციენტია  $K_{ფ} = \sum \omega/V$ , მაშინ ფარდობითი თავისუფალი გეომეტრიული მოცულობა ტოლია სიდიდის  $1 - K_{ფ}$ . კრისტალში თავისუფალი მოცულობის განუყოფელი კომპონენტებია სხვადასხვა ტიპის კვანძთაშორისი სიცარიელები, რომლებიც არჩეული კრიტერიუმების შესაბამისად არ შეიძლება მიეკუთვნოს ფორებს.

რაც შეეხება ფოროვნებას, არსებობს მისი ცნებისადმი ორგვარი მიდგომა. ერთ-ერთი მათგანი დაფუძნებულია ფორების წარმოდგენაზე, როგორც მასალის წარმოქმნის, თვისებებისა და დანიშნულების განმსაზღვრელ და უცილობელ სტრუქტურულ კომპონენტზე. ეს მიდგომა ბუნებრივია ისეთი ობიექტებისთვის, რომლების შეიცავენ დიდი რაოდენობის ფორებს (გრუნტები, ქაფოვანი მასალები, ქსოვილები, აქტივიზირებული ნახშირი, გელები, ცეოლიტები, ფოროვანი კერამიკა, თხელბოჭკოვანი სტრუქტურების ზოგიერთი სახეობა, შეცხობილი კომპოზიციური მასალები). ზოგჯერ, არცთუ იშვიათად, ლაპარაკობენ ფოროვან მასალაზე მაშინ, როდესაც მათ მიმართ ვერ იძლევიან ინდივიდუალური ფორის ცნებას და ამ დროს იძულებული ხდებიან მისი აღწერისათვის გამოიყენონ სტატისტიკური გეომეტრია, სტერეოლოგია, სტატისტიკური და სტოქასტიკური ფიზიკის მეთოდები, მოლეკულური ანალოგიის მეთოდები და, ასევე, შემთხვევითი ფუნქციების ემპირიული მეთოდები. იმისათვის, რომ გაადვილდეს მორფოლოგიური მახასიათებლების შესწავლა, რომლებიც მნიშვნელოვნად განსაზღვრავენ ფოროვან გარემოში სხვადასხვა პროცესის მიმდინარეობას, რეალურ ფოროვან მასალებს ყოფენ მათი წარმოქმნის მექანიზმების მიხედვით (ზრდის სისტემები, შეკრების სისტემები, კომბინირებული სისტემები) და სტრუქტურული ნიშნის მიხედვით (სტრუქტურის ელემენტების მოწესრიგებული და მოუწესრიგებელი განლაგებით).

ზრდის სისტემები წარმოიქმნებიან მაკროსკოპულად მთლიან გარემოში სუბლიმაციის, კონდენსაციის, გამყარების დროს ქიმიური რეაქციებისა და ბიოლოგიური პროცესების შედეგად. მათ მიეკუთვნება სხვადასხვა ღრუბლები, კოკსი,

აქტივირებული ნახშირი, პემზა, ცეოლიტი, თერმულად მდგრადი თხელი კონდენსირებული ფენები, ცელულოზის ბოჭკოები და სხვა.

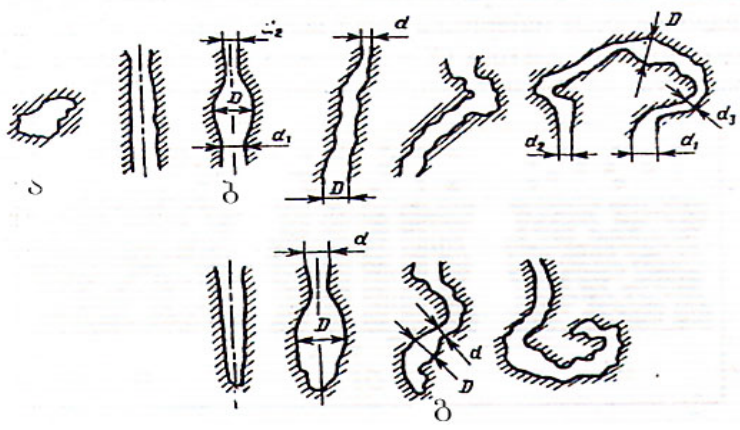
როდესაც შემთხვევით ადგილი აქვს საკმაო რაოდენობის ისეთი მასალების შეერთებას, რომელთა ფორიანობა შეიძლება უგულვებელყოფილ იქნას, წარმოიქმნებიან შეკრების სისტემები, მაგალითად, კოლოიდური სისტემები (გელები მშრალ მდგომარეობაში), ფილტრების ბოჭკოები, ქაღალდი და სხვა.

კომბინირებული (ან რთული) სისტემები განიხილება, როგორც ზრდის სისტემების შერწყმა შეკრების სისტემებთან, კერძოდ, დაწნევის და შეცხობის პროდუქტები ფხვნილოვან მენტალურგიაში – კერამიკა, ქსოვილები, სამშენებლო მასალები, ფოროვანი მინა და სხვა მასალები, რომელთა შექმნას წინ უსწრებს მოცემული სისტემის ელემენტების კანონზომიერი ან შემთხვევითი შეკრება (გამოკლება). ამ ჯგუფს შეიძლება მივაკუთვნოთ სხვადასხვა სისტემების კონდენსატები, რომლებიც მიღებულია გადაცივების პირობებში დალეკვით, იმ პირობით, რომ კონდენსირებულ მდგომარეობაში სისტემა იმყოფება არასაკმაოდ გადაცივებულ მდგომარეობაში, როდესაც კონდენსირების პროცესში უზრუნველყოფილია სტრუქტურული გარდაქმნების მიმდინარეობა.

ფოროვნების განმარტებისადმი მეორე მიდგომა იმაში მდგომარეობს, რომ ის განიხილება როგორც მყარი სხეულის სტრუქტურის სამგანზომილებიანი დამახიჯება (დეფექტი) მულტი-, ერთ-, ორ-, და სამგანზომილებიან დეფექტებთან ერთად. ფორების ასეთი წარმოდგენა გამართლებულია ისეთი მასალებისათვის, რომელთა წარმოქმნა და დანიშნულება დაკავშირებული არაა უშუალოდ ფორებთან, როგორც სტრუქტურის მახასიათებელ “კომპონენტთან”. ასეთ მასალებს მიეკუთვნება ზოგიერთი ჩამოსხმული ლითონები და შენადნები, ნაგლინი, მინერალების უმრავლესობა, მინა და სხვა. ამასთან მხედველობაში უნდა ვიქონიოთ, რომ ტერმინები “დაბალფოროვანი”, “მაღალფოროვანი” კორექტულია მხოლოდ მაშინ, როდესაც გათვალისწინებულია მასალის დისპერსულობა, ფორმა და ორიენტირება სტატისტიკური მიდგომის დროს. ასეთი განხილვა აუცილებელი არაა მაშინ, როდესაც ვაანალიზებთ ფორების გავლენას მასალის თვისებებზე, ვინაიდან ეს თვისებები ყოველთვის ერთგვაროვნად არაა დამოკიდებული ფორების რაოდენობაზე,

ფორმაზე, დისპერსულობაზე და განაწილებაზე მასალის მოცულობაში. ორივე აღნიშნული მიდგომა შეიძლება შევცვალოთ ერთით, თუ ფორმებს განვიხილავთ, როგორც სხვა ბუნების ფაზურ ჩანართებს ან მყარი სხეულის ფიზიკო-ქიმიურ არაერთგვაროვნებას, რაც ფრიად მოსახერხებელია ფოროვანი სისტემების თერმოდინამიკური აღწერისას. ასეთი მიდგომა საშუალებას იძლევა შეფასებულ იქნას თითოეული სისტემის ლაბილურობა, დადგინდეს იქნას იმ სისტემების ოპტიმალური თერმოდინამიკური პარამეტრები, რომლებიც შეიძლება განხილულ იქნას როგორც “დაფიქსირებული” სისტემები.

ფორმების მორფოლოგიური დახასიათება: ფორმების მორფოლოგიური თავისებურებები, როგორიცაა მოცულობითი არაერთგვაროვნებები განპირობებულია მათი აგებულებით (ნახ. 2.2).



ნახ. 2.2. ფორმების ტიპები მყარ სხეულებში: ა - შიგა (დახურული), ბ - გამჭოლი ღია, გ - გახსნილი ჩიხური

შიგა ფორმებს (ა) მიეკუთვნებიან იზოლირებული, სხეულის შიგნით ჩაკეტილი, ცალკეული სივრცეები და “დახშული” ანსამბლები, რომლებსაც შეიძლება ერთმანეთთან გარკვეული კავშირი ჰქონდეთ. სხეულის მთლიანი ზედაპირის შეფასებისას შიგა ფორმების ზედაპირი მხედველობაში არ მიიღება. ღია ფორმებს მიეკუთვნებიან გამჭოლი (ბ) და ჩიხური (გ) ფორმები, რომლებიც წარმოადგენენ ნებისმიერი ფორმის ცალმხრივ

დახურულ კაპილარებს. ამრიგად სხეულის მთლიანი ფორიანობა  $C$  წარმოადგენს ჯამს:

$$C = C_{\beta\beta} + C_{\sigma} = C_{\beta\beta} + C_{\beta} + C_{\beta}, (2.2)$$

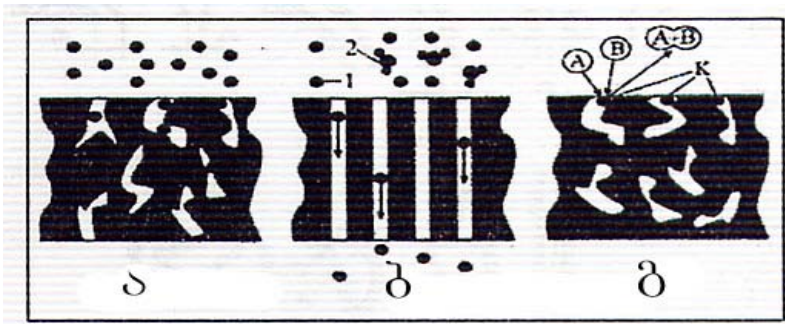
სადაც  $C_{\beta\beta}$  და  $C_{\sigma}$ , შესაბამისად, ჩაკეტილი და ღია ფოროვნებებია, ხოლო  $C_{\beta}$  და  $C_{\beta}$  - გამჭოლი და ჩიხური ფორების მოცულობითი წილები. ზოგადად ფორები, გაანჩიათ რა ნებისმიერი ფორმა და ზომები, შეიძლება ლოკალიზებული იყვნენ მყარი სხეულის სტრუქტურის ელემენტის შიგნით (მაგალითად, კრისტალიტების, ფრაგმენტების, ბლოკების, უჯრედების, გრანულების), ასევე - მათ საზღვრებზე, რაც დამოკიდებულია მასალის წინაისტორიაზე, მის ენერგეტიკულ ბალანსზე და სტრუქტურაზე. არჩევენ ფორების ქაოტურ და მოწესრიგებულ განლაგებას. მრავალ მასალაში (მაგალითად, კონდენსატებში, ანიზოტროპულ კომპოზიციურ და სხვა ორიენტირებული ზემოქმედების ქვეშ მიღებულ მასალებში) შეიმჩნევა ფორების უპირატესი ორიენტირებული განლაგება.

დიდი რაოდენობის ფორების ან არხების (მათი განივი ზომები შეიძლება მერყეობდნენ 0.3-დან 0.4 ნმ-მდე და ერთეულ მიკრომეტრამდე) არსებობა მასალაში ამ უკანასკნელს ანიჭებს განსაკუთრებულ ფიზიკურ თვისებებს. მეთოდოლოგიური თვალსაზრისით, ფოროვანი მასალები იყოფიან სამ ნაწილად: მიკროფორიანი (დამახასიათებელი ზომა  $R < 2$  ნმ), მეზოფორიანი ( $2$  ნმ  $< R << 50$  ნმ) და მიკროფორიანი ( $R > 50$  ნმ).

მიკროფორიანებს შორის გამოყოფენ სუპერ-მიკროფორიანს ზომებით 0.7 - 2 ნმ და ულტრა-მიკროფორიანს ზომებით  $< 0.6 - 0.7$  ნმ. ეს განსხვავდება მასალათმცოდნეობაში ნანოსტრუქტურული მასალებისათვის მიღებული კლასიფიკაციისაგან ყველა საზღვრის შემცირების ტენდენციით  $R$ -ის დაბალი მნიშვნელობისაკენ. უნდა შევნიშნოთ, რომ თვით დაყოფა და დაყოფის პრინციპები საკმაოდ რთული რჩება. ასეთი სპეციფიკის ზედაპირული ახსნა იმაში მდგომარეობს, რომ აირებთან და სითხეებთან ურთიერთქმედებისათვის ხელმისაწვდომი და თავისუფალი ზედაპირი მთლიან მყარ სხეულებში შეიძლება ასეთს აღემატებოდნენ რამდენიმე რიგით ( $1000$  მ<sup>2</sup>/გ და მეტი). ეს იწვევს ჰეტეროგაზური ქიმიური და კატალიზური რეაქციების, სორბციული ტევადობების და სხვა გაზრდას.

მაგრამ კუთრი ზედაპირის გადიდება სრულებით არ ამოწურავს ნანოფორიანი მასალების მსგავსი აქტივობის გაზრდას. მაღალი სიმრუდის რადიუსის მქონე მასალის ზედაპირულ ფენაში ატომების შედარებით დიდი რაოდენობის არსებობამ, შეიძლება გამოიწვიოს, როგორც თვით მასალის, ასევე ფორების მიერ გარეშე სივრციდან ადსორბირებული ატომებისა და მოლეკულების თვისებების რადიკალური ცვლილება.

ფორიანი მასალების მნიშვნელოვანი მახასიათებელია ასევე მათი განჭოლადობა აირებისა და სითხეებისათვის. ნანოფორიანი მასალები შეიძლება გამოყენებული იყოს მოლეკულურ საცერებად და ფილტრებად (ნახ. 2.3. – *K*-კატალიზატორის ნანონაწილაკები, *A* და *B* – საწვის რეაგენტები, *A + B* – სინთეზირებადი პროდუქტი).



ნახ. 2.3. გარემოსთან ნანოფორიანი მასალების ურთიერთქმედების სამი სახე: ა – ადსორბცია, ბ – ფილტრაცია, ნარეგების დაყოფა, გ – კატალიზი; 1 – მცირე ზომის მოლეკულები, 2 – დიდი ზომის მოლეკულები

ფორიანი მასალები ფართოდ გამოიყენება მექანიკურ ფილტრებად სითხეების და აირების გასაწმენდად, ასევე – მათ გასაშრობად და შესათბობად, გარდა ამისა, სითხეების აერაციისათვის, სითხეების ან აირების დოზირებული და თანაბარი განაწილებისათვის, ნარეგების რეგენერაციისათვის,



მტვრის დამჭერებისათვის, დამტენებლიანებისათვის, ბირთვული მემბრანული ფილტრებისათვის და სხვა.

ფორიან გარემოში გამავალი აირებისა და სითხეების დინების ხასიათი და კინეტიკა ძირითადად განისაზღვრება, ფორებისა და ფლუიდის მოლეკულების ზომების თანაფარდობით, ადსორბციული და ელექტროსტატიკური ძალების მოქმედებით, ფორების კონცენტრაციით, ფორით, ორიენტაციით და განაწილებით და სხვა ფაქტორებით.

$R$  რადიუსის მქონე ნანოფორის მიერ სითხის გაწოვის სიჩქარე მიახლოებით გამოითვლება ფორმულით

$$\frac{I_b}{\tau} = \frac{R^2 \rho_b}{8\eta_b} \left( 2\alpha \rho_b R \cos \frac{\theta}{R} - g \sin \beta \right), \quad (2.3)$$

სადაც  $I_b$  არის  $\tau$  დროში ნანოფორის მიერ შეწოვილი სითხის სვეტის სიმაღლე,  $\eta_b$  და  $\rho_b$  – შესაბამისად, შეწოვილი სითხის სიბლანტის კოეფიციენტი და სიმკვრივე,  $\alpha$  და  $\theta$  – სითხის ზედაპირული დაჭიმულობა და დასველების სასაზღვრო კუთხე,  $\beta$  – ნანოფორის დერძის დახრის კუთხე ჰორიზონტისადმი,  $g$  – თავისუფალი ვარდნის აჩქარება. უნდა აღვნიშნოთ, რომ ეს ფორმულა გამოსადეგია მხოლოდ მარტივი არაგანშტოებადი ნანოფორებისათვის.

ფილტრად გამოყენებული ფორიანი მასალების ძირითადი მახასიათებლებია განჭოლადობა, გაწმენდის ხარისხი, დამაკავებელი თვისება, ხოლო აგრესიული ფლუიდების და მაღალი ტემპერატურების პირობებში – ქიმიური და თერმული მდგრადობა. მასალის განჭოლადობა განისაზღვრება მოცემული წნევის დროს ერთეულოვანი სისქისა და ფართობის მქონე მასალაში ფლუიდის მოძრაობის სიჩქარით.

არჩევენ ფორიან გარემოში ფლუიდის (მასალის) გადატანის სამ სახეს: დიფუზია – მასალის გადატანა კონცენტრაციის და ტემპერატურის გრადიენტის დროს მუდმივი წნევის პირობებში; ეფუზია – მოძრაობა თავისუფალ მოლეკულურ რეჟიმში (კნუდსენის მოძრაობა), მაშინ როდესაც ფლუიდის მოლეკულებს შორის შეჯახების სიხშირე შეიძლება უგულვებელყოთ ფლუიდის მოლეკულების ნანოფორების ზედაპირთან შეჯახების სიხშირესთან შედარებით; გადატანის მესამე სახეა ლამინარული დინება, ან ტრანსპირაცია კონვექტიური მექანიზმით, როცა ფლუიდი მიედინება როგორც უწყვეტი გარემო.

ფორიანი მასალები გამოიყენება აირწინაღებში, წყალქვეშა ნაევების და პილოტირებადი კოსმოსური ხომალდების

სიცოცხლის უზრუნველყოფის სისტემებში, წყლისა და ჰაერის საბოლოო გამწმენდ სისტემებში. მათი ეფექტური მუშაობისათვის საჭიროა გადალახულ იქნას პერკოლაციური ზღვარი, რომლის იქითაც ერთმანეთთან დაუკავშირებელი ფორები და არხები ქმნიან გამჭოლ გასასვლელებს დენადი გარემოს გასატარებლად.

ქიმიურ, მეტალურგიულ და ბიოტექნოლოგიურ წარმოებაში ძალიან ფართოდ გამოიყენება ცეოლიტები – ალუმოსილიკატები, რომლებიც მიიღებიან განსაკუთრებული თიხისაგან. სპეციალური დამუშავების შემდეგ მათში წარმოიქმნება დაახლოებით 0.1 – 10 ნმ-ის ფორები. ფორების ზომა დამოკიდებულია ცეოლიტის შემქმნელი ქანგბადის ატომების რაოდენობისაგან ციკლურ სტრუქტურებში. დამუშავებულია ცეოლიტების სტრუქტურის რეგულირების მეთოდოლოგია, რომელიც საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას საჭირო რაოდენობის და ზომის ფორები, რომლებიც უზრუნველყოფენ გაწმენდის სათანადო ეფექტს. 90-იანი წლების ბოლოს ფირმა Oil OH-მა განაცხადა, რომ დაამზადა ალუმოსილიკატები (MCM-41), რომლებიც შეიცავენ 2 – 10 ნმ დიამეტრის მოწესრიგებულ ფორებს ზომების დაბალი დისპერსიით და, შესაბამისად, ხასიათდებიან მაღალი სელექტურობით.

ამჟამად ფორიანი ნანომასალების მიღების პრობლემა მდგომარეობს ფორების ზომების, ფორმის და განაწილების თანაბრობის მიღწევაში.

ფორიანი მასალები ფართოდ გამოიყენება გამონაბოლქვი აირების გარდაქმნის, სითხეების გაწმენდის და სხვა მოწყობლობებში. ფორიანი მასალების თვისებების ოპტიმიზაციისათვის აუცილებელია ფორების სტრუქტურის კონტროლი.

გასული საუკუნის 90-იან წლებში დიდი ინტერესი გამოიწვია ხილული სინათლის არეში ფორიანი სილიციუმის ლუმინესცენციის აღმოჩენამ, რომელსაც ადგილი არა აქვს ჩვეულებრივ მონოკრისტალურ სილიციუმში (მასში, როგორც ცნობილია დაიშორება მხოლოდ სუსტი ფლუოროსცენცია სპექტრის ინფრაწითელ უბანში კვანტის ენერგიებისათვის 1.0 – 1.2 ევ, რაც ახლოსაა აკრძალული ზონის სიგანესთან). გარდა ფოტოლუმინესცენციისა, ფორიანი სილიციუმი ავლენს ელექტროლუმინესცენციისა და კათოდოლუმინესცენციის

თვისებებს (ხილული სინათლის გამოსხივება მოდებული ძაბვის და დაცემული ელექტრონების გავლენით).

### თავი 3

#### ამორფული მასალები

ამორფული მყარი სხეულები უკანასკნელ წლებში ფიზიკოსების დიდ ინტერესს იწვევს, როგორც ფუნდამენტური კვლევების, ასევე პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით. ამორფული სხეულები ხასიათდებიან ახლო წესრიგით, ანუ ნებისმიერი ატომისათვის მეზობელი ატომები გალაგებულია მოწესრიგებულად, მაგრამ არ არსებობს შორი ტრანსლაციური წესრიგი. ყველაფერი ეს იწვევს მყარი სხეულის ისეთი თვისებების გამოვლენას, რომელთა მიღწევაც ძნელია ან შეუძლებელი კრისტალურ მყარ სხეულებში.

ამორფული სხეულები საშუალებას იძლევიან მიღებულ იქნას წინასწარ განსაზღვრული თვისებების მქონე მასალები. ასეთი მასალებია ოპტიკური მინები, რომელთა მიმართ ინტერესი განსაკუთრებით გაიზარდა ოპტიკურ-ბოჭკოვანი კავშირის შექმნის შემდეგ. ამორფულმა ლითონურმა შენადნებმა (მეტალასები) ფართო გამოყენება ჰპოვეს მაგნიტურ თავაკებში, მაგნიტომექანიკურ გადამწოდებში და სხვა. ამორფული ნახევარგამტარებისაგან შექმნილია ფიტომიმლებები, შედარებით იაფი მზის ელემენტები, ქსეროგრაფიის მგრძობიარე ფენები.

ამორფული მდგომარეობა წარმოადგენს მყარი სხეულის არსებობის ერთ-ერთ ფორმას. ამორფული მყარი სხეული წარმოადგენს თერმოდინამიკურად არაწონასწორულ, მაგრამ მეტასტაბილურად წონასწორულ სისტემას, რომელიც ცდილობს მიიღოს კრისტალური სტრუქტურა და გადავიდეს სტაბილურ მდგომარეობაში. მეტასტაბილურ მდგომარეობაში, ფლუქტუაციურად შეიძლება წარმოიქმნას ისეთი უბნები, სადაც ატომები გარკვეულად მოწესრიგებულადაა განლაგებული და რომლებსაც ჩანასახებს უწოდებენ.

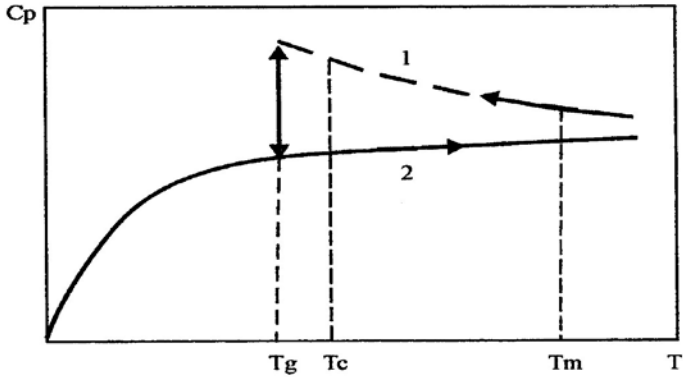
ერთის მხრივ, როდესაც ჩანასახის ზომა აღემატება რაღაც კრიტიკულს (კრიტიკული რადიუსი), მაშინ სისტემის თავისუფალი ენერგია ჩანასახის ზომასთან ერთად მცირდება. მეორეს მხრივ, თუ ჩანასახის ზომა კრიტიკულზე ნაკლებია, მაშინ მისი წარმოქმნა და ზრდა დაკავშირებულია თავისუფალი ენერგიის საწყის წონასწორულ ენერგიასთან შედარებით გაზრდასთან.

მეტასტაბილური მდგომარეობის მოწესრიგების დრო განისაზღვრება ჩანასახის წარმოქმნის სიჩქარით – ერთეულ მოცულობაში კრიტიკულზე მეტი ზომის ჩანასახების წარმოქმნის სიხშირით და ზეკრიტიკულზე მეტი ზომის მქონე ჩანასახების ზრდის სიჩქარით.

ამორფული სხეულის ატომური სტრუქტურა განპირობებულია არამარტო ატომებს შორის მოქმედი ძალების ხასიათით, არამედ წარმოქმნის პროცესითაც. არსებობს ამორფული სხეულების ორი ტიპი, რომელთაგან ერთი გენეტიკურად დაკავშირებულია კრისტალებთან, ხოლო – მეორე სითხეებთან. თუ კრისტალები შეიცავენ დისლოკაციის შემთხვევით ბადეებს ან წარმოადგენენ პოლიკრისტალებს, რომლებიც შედგებიან შემთხვევით ორიენტირებული კრისტალებისაგან, მაშინ კრისტალის მესრის კვანძების წყვილური კორელაციური რადიუსები თანაზომადია დისლოკაციებს შორის საშუალო მანძილისა და კრისტალიტების ზომის. დისლოკაციები და მარცვლებს შორის საზღვრები ორმაგ როლს თამაშობენ: ჯერ ერთი, არღვევენ რა კორელაციას ატომების განლაგებაში, მათ შეაქვთ ტოპოლოგიური უწყესრიგობა. მეორეს მხრივ, დისლოკაციის ბირთვში და სასაზღვრო ფენებში არღვევენ ლოკალურ წესრიგის. გარდა ამისა, დისლოკაციის გარშემო არსებობენ მანძილის მიხედვით ( $\sim 1/r$ ,  $r$  მანძილია დისლოკაციის ცენტრამდე) სუსტად კლებადი დრეკადი დეფორმაციის ველები. ტოპოლოგიურად უწყესრიგო კრისტალისათვის ბლოხის თეორემა გამოუსადეგარია და ელექტრონების ტალღური ფუნქციები არ აიწერება ბლოხის ფუნქციებით. თუ ტოპოლოგიურ უწყესრიგობას უგულვებელყოფთ და ნულოვან მიახლოებაში ელექტრონების ტალღურ ფუნქციებად ავიღებთ ბლოხის ფუნქციებს და შემდეგ გაითვალისწინებთ გაბნევის დეფექტებზე, საკმაოდ მაღალი სიზუსტით მივიღებთ უწყესრიგო კრისტალის ელექტრონული სისტემის აღწერას.

სითხე წარმოადგენს თერმოდინამიკურად წონასწორულ კონდენსირებულ სხეულს კრისტალის დნობის  $T_{\text{ფ}}$  ტემპერატურაზე ზემოთ. ტემპერატურის სწრაფად,  $T_{\text{ფ}}$ -ზე დაბლა დაწვევისას სითხე შეიძლება გადავიყვანოთ მეტასტაბილურ მდგომარეობაში. კრისტალიზაციის სიჩქარე დასაწყისში, გადაცივების ხარისხთან ერთად, რომელიც განისაზღვრება სხვაობით  $\Delta T = T_{\text{ფ}} - T$ , იზრდება, ხოლო შემდეგ სწრაფად მცირდება. ასე რომ, თუ მივალწევთ სითხის ღრმა გადაცივებას, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ეს სითხე გადაიქცევა ამორფულ სხეულად კრისტალიზაციის უზარმაზარი დროით. გადაცივებული სითხის ატომური კონფიგურაციის გადაწყობას ადგილი აქვს ატომების, როგორც დიფუზიური გადაადგილების, ასევე ატომთშორისი ურთიერთქმედების ცვლილების გამოც. ვინაიდან სწრაფი გაცივებისას ატომები დიფუზიით ვერ ასწრებენ გადაწყობას, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ მიღებული მყარი სხეულისა და სითხის სტრუქტურები თითქმის მსგავსი იქნება. მრავალი გადაცივებული სითხისათვის აღმოჩენილია მახასიათებელი ტემპერატურა – ე.წ. დამინების ტემპერატურა  $T_{\text{ბ}}$ , რომლის მიღწევისას მკვეთრად იზრდება სიბლანტე, მცირდება კუთრი სითბოტევადობა და სიმკვრივე. ნახ. 3.1-ზე სქემატურად ნაჩვენებია სხვადასხვა აზრეგატულ მდგომარეობაში მყოფი სხეულის კუთრი სითბოტევადობისა და სიმკვრივის ცვლილება. გადაცივებული სითხეს როდესაც  $T < T_{\text{ბ}}$  -ზე, მინა ეწოდება, ხოლო  $T_{\text{ბ}}$  – ეს არის გადაცივებული სითხის ამორფულ სხეულში გადასვლის ტემპერატურა. ნახაზზე გამოსახულ ინტერვალში ( $T_{\text{ბ}}, T_{\text{ფ}}$ ) სითხე გადაცივებულია. ისრებით ნაჩვენებია ტემპერატურის ცვლილების მიმართულება.

როგორც წესი, დამინების ტემპერატურა დამოკიდებულია გაცივების ან გახურების სიჩქარეებზე.  $T_{\text{ბ}}$  ტემპერატურის სიხლოვეს ცვლილებები ხშირად საკმაოდ შესამჩნევია და ზოგჯერ შეუქცევადიც.  $C_p$ -ის ნახტომი იმაზე მეტყველებს, რომ  $T = T_{\text{ბ}}$  ტემპერატურაზე ადგილი აქვს თავისუფლების შიგა ხარისხების სიმკვრივის მკვეთრ ზრდას. ცვლილებების შეუქცევადობა მეტყველებს სტრუქტურის შეუქცევადობაზე. მრავალი მინა, უპირველეს ყოვლისა, ლითონური (ნაღნობიდან სწრაფი წრთობით მიღებული ამორფული ლითონები და შენადნები), გახურებისას კრისტალდება. ზოგიერთ



ნახ. 3.1. სითბოტევადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე:  
 1 – თხევადი და მინისმაგვარი მდგომარეობა; 2 – კრისტალი

მათგანში მინა – სითხე გადასვლის დაფიქსირება კრისტალიზაციის გამო ვერ ხერხდება.

როგორც წესი, დამინების ტემპერატურა დამოკიდებულია გაცივების ან გახურების სინქარეებზე.  $T_g$  ტემპერატურის სიხლოვეს ცვლილებები ხშირად საკმაოდ შესამჩნევია და ზოგჯერ შეუქცევადიც.  $C_p$ -ის ნახტომი იმაზე მეტყველებს, რომ  $T = T_g$  ტემპერატურაზე ადგილი აქვს თავისუფლების შიგა ხარისხების სიმკვრივის მკვეთრ ზრდას. ცვლილებების შეუქცევადობა მეტყველებს სტრუქტურის შეუქცევადობაზე. მრავალი მინა, უპირველეს ყოვლისა, ლითონური (ნადნობიდან სწრაფი წრთობით მიღებული ამორფული ლითონები და შენადნები), გახურებისას კრისტალდება. ზოგიერთ მათგანში მინა – სითხე გადასვლის დაფიქსირება კრისტალიზაციის გამო ვერ ხერხდება.

სითხის გაცივებისას ყოველთვის მიღწეული უნდა იყოს ტემპერატურის ისეთი უბანი, სადაც კინეტიკური ფაქტორი, რომელიც იწვევს ცენტრების წარმოქმნის სინქარის შემცირებას ტემპერატურის შემცირებისას, უნდა გახდეს მადომინირებელი. ხშირად სამეცნერო და სასწავლო ლიტერატურაში იყენებენ ტერმინს “ამორფული მდგომარეობა” და “მინისებრი მდგომარეობა” როგორც სინონიმებს. ეს ცნებები მართლაც ძალიან ახლოსაა ერთმანეთთან. მაგრამ უნდა აღინიშნოს, რომ “ამორფული მდგომარეობა” ზოგადი ცნებაა. შეიძლება ითქვას,

რომ ყოველი მინისმაგვარი მდგომარეობა ამორფული მდგომარეობაა, მაგრამ ყოველი ამორფული მდგომარეობა მინის მაგვარი არაა.

ძირითადი თავისებურება, რომელიც მინისმაგვარ მდგომარეობას განასხვავებს სხვა ამორფული მდგომარეობისაგან ისაა, რომ მინა ხასიათდება შექცევადი გარდაქმნით მინისებრი მდგომარეობიდან ნაღნობში და ნაღნობიდან – მინისმაგვარში. ეს თვისება დამახასიათებელია მხოლოდ მინისათვის. სხვა ტიპის ამორფული მდგომარეობისათვის გახურებისას ადგილი აქვს ნივთიერების გადასვლას ჯერ კრისტალურ მდგომარეობაში და მხოლოდ ამის შემდეგ, ტემპერატურის დნობის ტემპერატურამდე გაზრდისას, თხევად მდგომარეობაში. მინის წარმომქმნელ ნაღნობებში ნაღნობის სიბლანტის თანდათანობით ზრდა ხელს უშლის კრისტალიზაციას ანუ გადასვლას თერმოდინამიკურად უფრო მდგრად მდგომარეობაში თავისუფალი ენერჯის მინიმუმით. არსებობს მთელი რიგი ისეთი ფიზიკური თვისებები, რომლებიც მხოლოდ მინისთვისაა დამახასიათებელი. ასე მაგალითად, პრაქტიკულად ყველა მინას ახასიათებს ლუმიინესცენცია და ორმაგი სხივთტეხა, რაც გამოწვეულია ადგილობრივი მექანიკური დაძაბულობებით და სტრუქტურის არაერთგვაროვნებით. მინები, როგორც წესი, დიამაგნიტურები არიან, ხოლო მათში იშვიათმიწა ელემენტების ჟანგეულის შეყვანა პარამაგნიტურობას იწვევს.

მინისმაგვარი მდგომარეობისაგან განსხვავებით, მაგალითად, ლითონურ ამორფულ მდგომარეობაში მყოფ მასალას არ გააჩნია შექცევადი გარდაქმნა “ამორფული მდგომარეობა – ნაღნობი”. მასალის გახურებისას ასეთ მდგომარეობაში ჯერ ხდება მისი გადასვლა კრისტალურ მდგომარეობაში, ხოლო შემდეგ – თხევადში, ნაღნობის გაცივებისას აუცილებელია შეიქმნას ისეთი მკაცრი პირობები, რომ ნივთიერება არ გადავიდეს კრისტალურ მდგომარეობაში. ნივთიერებას ლითონურ ამორფულ მდგომარეობაში ლუმიინესცენციური თვისებები არ გააჩნია და ამ ნივთიერებების უძრავდესობა ან ფერომაგნიტურია ან ანტიფერომაგნიტური.

ლითონური ამორფული სისტემების სტრუქტურა. მყარი სხეულების ამორფული მდგომარეობა სტრუქტურული მასალათმცოდნეობის ყველაზე ნაკლებად შესწავლილი დარგია. ძირითადი სიძნელე მდგომარეობს ამორფული მდგომარეობის სტრუქტურის აღწერაში, ვინაიდან ამ

სხეულებში სიმეტრიის ტრანსლაციური ელემენტების და ელემენტარული უჯრედის ცნების არ არსებობა მკვლევარებს ხელს უშლის კრისტალოგრაფიული ტერმინებისა და სტრუქტურული ანალიზის მძლავრი ინსტრუმენტების გამოყენებაში. მყარი სხეულების ამორფული მდგომარეობა მნიშვნელოვნად ასახავს სითხის სტრუქტურას, ამიტომ მისი სტრუქტურის აღწერისას გათვალისწინებული უნდა იყოს სიმკვრივის, ლოკალური გარემოცვის და ქიმიური შემადგელობის ფლუქტუაციები, რომლებსაც სტრუქტურის აღწერაში შეაქვს ალბათური და სტატისტიკური ხასიათი.

ამორფული მყარი სხეულების სტრუქტურის შესწავლის ძირითადი მეთოდებია რენტგენის სხივების, ელექტრონების და ნეიტრონების დიფრაქცია და სხვა. მყარი სხეულების შესწავლის მძლავრი მეთოდებია, ასევე, ელექტრონული-მიკროსკოპული ანალიზი, ნეიტრონებისა და რენტგენის სხივების მცირეკუთხიანი გაბნევები, მესბაუერისა და ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის მეთოდები. მასალის სტრუქტურისა და მისი ცვლილების შესახებ მსჯელობა შეიძლება მაგნიტური, დრეკადი და არადრეკადი მექანიკური, ელექტრული და სხვა თვისებების კვლევის შედეგებით.

ასე მაგალითად, თუ თერმოდინამიკურ წონასწორობაში მყოფი მოუწესრიგებელი სისტემების სტრუქტურის (აირი, სითხე) აღწერისათვის შეიძლება გამოყენებული იყოს ერი-, ორ- ან მრავალნაწილაკიანი მიახლოება, არაწონასწორული სისტემების სტრუქტურის თეორიული აღწერისათვის ჯერჯერობით დამუშავებული არ არის სისტემური მიდგომა. ამ სისტემებში ატომების სივრცულ განლაგებას ადგენენ რენტგენის სხივების (ან ნეიტრონების) გაბნევის ინტენსივობის მიხედვით ინტეგრალური ფურიე-გარდაქმნების საშუალებით.

### 3.1. ამორფული ლითონური სისტემების თვისებები

უკანასკნელი ათი წლის განმავლობაში მყარი სხეულების ფიზიკაში სწრაფად ვითარდება მიმართულება, რომელიც დაკავშირებულია ამორფული ლითონური სისტემების მიღებასა და გამოყენებასთან. ეს სისტემები შემადგენლობის მიხედვით შეიძლება დაიყოს ოთხ ძირითად ჯგუფად:



1) გარდამავალი ლითონი ( $Fe, Ni, Co$ ) – მეტალოიდი ( $B, Si, P, C$ ) ტიპის მასალები. ამჟამად ეს მასალები ყველაზე პერსპექტიულია პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით;

2) გარდამავალი ლითონი ( $Fe, Ni, Co$ ) – იშვიათმიწა ლითონი ( $Dy, Nd, Gd$ ) ტიპის მასალები;

3) გარდამავალი ლითონი – ლითონი – ლანთანოიდი ( $Sm, Cu, Ho$ );

4) ბინარული და მრავალკომპონენტური მასალები, რომლებიც შედგებიან ტუტემიწა და სხვა მასალებისაგან.

ნაღობიდან წრთობის მეთოდით პირველი ამორფული მასალები მიღებულ იქნა გასული საუკუნის 60-იანი წლების დასაწყისში. ამ მეთოდით შექმნილ იქნა ძალიან ფართო შემადგენლობისა და ფიზიკო-ქიმიური თვისებების მქონე ლენტის ან მავთულის ფორმის ნიმუშები.

გარდა სწრაფი წრთობისა არსებობს ამორფული სხეულის მიღების მრავალი სხვა მეთოდი, მაგალითად, ძლიერ არაწონასწორული სისტემების გამოყენება. ამის მაგალითებია ატომური ფენების, იონური და პლაზმური ნაკადების გამოლექვა ფუძემშრეზე, ზედაპირების დამუშავება მღვივარი განმუხტვით, ელექტრონების ნაკადით, მასალის დასხივება მაღალი ენერჯის ნეიტრონების ან იონების ნაკადებით სპეციალური რეჟიმებში. ამ უკანასკნელი მეთოდებით ამორფული სტრუქტურის წარმოქმნის კინეტიკა არსებითად განსხვავდება ნაღობის სწრაფი წრთობის მეთოდით ამორფული სტრუქტურების მიღების კინეტიკისაგან, მაგრამ, როგორც ჩანს, არსებობს დიდი მსგავსება ერთი და იგივე შემადგენლობის სხვადასხვა მეთოდებით მიღებულ ფირების სტრუქტურას და თვისებებს შორის. სამწუხაროდ ეს საკითხი არასაკმაოდ დაამუშავებული, რათა გაკეთებულ იქნას რამდენადმე ცალსახა დასკვნები.

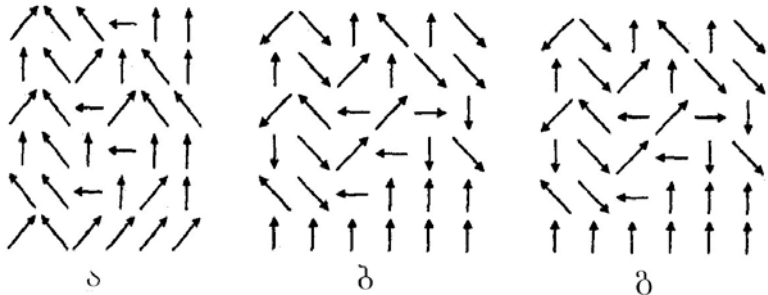
მექანიკური თვისებები. ამორფული ლითონური მასალებისათვის ისევე, როგორც კრისტალური მყარი სხეულებისათვის, მცირე დეფორმაციებისათვის სამართლიანია ჰუკის კანონი. ამორფული შენადნების დრეკადი მოდულები უფრო ნაკლებია, ვიდრე იმ კრისტალური მასალების დრეკადობის მოდულები, რომლებიც, როგორც ფუძე, შედიან შენადნობების შემადგენლობაში. ეს გამოწვეულია ჭარბი თავისუფალი მოცულობის არსებობით და ასახავს ატომებს შორის ურთიერთქმედების საშუალო ძალის შემცირებას ამორფულ მდგომარეობაში, კრისტალურთან შედარებით.

სტრუქტურული რადაქსაცია, რომელიც იწვევს ჭარბი თავისუფალი მოცულობის შემცირებას, ხელს უწყობს არამაგნიტოსტრიქციული ამორფული შენადნების დრეკადი მოდულების შემცირებას რამდენიმე პროცენტით.

გარდა ჭარბი თავისუფალი მოცულობისა, დრეკად მოდულებზე გავლენას ახდენს ქიმიური კავშირების სიდიდე და ხასიათი, რომელიც, თავის მხრივ, დამოკიდებულია ქიმიურ შემადგენლობაზე. ასე მაგალითად, მეტალოიდის ატომების რაოდენობის ზრდა იწვევს იუნგის მოდულის ზრდას 158-დან 187 გპა-მდე შენადნებში  $Fe - Si - B$ , 140-დან 152 გპა-მდე შენადნებში  $Fe - P - C$  და 173-დან 175 გპა-მდე შენადნებში  $Co - Si - B$ . ყველაფერი ეს მეტყველებს ლითონური შენადნების მექანიკური თვისების მსგავსებაზე ამორფულ და კრისტალურ მდგომარებაში.

ამორფული ლითონების ელექტრულ თვისებებს გააჩნია ორი დამახასიათებელი თავისებურება: ამორფული ლითონების კუთრი წინაღობა 2 – 4 რიგით მეტია, ვიდრე იმავე მასალის მასიური შენადნის კუთრი წინაღობა; ამორფული ლითონის კუთრი წინაღობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებას გააჩნია მინიმუმი ოთახის ტემპერატურაზე დაბალ ტემპერატურებზე და ის დამოკიდებული არაა შემადგენლობაზე. ამორფული ლითონის მაღალი წინაღობა შეიძლება აიხსნას ელექტრონების თავისუფალი განარბენის სიგრძეზე ქიმიური და კონფიგურაციული უწყესრიგობის ძლიერი გავლენით. კრისტალური სხეულებისაგან განსხვავებით ამორფულ სხეულებში გამტარებლობის ელექტრონები უფრო მეტ დაჯახებებს განიცდიან. ამორფული სხეულების უმრავლესობისათვის კუთრი წინაღობის მნიშვნელობა ახლოსაა იმავე შემადგენლობის სითხეების კუთრი წინაღობასთან. კუთრი წინაღობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მრუდზე მინიმუმის არსებობა ასევე შეიძლება გამოწვეული იყოს გამტარობის ელექტრონების ძლიერი გაბნევით.

ამორფული ლითონების მაგნიტური თვისებები.  
დადგენილია, რომ იზოტროპული ამორფული სტრუქტურა უშვებს მაგნიტური წესრიგის მხოლოდ ოთხ ტიპს: მოწესრიგებული ფერომაგნეტიკი; მოუწესრიგებელი ფერომაგნეტიკი; მოუწესრიგებელი ანტიფერომაგნეტიკი და სპინური მინა. ნახ. 3.2-ზე თვალსაჩინოა ნაჩვენები მაგნეტიკების იზოტროპული ამორფული სტრუქტურა.



ნახ. 3.2. ამორფულ სტრუქტურებში მაგნიტური  
 უესრივის ტიპები: ა – მოწესრიგებული ფერომაგნეტიკი;  
 ბ – მოუწესრიგებელი ფერომაგნეტიკი; გ – სპინური მინა

თეორიულად დაშვებულია ამორფული ანტი-ფერომაგნეტიკის არსებობა, მაგრამ ჯერჯერობით ის ექსპერიმენტალურად აღმოჩენილი არ არის.

უკანასკნელ ათწლეულში განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევენ ფერომაგნიტური ამორფული შენადნები (ლითონური მინა) რკინის ფუძეზე *Nb, Cu, Si, B*-ის დანამატებით, ასევე შენადნები კობალტის ან *Fe-Co*-ის ფუძეზე *Si*-ისა და *B*-ის დანამატებით. ასეთი ამორფული შენადნების კრისტალიზაციით მიღებულ იქნა ნანომასალები მარცვლის ზომით 8 – 25 ნმ, რომლებსაც უნიკალური თვისებები გააჩნიათ. ინგლისურენოვან ლიტერატურაში *Fe-Cu-Nb-Si* შემადგენლობის ნანომასალები ცნობილია “finemet”-ის სახელწოდებით. ეს მასალები წარმოადგენენ მაგნიტურ მასალებს ძალიან დაბალი კოერციტული ძალით, რომელიც თანაზომადია კობალტის ფუძეზე შექმნილი ამორფული მასალის კოერციტულობის ძალის და მაღალი მაგნიტური გაჯერებით, რომელიც ახლოსაა რკინის ფუძეზე შექმნილი ამორფული სტრუქტურის შესაბამისი მახასიათებელთან. ამორფული შენადნების კრისტალიზაცია საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას, როგორც მაგნიტორბილი, ასევე მაგნიტოხისტი ნანოკრისტალური მასალები მაღალი კოერციტულობის ძალით. ასე მაგალითად,  $H_c = 1 \text{ ა}\cdot\text{მ}^{-1}$  კოერციტული ძალის მქონე  $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$  შემადგენლობის მაგნეტორბილი შენადნის სწრაფი კრისტალიზაცია, 10 წმ-ში 750°C-ზე, საშუალებას

იძლევა მიღებულ იქნას 15 – 50 ნმ-ის მარცვლის ზომის მქონე ნანოკრისტალური შენადნი პარამეტრებით:  $H_c = 8800$  ა·მ<sup>-1</sup> და გადიდებული ნარჩენი დამაზნებებით. ამასთან, ნელა დაკრისტალბული იმავე შემადგენლობის შენადნისათვის  $H_c = 3300$  ა·მ<sup>-1</sup>.

ამორფული ნახევარგამტარი მასალები – ესაა მყარსხეულოვანი სისტემები უპირატესად კოვალენტური ქიმიური კავშირით, რომლებსთვისაც დამახასიათებელია ახლო წესრიგი, შორი წესრიგის არ არსებობისას, ანუ – სიმეტრია მიკროდონეზე. ამორფული და კრისტალური ნახევარგამტარებისათვის აკრძალული ზონის სიგანე შეადგენს 0.01 – 3.5 ევ-ს. ამორფული ნახევარგამტარების აქტიური შესწავლა დაიწყო გასული საუკუნის 50-იანი წლებიდან. პირველი ამორფული მასალა, რომელმაც მკვლევარების ყურადღება მიიქცია იყო სელენი, რომელიც გამოყენებული იყო ფოტოგადამწოდების შესაქმნელად, ხოლო შემდეგ ქსეროგრაფიაში. ამ ბოლო ხანებში დიდი ყურადღება ექცევა ამორფულ სილიციუმს, რომელიც გამოიყენება მზის ბატარეებში. მისი ღირებულება გაცილებით დაბალია ადრე გამოყენებულ მონოკრისტალებთან შედარებით (თუმცა ამ უკანასკნელს გააჩნია უფრო მაღალი მარგი ქმედების კოეფიციენტი).

პრაქტიკული გამოყენება ჰპოვეს ასევე ამორფულმა მეტალოსილიციდურმა რეზისტულმა შენადნებმა.

მოუწესრიგებელი მასალები (მინები და ამორფული სხეულები, პოლიმერები, ბიოლოგიური გარემოები და ა.შ.) წარმოადგენენ მასალების მნიშვნელოვან კლასს. აღმოჩნდა, რომ, მიუხედავად ქაოსისა, რომელთანაც ასოცირდებიან ამ მასალების სტრუქტურები, სხვადასხვა ბუნების (ნახევარგამტარული, დიელექტრიკული, ლითონური) ამორფული სხეულებისა და მინებისათვის არსებობს უნივერსალური სივრცითი მასშტაბი დაახლოებით 1 ნმ-ის ტოლი წესრიგის პარამეტრით, რომელსაც შეუძლია ითამაშოს ისეთივე გადამწყვეტი როლი, როგორსაც თამაშობს ელემენტარული უჯრედი კრისტალურ მესერში. მოუწესრიგებელი სისტემები აბსოლუტურად უწესრიგო არაა – კრისტალებისათვის დამახასიათებელი ატომების განლაგების პერიოდულობა ამ სისტემებში შენარჩუნებულია რამდენიმე საკოორდინაციო სფეროს საზღვრებში, თუმცა მის გარეთ ის ირღვევა. წესრიგის დარღვევის სტრუქტურა განასხვავებს

ამორფულ სხეულებს მინისაგან. არარეთგვაროვნებები, რომელზედაც ზემოთ იყო ლაპარაკი, არ წარმოადგენენ ეგზოტიკურ ცალკეულ წარმონაქმნებს და ამასთან ერთად ისინი არ არიან კრისტალური დეფექტების ანალოგები, არამედ არიან ფრაგმენტები, რომლებისგანაც მთლიანად აგებულია ამორფული სხეულები და მინები. მოუწესრიგებელი სისტემების მოცულობითი არაერთგვაროვნება, დამახასიათებელი ~ 1 ნმ მასშტაბით, იწვევს მთელ რიგ თავისებურებებს რხევით პროცესებში, ცვლის ელექტრონული ადგზნების რელაქსაციის მექანიზმს, განსაზღვრავს მუხტის გადამტანების სპეციფიკას.

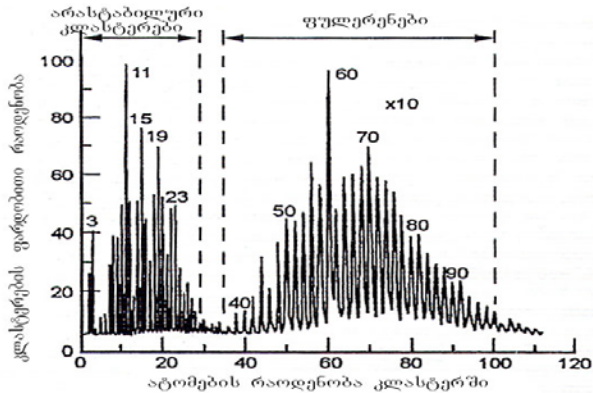
იქმნება შთაბეჭდილება, რომ ამორფული სხეულების აგებულებაში არანაირი უნივერსალობა არ არსებობს. ერთადერთი რისი გაკეთებაც შეიძლება ისაა, რომ შესწავლილ იქნას ყოველი კონკრეტული მასალა მისი სტრუქტურის აგების მცდელობით და მოძებნილ იქნას მისი თვისებების ცვლილების ინდივიდუალური ნიშნები. ეს მიდგომა, ერთი შეხედვით, პროდუქტიული არაა, მაგრამ ფართოდაა გავრცელებული. ამორფული სხეულის თვისებები და გეომეტრია მჭიდროდ არის დაკავშირებული ერთმანეთთან. უწესრიგობა ამორფულ სხეულებში ტოპოლოგიურია, ტოპოლოგიური დეფექტები არ შეიძლება აღმოფხვრილ იქნას ატომების მცირე გადაადგილებებით – ამისთვის საჭიროა სტრუქტურის გლობალური გარდაქმნა.

## თავი 4

### ფულერენები, ფულერიტები, ნანომილები, გრაფენები

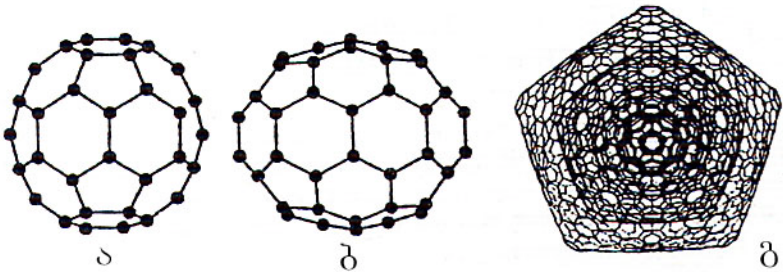
ნახშირბადი ბუნებაში საკმაოდ გავრცელებული ელემენტია და ის მყარი სახით არსებობს გრაფიტისა და ალმასის სახით. ხელოვნურად მიღებულ იქნა ნახშირბადის კიდევ ორი მოდიფიკაცია: ლონდსდელიტი და კარბინი. ლონდსდელიტი აღმოჩენილ იქნა მეტეორიტების შემადგენლობაში. 1985 წელს მკვლევართა ჯგუფმა, კერლის, ქროტოს, სმოლის, ჰიტის და ობრაიენის შემადგენლობით, ლაზერის სხივით აორთქლებული მყარი ნახშირბადის ორთქლის მას-სპექტროგრაფიაში აღმოაჩინა პიკები, რომლებიც

შეესაბამებოდნენ 60 – 70 ატომებისაგან შემდგარ კლასტერებს (ნახ. 4.1).



ნახ. 4.1. გრაფიტის ლაზერით აორთქლებისას მიღებული კლასტერების მას-სპექტრი

შემდგომმა კვლევებმა აჩვენეს, რომ აღმოჩენილი შენაერთებიდან ყველაზე სტაბილურია ის მოლეკულები, რომლებიც შეიცავენ ატომების ღუწვი რიცხვს, პირველ რიგში – 60 და 70 ატომისაგან შემდგარი მოლეკულები  $C_{60}$  და  $C_{70}$ .  $C_{60}$  სტრუქტურას გააჩნია სფეროს ფორმა, ხოლო  $C_{70}$ -ს – ელიფსოიდური (ნახ. 4.2).



ნახ. 4.2. ფულერონული მოლეკულები: ა –  $C_{60}$ ,  
ბ –  $C_{70}$ , გ – ნახშირბადის 100-ზე მეტი ატომის  
შემცველი ფულერენის სავარაუდო მოლეკულის სახე

ნახშირბადის ატომები განლაგებულია სფეროს ზედაპირზე ხუთკუთხედების (პენტაგონი) და ექვსკუთხედების (ჰექსაგონი) წვერობებში. ეს მოლეკულა მოგვაგონებს ფეხბურთის ბურთს, რომელსაც გააჩნია 12 პენტაგონი (შავი) და 20 ჰექსაგონი (თეთრი).  $C_{60}$  შეიძლება დაკრისტალდეს ისე, რომ შექმნას კუბური მესერი. ნახშირბადის პოლიედრულმა კლასტერებმა მიიღეს სახელწოდება ფულერენი, ხოლო ყველაზე ფართოდ გავრცელებულმა მოლეკულამ  $C_{60}$  – ბაკმინსტერფულერენი – ცნობილი ამერიკელი არქიტექტორის ბაკმინსტერ ფულერი (Buckminster Fuller) სახელისა და გვარის მიხედვით, რომელმაც დააპროექტა აშშ-ის პავილიონის სახურავი მონრეალში 1967 წელს გამართული გამოფენისათვის, ერთმანეთთან შერწყმული პენტაგონებისა და ჰექსაგონების სახით. ამრიგად, ფულერენი წარმოადგენს ნახშირბადის მეოთხე ალოტროპულ ფაზას (პირველი სამია – ალმასი, გრაფიტი და კარბინი). შემდეგში ჩვენ ფულერენს ვუწოდებთ  $C_{60}$ -ის მყარ ფაზას, ხოლო ფულერენის  $C_{60}$  ცალკეულ მოლეკულებს – ფულერენის მოლეკულებს.  $C_{60}$  მოლეკულა შეიცავს ხუთჯერადი სიმეტრიის მოლეკულებს (პენტაგონებს), რომლებიც არაორგანული ნივთიერებისათვის ბუნების მიერ აკრძალულია. თუმცა უნდა ვაღიაროთ, რომ ფულერენის მოლეკულა ორგანული მოლეკულაა, ხოლო თვითონ ფულერენი კი მოლეკულურული კრისტალია, რომელიც ერთმანეთთან აკავშირებს ორგანულ და არაორგანულ მატერიას.

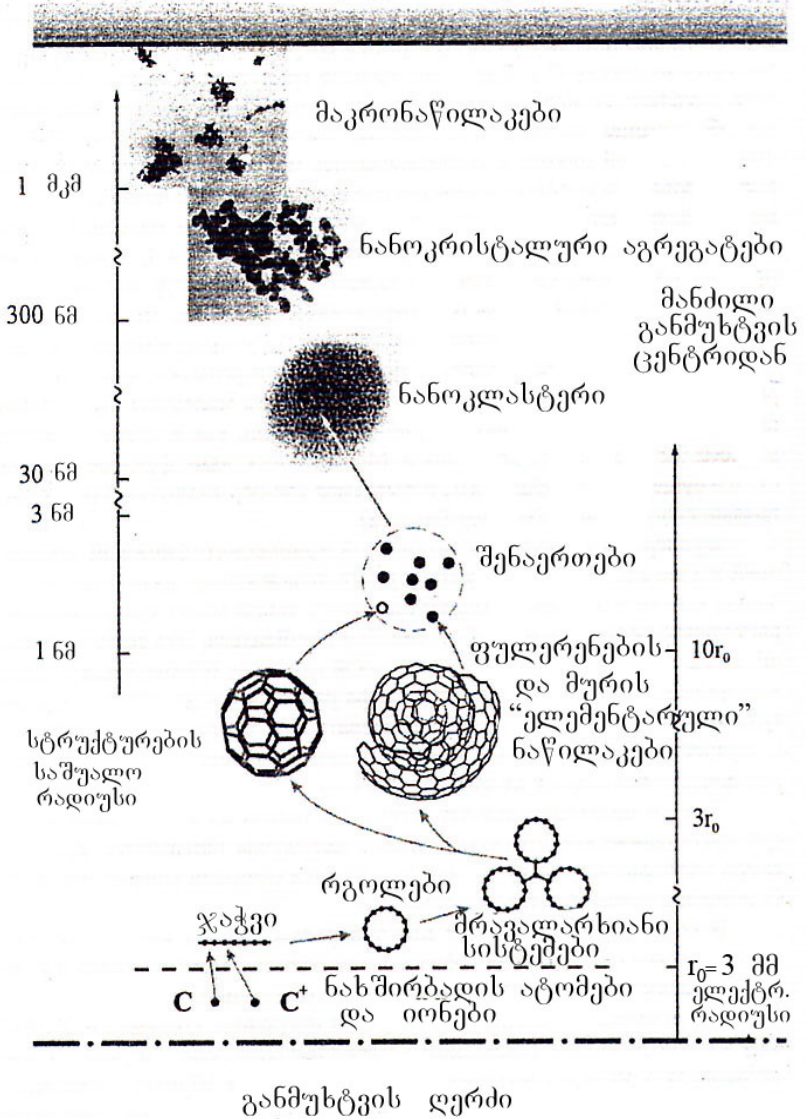
ფულერენის აღმოჩენას თან ახლავს წინაისტორია. ნახშირბადის მაღალსიმეტრიული მოლეკულის არსებობა პირველად იწინასწარმეტყველეს იაპონელმა მეცნიერებმა ოსავამ და ნოშიდამ 1970 წელს. 1985 წელს, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ინგლისელმა მეცნიერმა კროტომ თანამშრომლებთან ერთად მოახდინა  $C_{60}$  მოლეკულის სინთეზი. ამისათვის მათ გრაფიტის მყარი სამიზნე დაასხივეს ლაზერით, რის შედეგადაც მიიღეს 5000 – 10000 °C ტემპერატურის ქაოსური პლაზმა. სწორედ ამ პლაზმაში მოხდა  $C_{60}$  მოლეკულის სინთეზი, რისი იდენტიფიცირებაც მოახდინეს მას-სპექტრომეტრული მეთოდით, ანუ ხელსაწყოთი, რომელიც საშუალებას იძლევა დახარისხებულ იქნას ატომები და მოლეკულები მათი მასების მიხედვით. პლაზმიდან ფულერენების მოლეკულების სინთეზი (ნახ. 4.3) ბრწყინვალე მაგალითია იმისა, თუ როგორ შეიძლება ქაოსიდან მოწესრიგებული

სტრუქტურის წარმოქმნა. როგორც აღვნიშნეთ, გარკვეულ პირობებში ადგილი აქვს  $C_{60}$  მოლეკულების მოწესრიგებას სივრცეში ისე, რომ ფულერენის მოლეკულები განთავსდებიან კრისტალური მესრის კვანძებში, ან როგორც ამბობენ, წარმოიქმნება ფულერენის კრისტალი. იმისათვის, რომ ფულერენის მოლეკულები სივრცეში მოწესრიგებულად განლაგდნენ საჭიროა მათ შორის გარკვეული ურთიერთქმედების ძალების არსებობა, ეს ძალებია სუსტი – ვან-დერ-ვაალსის ძალები. ფულერენები ხასიათდებიან არაჩვეულებრივი კრისტალოგრაფიული სიმეტრიით და უნიკალური თვისებებით. მათი ყველა კოვალენტური კავშირი გაჯერებულია, ამიტომ ცალკეული მოლეკულები ერთმანეთთან დაკავშირებულია, როგორც აღვნიშნეთ, მხოლოდ ვან-დერ-ვაალსის სუსტი ძალებით. ეს კავშირი განპირობებულია იმით, რომ ელექტრულად ნეიტრალურ მოლეკულაში ელექტრონების უარყოფითი მუხტი და ბირთვის დადებითი მუხტი სირცეში ერთმანეთს დაცილებულია, რის გამოც ადგილი აქვს მოლეკულის პოლარიზაციას და, შესაბამისად, მოლეკულების ურთიერთქმედებას. ეს ურთიერთქმედება საკმარისია სფერული კრისტალური სტრუქტურის ასაგებად. ასეთ მასალებს ფულერიტებს უწოდებენ. სტაბილური მოლეკულები ხასიათდებიან ჯაჭვიანი კონფიგურაციებით, რომლებიც შექმნილია ხუთ- და ექვსწევრიანი რგოლებით. უმრავლეს შემთხვევაში ფულერიტების ნახშირბადის ატომებს გააჩნიათ სამი სივრცული კავშირი (ალმასის ფრაგმენტის მსგავსად). როგორც მოგვიანებით გაირკვა, არსებობენ ბუნებრივი ფულერენებიც. 1992 წელს ისინი აღმოჩენილ იქნა ბუნებრივი ნახშირბადის მინერალში – შუნგიტში (თავისი სახელი მან მიიღო კარელიის სოფელ შუნგიტის სახელიდან). მართალია, რომ შუნგიტში ფულერენის შემცველობა უმნიშვნელოა – არ აღემატება 3 – 10 %. კიდევ უფრო მეტიც, 1993 წელს შუნგიტში აღმოჩენდა ნახშირბადის სხვა მრავალატომიანი მოლეკულები და მიკრონაწილაკები –  $C_{70}$ , ნანომილები და სხვა.

ფულერენების მიღების კლასიკური სქემა მდგომარეობს ნახშირბადის ვაკუუმში აორთქლებაში, რის შედეგადაც მიიღება გადახურებული ( $10^4$  K-მდე) ნახშირბადის ორთქლი. შემდეგ ხდება გადახურებული ორთქლის ინტენსიური გაცივება ინერტული აირის ნაკადში, რის შედეგადაც გამოილეკება ფხვნილი, რომელიც შეიცავს დიდი რაოდენობით ორი სახის კლსტერებს (მოლეკულები) – მცირე ზომის ნახშირბადის



პლაზმური რეაქტორის კედელი



ნახ. 4.3. ფულერენშემცველი მურის წარმოქმნის სქემა

ატომების კენტი რაოდენობით ( $C_{25}$ ) და დიდი დიამეტრის ნახშირბადის ატომების ლუწი რაოდენობით ( $C_{60}, C_{70}$ ). შემდეგ შესაძლებელია, მაგალითად, ფხვნილური მეტალურგიის მეთოდების გამოყენებით მათი ერთმანეთისაგან დაშორება. ამას ხელს უწყობს ის გარემოებაც, რომ პირველი ჯგუფის კლასტრები არ ხასიათდებიან მაღალი სტაბილურობით.

ფულერენები თერმულად საკმაოდ სტაბილური სტრუქტურებია. ასე მაგალითად, სამეცნიერო ლიტერატურაში აღწერილია შემთხვევა, როდესაც  $C_{60}$  მოლეკულამ შეინარჩუნა თავისი სტაბილურობა 1700 K-მდე გახურებისას.

უნდა აღინიშნოს, რომ მოლეკულური და მყარსხეულოვანი ქიმიის მიღწევებმა შესაძლებელი გახადა  $C_{60}$  მოლეკულების სინთეზი სხვა ელემენტებთან.

ამჟამად საკმაოდ კარგად არის დამუშავებული ფულერენების ლეგირების მეთოდოლოგია. მაღალი წნევების გამოყენება კი ფულერენის ორი მოლეკულის შეერთების საშუალებასაც კი იძლევა.

ფულერენის მატრიცის საფუძველზე თხელი კომპოზიციური ფირების (200 – 300 ნმ სისქის) მისაღებად გამოიყენება წინასწარ მოცემული შემადგენლობის ნარევის ვაკუუმური დაფენის მეთოდი ფუძეშრებზე, მაგალითად,  $GaAs$ -ზე (ნახ. 4.4). ფულერენ  $C_{60}$  –  $CdTe$ -ის ფირი მიღებულ იქნა შემდგენაირად: ჯერ აიღეს 99,98 % სისუფთავის  $C_{60}$  და  $CdTe$ -ის ნაწილაკები და ერთობლივად დააქუცმაცეს 1 მკმ ზომის მარცვლის მქონე ფხვნილად და  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ისინი შეაძვავეს ერთმანეთს, რის შემდეგაც მიღებული მასა ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით დააფინეს ფუძეშრებზე (ვაკუუმი კამერაში  $10^{-6}$  ტორი, ფუძეშრის ტემპერატურა  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). მიღებული ფირი ქიმიურად საკმაოდ ერთგვაროვანი იყო.

ფულერენების ძალიან მაღალი სიმტკიცე საშუალებას იძლევა მათ ფუძეზე შეიქმნას ზემტკიცე მასალების, მათ შორის ალმასების დასამუშავებელი ფულერიტული მიკრო- და ნანონისტრუმენტები.  $C_{60}$ -საგან დამზადებული ფულერიტული პირამიდები გამოიყენება ატომურ-ზონდურ მიკროსკოპებში ალმასის მოცულობითი და ფიროვანი ობიექტების სიმტკიცის შესასწავლად. ფულერენები და მათი შენაერთები ასევე გამოიყენება ელექტრონულ ოპტიკურ სისტემებში.



ნახ. 4.4. “ფულერენ  $C_{60}$  – 40%  $CdTe$ ”-ის ფირის ზედაპირი

ფულერენები პერსპექტიული მასალებია ნანოსტრუქტურების შესაქმნელად. ფულერენული ფირების გამოყენება შესაძლებელია ორგანოზომილებიანი ფოტონური კრისტალების შესაქმნელად. ამასთან ფულერონული ფირების ოპტიკური თვისებების შეცვლა შესაძლებელია მათში ნახევარგამტარული მასალების, მაგალითად,  $CdSe$ -ისა და  $CdTe$ -ის, დამატებით.

დიდი ინტერესი გამოიწვია 1991 წელს ამერიკელი მეცნიერების ცნობამ კალიუმით ლეგირებული ფულერენის ზეგამტარობის შესახებ, ზეგამტარ მდგომარეობაში 18 K-ზე გადასვლის ტემპერატურით. შემდგომ აღმოჩენილ იქნა, რომ ფულერიდები სხვა ტუტე ლითონების (მაგალითად, ნატრიუმი) ფუძეზე ასევე წარმოადგენენ ზეგამტარებს. ამასთან გადასვლის ტემპერატურა შეადგენს 42 K-ს, ე.ი. ზოგიერთი მეტალოფულერიდები წარმოადგენენ მაღალტემპერატურულ ზეგამტარებს. 1994 წელს აღმოჩენილ იქნა კიდევ უფრო მაღალი გადასვლის ტემპერატურის მქონე მასალა შუნგინიტის ფუძეზე  $C_{60}$ , რომლის ზეგამტარ მდგომარეობაში გადასვლის ტემპერატურა თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე მაღალია.

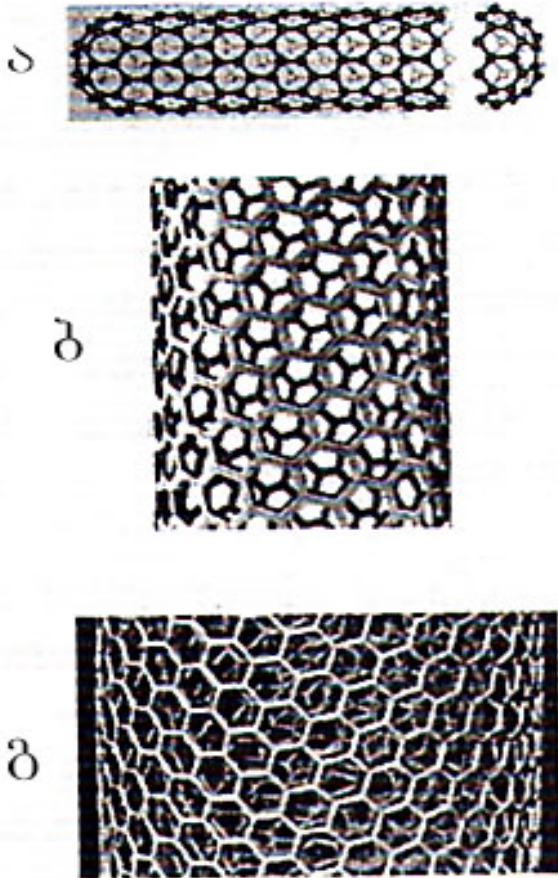
ლევირებული ფულერენების მეორე საინტერესო თვისებაა ფერომაგნეტიზმი, რომელიც აღმოჩენილ იქნა 1991 წელს. მიღებულ იქნა რბილი ფერომაგნეტიკი  $C_{60}$ -ტუბა – ტეტრადიმეტილამონოეთილენი კიურის ტემპერატურით 16 K. 1992 წელს იოდით და ბრომით ლევირებული ფულერენის საფუძველზე დამზადებულ იქნა ფერომაგნეტიკი კიურის ტემპერატურით 30 K.

ამჟამად დიდი ყურადღება ეთმობა ფულერენების და ფულერიდების თვისებების კვლევას და მათი გამოყენების გზების ძიებას ელექტრონიკაში, ბიოლოგიაში, მედიცინასა და სხვა დარგებში.

ისმის კითხვა რატომ არ მოხდა ფულერენების აღმოჩენა უფრო ადრე – ის ხომ ისეთი გავრცელებული ელემენტისაგან მიიღება, როგორიცაა ნახშირბადი? ამის ორი მიზეზი არსებობს: პირველი ნახშირბადის ატომებს შორის კოვალენტური კავშირი იმდენად ძლიერია, რომ მის გაწყვეტას სჭირდება ძალიან მაღალი ტემპერატურა – 4000 °C; მეორეც – მის აღმოსაჩენად საჭიროა ძალიან რთული აპარატურა – მაღალი გარჩევის უნარიანობის გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპი. ამჟამად დადგენილია, რომ, ნანონაწილაკებს შეიძლება ჰქონდეთ ეგზოტიკური ფორმები. პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით, ნანოელექტრონიკისათვის, რომელიც ამჟამად თანადათან ენაცვლება მიკროელექტრონიკას, დიდ ინტერესს წარმოადგენს ნანომიდეები.

ნანომიდეები. ისინი აღმოჩენილ იქნა 1991 წელს იაპონელი მეცნიერის იჯიმას მიერ, ფულერენის შესაქმნელი ელექტული რკალური აპარატურის ელექტროდების ზედაპირის შესწავლის დროს. ისინი წარმოადგენდნენ რამდენიმე ათეულ კონცენტრულ ნახშირბადის ნანომიდეებს, რომლებიც განლაგებული იყო ერთი საერთო ცენტრალური ნახვრეტის ირგვლივ. ნანომიდეების კედლებს შორის მანძილი ტოლი იყო გრაფიტში ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილის – 0.34 ნმ. ნანომიდეების შიგა დიამეტრი იცვლება 0.4-დან რამდენიმე ნმ-მდე, ხოლო გარე დიამეტრი – 2-დან 20 – 30 ნმ-მდე, ფენების რაოდენობისაგან დამოკიდებულებით. ნანომიდეების გვერდები ჩვეულებრივ დახურულია გრაფიტის ხუთკუთხა დეფექტების ბადით. ნანომიდეების სიგრძე იცვლება 1 ნმ-დან რამდენიმე სანტიმეტრამდე.

ამრიგად ნანომილი არის გრძელი ცილინდრი, რომელიც შექმნილია ნახშირბადის ფიჭური ექვსკუთხა მესრისაგან და რომლის ფუძეები წარმოადგენენ ფულერენის ორ ფრაგმენტს (ნახ. 4.5).



ნახ. 4.5. ნანომილების სქემატური გამოსახულება:  
ა – ნანომილი; ბ – ერთკედლა ნანომილი,  
გ – მრავალკედლა ნანომილი

მილის დიამეტრი დამოკიდებულია ნახევარფულერენების ზომისაგან, რომელთაგანაც ფორმირებულია სტრუქტურის ბოლოები. 1993 წელს პირველად გამოჩნდა მონაცემები ერთკედლა ნახშირბადის ნანომილების შესახებ, რომლებიც წარმოადგენენ გრაფენის ფურცლისაგან შემდგარ უნაკერო ცილინდრებს. მათი დიამეტრი იცვლება 0.4-დან 2 – 3 ნმ-მდე, ხოლო სიგრძე ჩვეულებრივ არ აღემატება მიკრომეტრს.

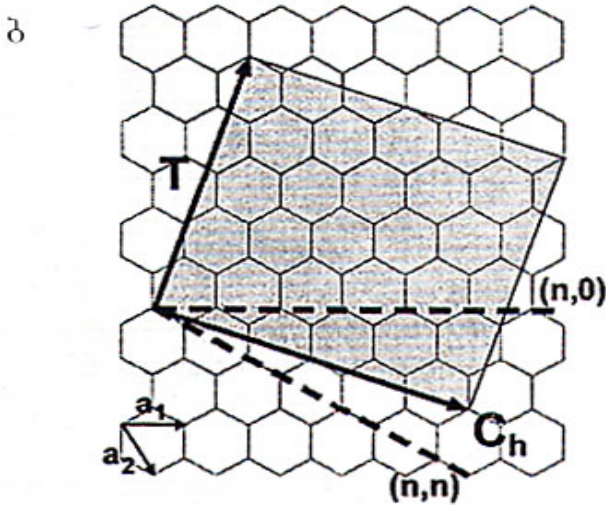
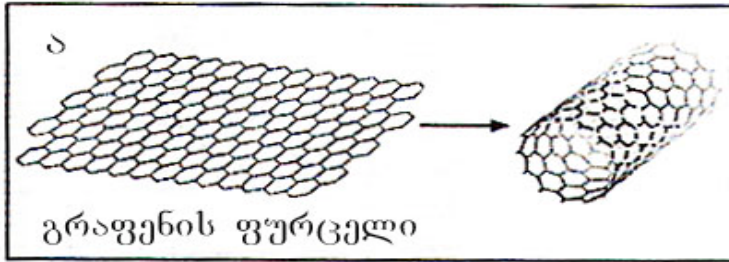
ცალკედლა ნანომილები ერთიანდებიან და ქმნიან ბმულებს (თოკს). ბმულებში ისინი განლაგებულია ექვსკუთხედის წვეროებში და წარმოადგენენ კრისტალურის მსგავს სტრუქტურას. ერთკედლა ნანომილები შეიძლება განხილულ იქნან, როგორც ცილინდრის სახით დახვეული, გრაფიტის ფურცლის ზოლები (ნახ. 4.6ა), დიაგრამა შეესაბამება  $(n, m) = (4, 2)$  შემთხვევას. ერთკედლა ნანომილის დიამეტრი და სპირალურობა ცალსახად ხასიათდება ვექტორით

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m),$$

რომელიც ორგანზომილებიან (2D) გრაფიტის ფურცელზე აერთიანებს კრისტალოგრაფიულად ეკვივალენტურ უბნებს,  $\vec{a}_1$  და  $\vec{a}_2$  - წარმოადგენენ გრაფიტის მესრის ვექტორებს, ხოლო  $n$  და  $m$  მთელი რიცხვებია.

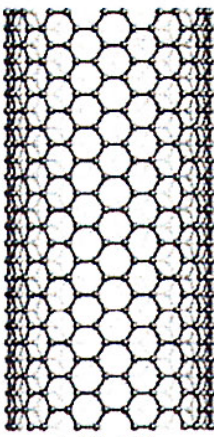
ზღვრული აკირალური შემთხვევები:  $(n, 0)$  ე.წ. “ზიგზაგ”-კონფიგურაციები და “სავარძელ”-კონფიგურაციები ნახ. 4.6 ბ-ზე მონიშნულია წყვეტილი წირებით. ტრანსლაციის  $\vec{T}$  ვექტორი მიმართულია მილის ღერძის პარალელურად და  $\vec{C}_h$  ვექტორის მართობულად, მისი სიდიდე წარმოადგენს მილის  $(m, n)$  უჯრედის სიგრძეს.  $\vec{T}$  და  $\vec{C}_h$  ვექტორებით დაფარული, დახვეული უბანი (ნახ. 4.6ბ) შეესაბამება მილის გამეორებად უჯრედს –  $(n, m)$ , შესაბამისად ნანომილის  $(n, m)$  სიმეტრია განსაზღვრავს მისი ელემენტარული უჯრედის ზომას, რომელიც შესაძლებელია მნიშვნელოვნად იცვლებოდეს მილიდან მილამდე.

ელექტრონული ზონური სტრუქტურის გათვლების მიხედვით,  $(n, m)$  ინდექსები განსაზღვრავენ ერთკედლა ნანომილი ლითონი იქნება თუ ნახევარგამტარი. ნანომილებს, რომლებსაც შეესაბამება  $(n, 0)$  ან  $(n, n)$  ტრანსლაციური ინდექსები, გააჩნიათ ერთი არეკვლის სიბრტყე და შესაბამისად ხასიათდებიან ხრახნული სიმეტრიის ორი ოპერაციით. ნანომილების ყველა წყობას გააჩნია სამი ეკვივალენტური



ნახ. 4.6. ერთკედლა ნანომილი: ა – ნანომილის მიღების სქემა უსასრულო გრაფენის ფურცლის დახვევის გზით, ბ – ორგანზომილებიანი გრაფენის ფურცლის სქემა

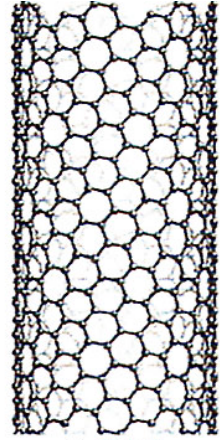
ხრახნული ოპერაცია.  $(n, 0)$  ტიპის ნანომილები, ზოგადად, შეესაბამებიან ე.წ. “ზიგზაგის” ტიპის ნანომილებს (მაგალითად,  $(8,0)$  ტიპის ნანომილები), მაშინ როდესაც  $(n, n)$  ტიპის ნანომილებს ეწოდებათ “სავარძლის” ტიპის ნანომილები (მაგალითად,  $(10,10)$  ტიპის ნანომილები) – ნახ. 4.7.



ა (11,11)



ბ (18,0)



გ (14,7)

ნახ. 4.7. ერთკედლა ნახშირბადის ნანომილების კომპიუტერული გამოსახულებები: ა – “სავარძლის” ტიპის, ბ – “ზიგზაგის” ტიპის, გ – ხირალური ტიპის

ნახ. 4.7-ზე ნაჩვენებია ერთკედლა ნახშირბადის ნანომილების კომპიუტერული გამოსახულებები.

$(m, n)$  ტიპის კირალური რიცხვები ერთკედლა ნანომილების დიამეტრთან დაკავშირებულია ფორმულით:

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

სადაც  $d_0 = 0.142$  ნმ და წარმოადგენს გრაფიტულ სიბრტყეში C-C კავშირის სიგრძეს. მეორეს მხრივ, კირალური კუთხე და კირალური რიცხვები ერთმანეთთან დაკავშირებულია ფორმულით:

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

აბ

$$\alpha = \tan^{-1}[\sqrt{3}n/(2m + n)],$$



სადაც  $\alpha$ , ექვსკუთხედების ბადის გეომეტრიული სიმეტრიის შესაბამისად, შემოსაზღვრულია პირობით  $0 \leq \alpha \leq \pi/6$ . ამასთან  $\alpha = 0^\circ$  “სავარძელ”-ნანომილისათვის და  $\alpha = 30^\circ$  “ზიგზაგ”-კონფიგურაციისათვის. ნანომილის ღერძი განთავსებულია ერთ წრფეზე ექვსკუთხედის ორი კავშირის გასწვრივ (10,10) “სავარძელ” ტიპის ნანომილისათვის.

ნახ. 4.8-ზე გამოსახულია  $10 \times 10$  ნმ<sup>2</sup> ზომის, ერთკედლა ნახშირბადის ნანომილის სკანერული გვირაბული მიკროსკოპის ტოპოგრამის საგანზომილებიანი გამოსახულება. ნანომილის დიამეტრი შეიძლება შეფასდეს, როგორც სტრუქტურის სიმაღლე –  $0.98 \pm 0.03$  ნმ. ნანომილის და Si-ის ფუძეშრის ერთდროული მაღალი ატომური გარჩევისუნარიანობა გულისხმობს გაჭუჭყიანების ძალიან დაბალ დონეს.



ნახ. 4.8.  $10 \times 10$  ნმ<sup>2</sup> ზომის, ერთკედლა ნახშირბადის ნანომილის სკანერული გვირაბული მიკროსკოპის ტოპოგრამის სამგანზომილებიანი გამოსახულება. ნანომილი შექმნილია ფიზასორბციული მეთოდით Si(100)-2x1:1H-ის ზედაპირზე მაღალი ვაკუუმის პირობებში

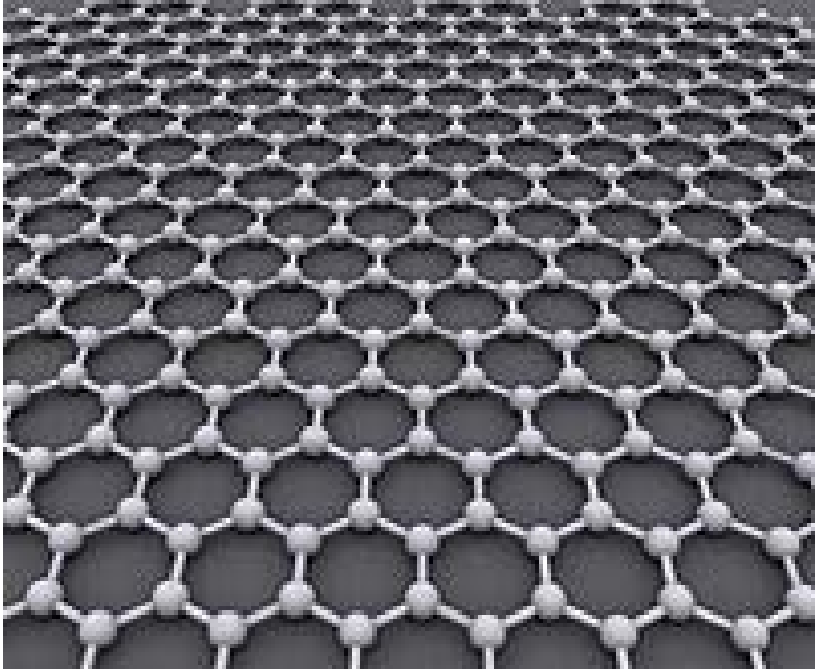
გრაფენი წარმოადგენს მასალას, რომელიც შედგება ნახშირბადის ზოლისაგან, რომლის სისქეც მხოლოდ

ნახშირბადის ერთი ატომის ტოლია (ნახ. 4.9). ის პირველად მიღებულ იქნა 2004 წელს მანჩესტერის უნივერსიტეტის თანამშრომლების გეიმისა და ნოვოსიოლოვის მიერ. აღსანიშნავია, რომ გრაფენის ფურცელი, რომელიც მოთავსებულია ოქსიდირებული სილიციუმის ფუძეშრებე შეიძლება დავინახოთ კარგი ოპტიკური მიკროსკოპით. გრაფენის ატომები ქმნიან ჰექსაგონალურ კრისტალურ მესერს (ფუტკრის ფიჭების სახით); მეზობელ ატომებს შორის მანძილი 0.142 ნმ-ის ტოლია. ეს წყობა იმდენად მჭიდროა, რომ არ ატარებს ჰელიუმის მცირე ატომებსაც კი.

გრაფენზე ექსპერიმენტების განუხრელი ზრდა გვიჩვენებს, რომ ის ძალიან პერსპექტიული მასალაა ფართო გამოყენების თვალსაზრისით, მაგრამ ამისათვის საჭიროა მრავალი თეორიის შექმნა და არაერთი ექსპერიმენტის ჩატარება.

ტერმინი “გრაფენი”, როგორც გრაფიტის ერთფენიანი ფენის სახელი, გაჩნდა 1987 წელს. ამ მასალის თეორიული შესწავლა დაიწყო ჯერ კიდევ 1947 წელს. კანადელმა ფიზიკოსმა უოლტემმა. მან გათვალა ელექტრონების მოძრაობის კანონზომიერებები და აღმოაჩინა, მის გარკვეულ უბნებზე ელექტრონების ენერჯის დამოკიდებულება მათი იმპულსისაგან (დისპერსიის კანონი) წრფივია. მაგრამ გრაფენის მიღება 2004 წლამდე ვერ მოხერხდა. ამის მიზეზია ის, რომ გრაფენი ცდილობს მინიმუმადე დაიყვანოს თავისი ზედაპირული ენერჯია და ამის გამო ის იხვევა (დაახლოებით ასე იქცევა რულონად დახვეული ვატმანის ქაღალდი, როცა ვცდილობთ მის გაშლას). მკვლევარებს ოპტიმიზმს არ მატებდა ისეთი ავტორიტეტული ფიზიკოსების განცხადება როგორებიც იყვნენ ლანდაუ და პაიერლსი, რომელიც გაკეთდა 70 წლის უკან, იმის თაობაზე, რომ კრისტალის ორგანოზომილებიანი ფორმა არ შეიძლება თავისუფლად არსებობდეს, რადგანაც სითბური ფლუქტუაციების გამო ატომების წანაცვლება იმდენად დიდია, რომ ის იწვევს კრისტალური მესრის დესტაბილიზაციას და დაშლას ცალკეულ ნაწილებად. ამდენად მოულოდნელი იყო გეიმისა და ნოვოსიოლოვის ნაშრომი, რომელშიც მათ აღწერეს გრაფენის სტაბილიზაციის წარმატებული ცდა. დაუჯერებელია, მაგრამ ფაქტია, რომ მათ გრაფენის სინთეზი მოახდინეს ჩვეულებრივი სკოჩ-ლენტის საშუალებით. ისინი პიროლიტური გრაფიტის ფირფიტას (პიროლიტური გრაფიტი გამოიყენება სკანირებადი გვირაბული მიკროსკოპისა და ატომურ ძალური

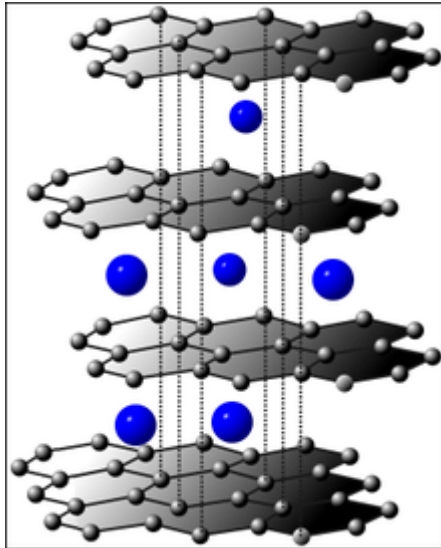
მიკროსკოპების კალიბრებისათვის და მიიღება ნახშირბადის გამოწვეით 3300 K-ზე) (ნახ. 4.10) აწებებდნენ სკოხს, ხოლო



ნახ. 4.9. გრაფენის კრისტალური სტრუქტურა  
წარმოადგენს ჰექსაგონალურ კრისტალურ მესერს

შემდეგ აძრობდნენ მას და ამ პროცედურას იმეორებდნენ მანამ, სანამ გრაფიტი არ გახდებოდა ძალიან თხელი. სკოხით მანიპულირების შემდეგ გრაფიტი გადაჰქონდათ დაუანგული სილიციუმის ფუძეშრეზე. ყოველ ჯერზე ლენტას მიჰქონდა გრაფიტის გარკვეული ფენა. როგორც ხშირად დიდი აღმოჩენებისას ხდება მკვლევარებს გარკვეულ წილად გაუმართლათ. საქმე იმაშია, რომ გრაფენის დეტექტირება ატომურ-ძალური ელექტრონული და მასკანირებელი მიკროსკოპით ტექნიკურად თითქმის შეუძლებელია. ამიტომ

ნახშირბადის მონოფენის მოსაძებნად მათ გამოიყენეს ჩვეულებრივი მიკროსკოპი. სილიციუმის ოქსიდის ფუძეშრის სისქე (300 ნმ), რომელზედაც მათ დაჰქონდათ ნახშირბადის ფენა იმდენად იღბლიანად აღმოჩნდა შერჩეული, რომ

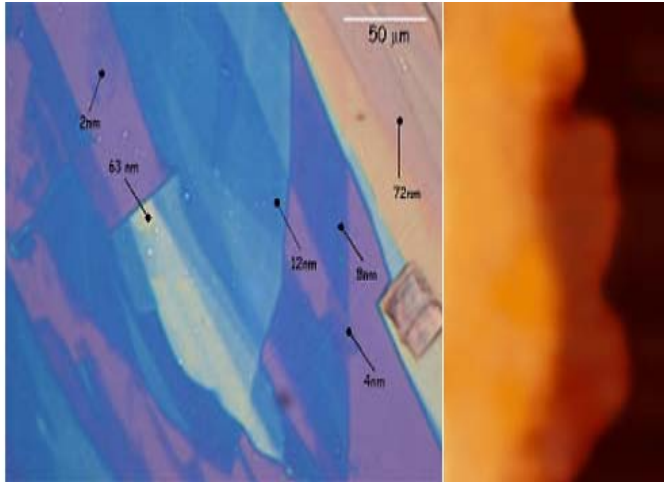


ნახ. 4.10. გრაფიტის ფენები

სინათლის ინტერფერენციის გამო სხვადასხვა სისქის უბნებს გააჩნდათ საკუთარი სხვადასხვა შეფერილობა, როგორც ეს ნახ. 4.11-ზეა ნაჩვენები. ყველაზე დაბალ კონტრასტული, თითქმის უფერო უბნები, შეესაბამებოდნენ ყველაზე თხელ უბნებს. სწორედ მათ შორის აღმოჩენილ იქნა გრაფენი. მხოლოდ შემდეგ – ელექტრონულ ძალური მიკროსკოპის გამოყენებით მკვლევარები დარწმუნდნენ, რომ მათ მიღებული ფენა მართლაც ერთფენიანია და უნდა იწოდებოდეს გრაფენად.

მიუხედავად იმისა, რომ პირველად მიღებული გრაფენის ნაწილაკების ზომები ძალიან მცირე იყო (დაახლოებით 1 მკმ) მეცნიერებმა სპეციალური მოწყობილობით მათ მიუერთეს ელექტროდები და შეისწავლეს ელექტრული თვისებები.

აღმოჩნდა, რომ ნახშირბადის ფორმის ახალი თვისებები არსებითად განსხვავდება სამგანზომილებიანი ნივთიერების თვისებებისაგან. კერძოდ, დადასტურებული იქნა თეორეტიკოსების აზრი, ელექტრონების დისპერსიის კანონის წრფივობის შესახებ, თუმცა ფიზიკოსებისათვის ცნობილი იყო, რომ ენერჯის იმპულსისაგან ასეთივე დამოკიდებულება



ნახ. 4.11. მარცხნივ – არაერთგვაროვანი სისქის გრაფიტის ფირფიტის ფოტოგრაფია. ცალკეული უბნების სისქე მოყვანილია პირდაპირ სურათზე (მონაცემები მიღებულია ატომურ-ძალოვანი მიკროსკოპით) მასშტაბური სახაზავის სიგრძე 50 მკმ-ს ტოლია. მარჯვნივ ნაჩვენებია გრაფენის გამოსახულება, რომელიც მიღებულია ატომურ-ძალოვანი მიკროსკოპით. შავი უბანი შეესაბამება დაჟანგული სილიციუმის ფუძეშრეს, მუქი ნარინჯისფერი კი – 0.5 ნმ სისქის გრაფენს, ღია ნარინჯისფერი – 2 ნმ სისქის გრაფენს, რომელიც რამდენიმე ფენას შეიცავს

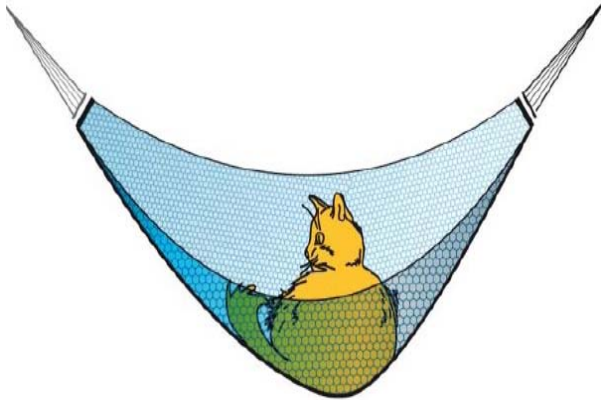
დამახასიათებელია ფოტონებისათვისაც – უმასო ნაწილაკები, რომლებიც სივრცეში სინათლის სიჩქარით ვრცელდებიან. გამოდიოდა, რომ ელექტრონებს გრაფენში, როგორც ფოტონებს მასა არა აქვთ. მაგრამ ისინი მოძრაობენ ფოტონებზე 300-ჯერ ნაკლები სიჩქარით და გააჩნიათ ნულისაგან განსხვავებული

მასა (გაუგებრობის თავიდან ასაცილებლად შევნიშნოთ, რომ ელექტრონის ნულის ტოლი მასა დაიშორება მხოლოდ გრაფენის ფარგლებში. ასეთი ელექტრონის გრაფენიდან გამოყვანის შემთხვევაში ის შეიძენდა ჩვეულებრივ თვისებებს). ელექტრონების დისპერსიის წრფივი კანონი და აგრეთვე ის, რომ ისინი წარმოადგენენ ფერმიონებს (გააჩნიათ ნახევრად მთელი სპინი) აუცილებელს ხდის გრაფენის აღწერისათვის გამოყენებულ იქნას არა შრედინგერის განტოლება, როგორც მყარი ტანის ფიზიკაში, არამედ დირაკის განტოლება. ამიტომ ელექტრონებს გრაფენში უწოდებენ დირაკის ფერმიონებს, ხოლო გრაფენის კრისტალის გარკვეულ უბნებს სადაც დისპერსია წრფივია – დირაკის წერტილებს. ვინაიდან ელექტრონების ასეთი ქცევა დამახასიათებელია რელატივისტური (სინათლის სიჩქარის ტოლი სიჩქარით მოძრავი ნაწილაკები) ნაწილაკებისათვის, შესაძლებლობა ჩნდება გრაფენში ექსპერიმენტალურად მოდელირებულ იქნას მაღალი ენერგიის ფიზიკის ზოგიერთი ეფექტი (კლეინის პარადოქსი), რომელთა შესწავლაც ჩვეულებრივ ამანქარებელზე ხორციელდება. მაკროსკოპულ მასშტაბში დისპერსიის წრფივი კანონი იძლევა, რომ გრაფენი ნახევრადლითონია, ანუ ნახევარგამტარი ნულის ტოლი აკრძალული ზონის სიგანით, ხოლო მისი გამტარებლობა ნორმალურ პირობებში არაა ნაკლები სპილენძის გამტარებლობაზე. უფრო მეტიც, მისი ელექტრონები ძალიან მგრძნობიარე არიან გარეშე ელექტრული ველის მიმართ, ამიტომ ელექტრონების ძვრადობა გრაფენში ოთახის ტემპერატურაზე თეორიულად შეიძლება რეკორდულ მნიშვნელობებს აღწევდეს – 100-ჯერ მეტი ვიდრე სილიციუმში, 20-ჯერ მეტი ვიდრე გალიუმის არსენიდში. ეს ორი ნახევარგამტარი, გერმანიუმთან ერთად ყველაზე ხშირად გამოიყენება ელექტრონიკაში ხელსაწყოების შესაქმნელად (ინტეგრალური სქემები, დიოდები, დეტექტორები და ა.შ.), ხოლო მათი სწრაფქმედება მით მეტია, რაც მეტია მუხტის მატარებლების ძვრადობა.

გრაფენმა დაამყარა სითბოგამტარობის რეკორდიც. ექსპერიმენტალურად გაზომილი სითბოგამტარობა 10-ჯერ მაღალია სპილენძის სითბოგამტარობაზე, რომელიც, როგორც ცნობილია, შესანიშნავი სითბოს გამტარი მასალაა. აღსანიშნავია, რომ გრაფენის აღმოჩენამდე სითბოგამტარობის რეკორდი ეკუთვნოდა ნახშირბადის სხვა ალოტროპიულ სახეს

– ნახშირბადის ნანომილს. გრაფენმა მისი მაჩვენებელი გააუმჯობესა 1.5-ჯერ.

გრაფენი ხასიათდება მაღალი სიმტკიცით. თვალსაჩინოებისათვის განვიხილოთ გრაფენის 1 მ<sup>2</sup> ფართობის ჰიპოთეტური ჰამაკი (ნახ. 4.12). ვიცით რა გრაფენის ზედაპირილი სიმკვრივე (0.77 მგ/მ<sup>2</sup>), ადვილად გამოვთვლით, რომ ასეთი ჰამაკის მასაა 0.77 მილიგრამი. მიუხედავად გარეგნული სიმეიფისა მას შეუძლია გაუძლოს 4 კგ-მდე დატვირთვას (დიდი კატის მასა). თუმცა ორგანოზომილებიანი გრაფენის სიმტკიცის შედარება სამგანზომილებიანი მასალის სიმტკიცესთან არაკორექტულია, ფოლადის ამავე სისქის “კრიტიკული” მასა, რომელიც გაწყვეტას გამოიწვევდა, 100-ჯერ ნაკლებია, ე.ი. გრაფენის სიმტკიცე ორი რიგით აღემატება ფოლადის სიმტკიცეს. რაც შეეხება ოპტიკურ თვისებებს, გრაფენი შთანთქავს მასზე დაცემული ხილული სინათლის დაახლოებით 2.3 % იმისდა მიხედვით, თუ რისი ტოლია დაცემული ტალღის სიგრძე. გრაფენი (საგულისხმოა, რომ თეორიულ გათვლებში ეს 2.3 % გამოისახება  $\pi$  რიცხვის ნამრავლით ფაქიზი სტრუქტურის მუდმივაზე  $\alpha$ , რომელიც განსაზღვრავს ელექტრომაგნიტური ურთიერთქმედების ძალას). ეს იმას ნიშნავს, რომ გრაფენი პრაქტიკულად უფეროა.

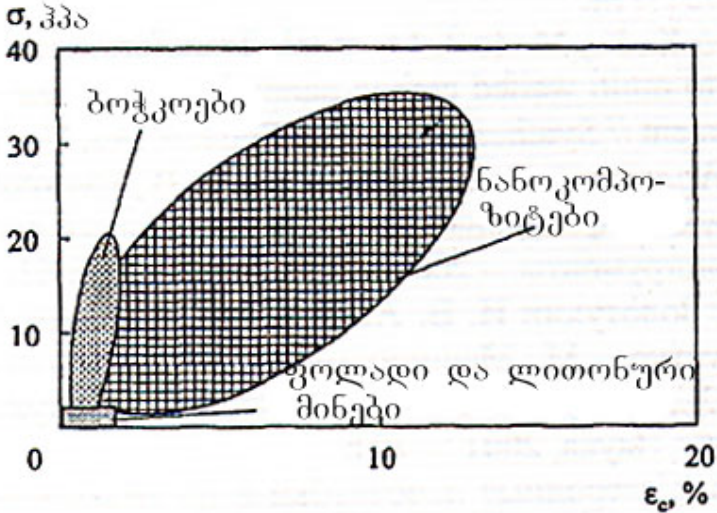


ნახ. 4.12. გრაფენის მექანიკური სიმტკიცის საილუსტრაციო მაგალითი

## თავი 5

### ნანოკომპოზიციური მასალები

ე.წ. ნანოკომპოზიციური მასალები ეწოდებათ ისეთ მასალებს, რომლებიც წარმოადგენენ პეტროგენულ სისტემებს და შეიცავენ ერთ ფაზას მაინც, რომლის სტრუქტურული ელემენტის ზომაც ნაკლებია 100 ნმ-ზე. ნანოკომპოზიტების შექმნას საფუძვლად უდევს ერთ მასალაში მისი შემადგენელი კომპონენტების საუკეთესო თვისებების გაერთიანება, რომელიც მიმართულია ფიზიკო-მექანიკური, ქიმიური, მაგნიტური, მაღალტემპერატურული თვისებების გაუმჯობესებისა და ნანოსტრუქტურის სტაბილიზაციისაკენ. ნახ. 5.1-ზე ნაჩვენებია თანამედროვე მასალების პერსპექტიული განვითარების უბნები.

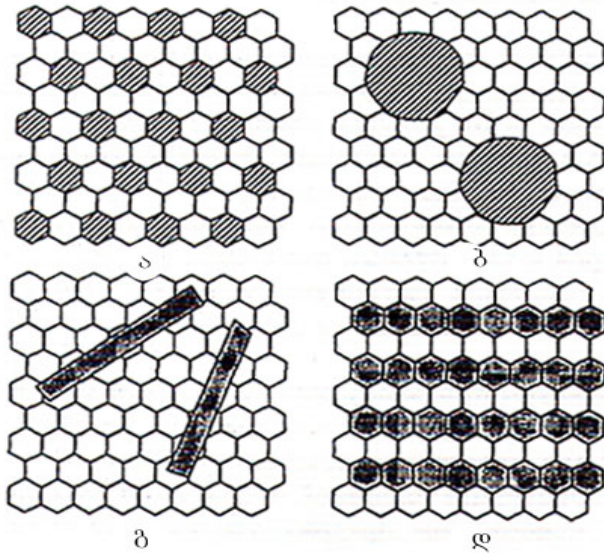


ნახ. 5.1. თანამედროვე მასალების პერსპექტიული განვითარების უბნები

ამჟამად მიღებულია ათეულობით მაღალი ფიზიკო-ქიმიური თვისებების მქონე ნანოკომპოზიტი. იაპონელმა მეცნიერმა



ნიშისარამ პირველმა მოახდინა ნანოკომპოზიტების კლასიფიცირება, რასაც საფუძლვად დაუღო მატრიცისა და მეორე ფაზის მარცვლის გეომეტრიული ზომები. დღევანდლამდე აღწერილი და დამუშავებული ნანოკომპოზიტები წარმოადგენენ მიკრო-ნანოკომპოზიტებს და არა ნანო-ნანოკომპოზიტებს, რომლებშიც, როგორც მატრიცას ასევე სხვადასხვა ჩანართებს ნანოზომები გააჩნიათ. როგორც დრომ აჩვენა ნანოკომპოზიტებისათვის, საჭიროა ახალი კლასიფიკაციის შემუშავება, რომელშიც მატრიცა ნანოკრისტალურია, ხოლო მეორე ფაზას შეიძლება ჰქონდეს სხვადასხვა დისპერსიულობა და მორფოლოგია (ნახ. 5.2).

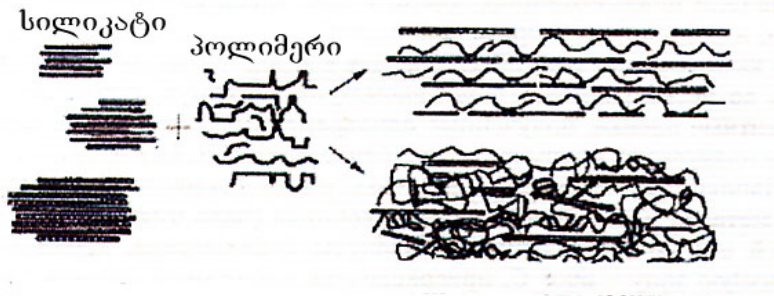


ნახ. 5.2. ნანოკომპოზიტების ტიპები; ა – ნანო-ნანო; ბ – ნანო-მიკრო; გ – ნანო-ნანოძაფი; დ – ნანო-ნანოფენა

ნანოკომპოზიტები ცალკე განხილვას იმსახურებენ, ვინაიდან არსებობს უამრავი სამეცნიერო პუბლიკაცია, რომლებიც ეხება მათ მიღებას, ფიზიკო-ქიმიურ და ქიმიურ თვისებებს. მოცემულ თავში მოკლედ აღწერილია ნანოკომპოზიტები, რომელთა მატრიცაც წარმოადგენს

პოლიმერს, ხოლო მეორე ფაზას – ლითონების სხვადასხვა ნანონაწილაკები.

ნანოპოლიმერული კომპოზიტები. პოლიმერული კომპოზიციური მასალების შექმნის ახალი მიმართულებაა ნანოპოლიმერული მასალათმცოდნეობა. ნანოკომპოზიციური მასალების თვისებები არ შეიძლება უფრო უკეთესი იყოს, ვიდრე მისი ცალკეული ფაზების ან ფაზათა შორის საზღვრების თვისებები. პოლიმერული ნანოკომპოზიტების მისაღებად მეორე ფაზად გამოიყენება ნანონაწილაკები, მათი ზედაპირის ზომებისა და ტოპოლოგიის გათვალისწინებით (ნახ. 5.3).



ნახ. 5.3. ალუმოსილიკატის და პოლიმერის მცირე და მაღალი შემცველობის ფუძეზე შექმნილი ფენოვანი ნანოკომპოზიტები

ნანოკომპოზიტების ტექნოლოგიაში ყველაზე დიდი წარმატებები მიღწეულ იქნა ზოლ-გელ ტექნოლოგიების გამოყენებით, რომელშიც საწყის კომპონენტებად გამოიყენება ზოგიერთი ქიმიური ელემენტი და ორგანული ოლიგომერების ალკოგოლიტები.

ორგანულ კომპონენტებად იყენებენ მრავალ შენაერთს (პოლისტიროლი, პოლიმიდი, პოლიამიდი, პლობუტადიენი, პოლიმეტილმეტაკრილატი) და, რეაქციის პირობებისა და კომპონენტების შემცველობის შესაბამისად, დებულობენ სხვადასხვა ზემოდეკულურული ორგანიზაციის მასალებს.

კერამიკისა და პოლიმერების ფუძეზე შექმნილ ნანოკომპოზიტებში შერწყმულია შემცველი კომპონენტების თვისებები: მოქნილობა, დრეკადობა, პოლიმერების გადამუშავებადობა და მინების დამახასათებელი სიმტკიცე.

მდგრადობა, ცვეთამედევობა, სინათლის გარდატეხის მანკვნებლის დიდი მნიშვნელობა. ყველაფერი ამის გამო კომპოზიტების თვისებები აღემატება საწყისი კომპონენტების თვისებებს.

ფენოვანი ნანოკომპოზიტები მიიღებიან კერამიკისა და პოლიმერების ფუძეზე ისეთი ბუნებრივი არაორგანული სტრუქტურების გამოყენებით, როგორცაა მონტომინოროლიტი ან ვერმიკულიტი, რომლებსაც შეიცავს მრავალი თიხა-მასალა.

ცნობილია, რომ ლითონური და ნახევარგამტარული ნანოკლასტერები, რომლებიც წარმოადგენენ პოლიმერული ნანოკომპოზიტების მეორე ფაზას, შეიძლება მიღებულ იქნას სხვადასხვა გზით: ლითონების გაფრქვევით, მათი მარილების აღდგენით და სხვა. მაგალითად, ვერცხლის, ოქროს ან პალადიუმის 1 – 15 ნმ-ის ზომის კლასტერები დისპერგირებულ იქნა პოლისტიროლის (ან პოლიმეტილმეტაკრილატის) ფირებად თხევადი მონომერის პოლიმერიზაციის დროს, რომელშიც ხდებოდა ლითონის გამოლექვა ორთქლის ფაზიდან. ამ დროს ადგილი აქვს კლასტერების გაერთიანებას სხვადასხვა ზომის, რამდენიმე ათეულ ნანომეტრებამდე, აგლომერატებად. ანალოგიური სტრუქტურა აქვთ კომპოზიტურ ფირებს, რომლებიც მიიღებიან ერთდროულად ლითონის გამოლექვით და ბენზოლის ან ჰექსამეთილისილიზანის პოლიმერიზაციით.

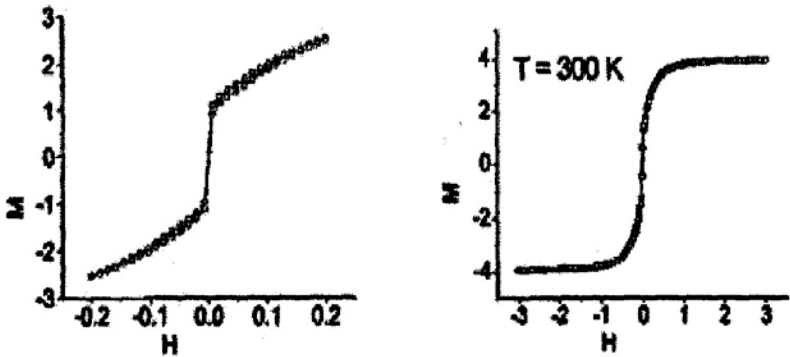
ნანოკომპოზიტები შეიძლება მიღებულ იქნას ასევე ლითონის ორთქლის და პარა-ციკლოფენის ერთდროული გამოლექვით და შემდგომ მისი პოლიმერიზაციით.

ასეთი ხერხი საშუალებას იძლევა, ჯერ ერთი, მიღებულ იქნას თხელი ფირები, რომლებიც შეიცავენ სხვადასხვა ლითონის და ნივთიერებების ატომებს (მაგალითად, ფულერენს  $C_{60}$ ), მეორე – ადვილად იქნას ვარირებული კომპონენტების კონცენტრაცია და მესამე – შექმნილ იქნას მაღალი სისუფთავის ნანოკომპოზიტები. ლითონების დაბალი შემცველობის დროს ლითონის ნანონაწილაკები ერთმანეთთან არ ურთიერთქმედებენ, ვინაიდან ერთმანეთისაგან გამოყოფილი არიან მატრიცით. ამ დროს საკვლევი ფირის ელექტროწინაღობა მაქსიმალურია  $\sim 10^{12}$  ომი. ლითონის კონცენტრაციის გაზრდით შესაძლებელია წინაღობის შემცირება 100 ომამდე.

ნანოკომპოზიციური მასალების მიღება ასევე შეიძლება ბლოკსპოლიმერების ფუძეზე. შეუერთდებიან რა ისინი

ერთმანეთს ქმნიან ბლოკებს ან ღომენებს, რომლებიც მრავალჯერ მეორდებიან პოლიმერულ ჯაჭვში.

რკინის ნაწილაკების (~ 20 ნმ) შემცველი ოქსიდური ზედაპირის მქონე პოლიმერული ნანოკომპოზიტების ფირების კოერციტული ძალა აღწევს 20 – 800 ა/მ. ნახ. 54-ზე მოყვანილია რკინის პოლიმერით დაფარული ნაწილაკების დამაგნიტების დამოკიდებულება ინდუქციისაგან.

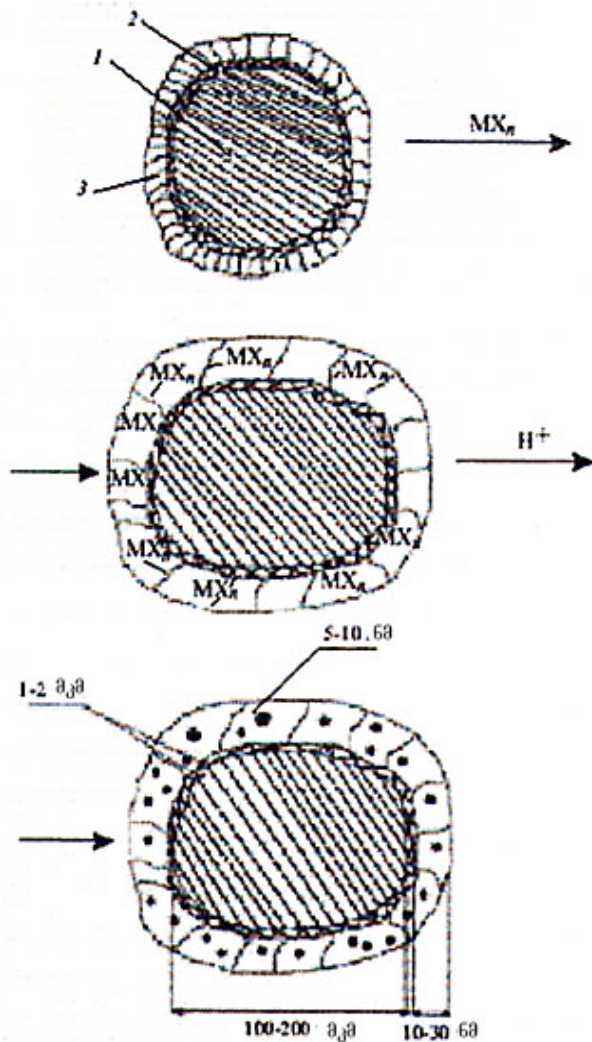


ნახ. 54. დამაგნიტების დამოკიდებულება ველის სიდიდისგან

ყურადღებას იქცევს ველის ნულოვანი მნიშვნელობის დროს გადართვის მყისი მნიშვნელობა. ასეთი დამახასიათებელი თვისებები გააჩნიათ მხოლოდ დანაფარის მქონე ნაწილაკებს. პოლიმერული მატრიცა გავლენას ახდენს მაგნიტური ურთიერთქმედების ანიზოტროპიაზე. ამასთან ადგილი აქვს ცალკეული ნანონაწილაკების ჰერმეტიზაციას. დადგენილია, რომ პოლიმერის ურთიერთქმედება ნანონაწილაკებთან შეიძლება განხორციელდეს ორი პრინციპიალურად განსხვავებული გზით: ფიზიკური და ქიმიური.

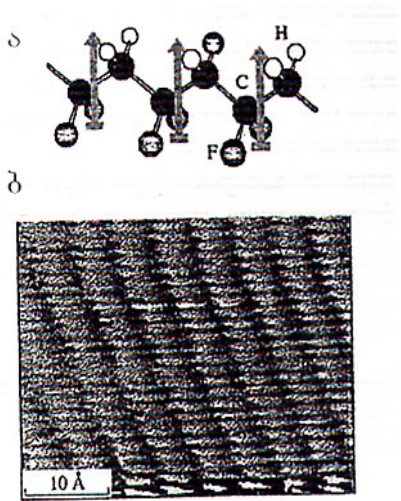
მეტალოპოლიმერების მიღების ერთ-ერთი ხერხია პრეპურსორების (ყველაზე ხშირად ლითონების კარბონილების) თერმული დაშლა პოლიმერების ნაღნობის ხსნარში.

პოლიმერები, როგორც წესი, შეიცავენ სხვადასხვა ტიპის, ფორმისა და ზომის ფორებს. ნანონაწილაკების ფორმირების სქემა ნაჩვენებია ნახ. 5.5-ზე.



ნახ. 5.5. ნანონაწილაკების ფორმირების პრინციპული სქემა:  
 ა - პოლიეთილენი; ბ - საშუალო ფენა; გ - გარეფენა

დენგმიურ-ბლოჯეტის მეთოდი ანალოგიურია მოლეკულურ-სხივური ეპიტაქსიისა და საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას ორგანოზომილებიანი და მრავალფენიანი სისტემები და ზემესრები მყარ ფუძეშრეზე, რომლებიც შექმნილია ორგანული და ბიოლოგიური მოლეკულებისა და მათი კომპლექსებისაგან. ასე მაგალითად, ამ მეთოდით იქნა მიღებულ ზეთხელი (~ 1 ნმ) ფირები ვინილიდენტფტორიდის ტრიფტორეთილენის თანაპოლიმერისაგან, რომლებშიც პირველად იქნა აღმოჩენილი ორგანოზომილებიანი სეგნეტოელექტრობა (ნახ. 5.6).



ნახ. 5.6. სეგნეტოელექტრული ეფექტის ილუსტრაცია ზეთხელ ვინილიდენტფტორიდის ტრიფტორეთილენის თანაპოლიმერის ფენაში: ა - პოლიმერული მოლეკულის სტრუქტურა; ბ - მონოფენის გამოსახულება საკანერულ გვირაბულ მიკროსკოპში

ძალიან საინტერესო თვისება აქვთ ფერომაგნიტური ლითონის გრანულებით შექმნილ ნანოკომპოზიტებს. გრანულების საკმაოდ მცირე ზომისას (არაუმეტეს 10 - 100 ნმ, მასალისაგან დამოკიდებულებით) ისინი ერთდომენიანებია,

ხოლო მათი მაგნიტური მომენტების მიმართულება დამოკიდებულია გარეშე მაგნიტური ველის მიმართულებასა და მასტაბილიზირებელი მაგნიტური ანიზოტროპიის – კრისტალური ან გეომეტრიული, მოქმედებაზე.

ნანოკომპოზიტებში არსებობს გრანულებს შორის გვირაბული გადასლების ალბათობა, რომელიც დამოკიდებულია გრანულების მაგნიტური მომენტების ორიენტაციაზე და რომელთა მართვაც შესაძლებელია გარეშე მაგნიტური ველით. ეს იძლევა ე.წ. “გიგანტური” მაგნიტოწინაღობის ეფექტს, რაც მდგომარეობს მაგნიტურ ველში მოთავსებული ნანოკომპოზიტის წინაღობის რამდენიმე ათეული პროცენტით გაზრდაში, ჩვეულებრივ ლითონთან შედარებით. ტემპერატურის ან მაგნიტური ველის ცვლილებით (არსებითად და შექცევადად) შესაძლებელია ნანოკომპოზიტის სხვადასხვა თვისების ცვლილება, რაც მათ პრაქტიკულ გამოყენებას ეფექტურს ხდის. ასე მაგალითად, სამეცნიერო ლიტერატურაში აღწერილია ახალი ტიპის ნანოკომპოზიტური მასალა, რომელიც წარმოადგენს წვრილდისპერსიულ ლითონის ფხვნილს ელასტომერის ტიპის შემაკავშირებელ არაგამტარ მასალაში. ნაჩვენებია, რომ ასეთი მასალის ელექტროგამტარობა რამდენიმე რიგით იცვლება მისი სხვადასხვა დეფორმაციისას (კუმშვა, ღუნვა, გაჭიმვა).

განსაკუთრებულ ინტერესს ასევე წარმოადგენენ არაორგანულ მატრიცაში განაწილებული ლითონის ნანონაწილაკები ან კლასტერები, რომლებიც საშუალებას იძლევიან დამუშავებულ იქნას ე.წ. “სტელს-ტექნოლოგიები”.

## თავი 6

### ნანომასალების მიღების მეთოდები

ნანომასალების მიღების ტექნოლოგია შესაძლებელია დაიყოს ოთხ ნაწილად: ფხვნილური მეტალურგია, ამორფული მდგომარეობიდან კონტროლირებადი კრისტალიზაცია, ინტენსიური პლასტიკური დეფორმაცია და თხელფიროვანი ტექნოლოგიები.

ცხრილში 6.1 მოყვანილია ნანოსტრუქტურების მიღების მეთოდები და თავისებურებები.

ცხრილი 6.1. ნანომასალების მიღების ძირითადი მეთოდები და მათი სტრუქტურების თავისებურებები

ტექნოლოგია	ხერხები	მასალები	სტრუქტურის თავისებურებები
ფხვნილური მეტალურგია	აირფაზური გამოლექვა და კომპაქტირება, დაწნეხვა და შეცხობა, ცხელი დაწნეხვა, ჭედვა, ექსტრუზია	ლითონური მასალები, კერამიკა, კომპოზიციური მასალები	ფოროვნება, არაწონასწორული საზღვრები
ამორფული მდგომარეობიდან კონტროლირებადი კრისტალიზაცია	ამორფული შენადნების კრისტალიზაცია, ამორფული ფხვნილების კონსოლიდაცია შემდგომი კრისტალიზაციით	ამორფი-რებადი ლითონური მასალები	სუბნაწილობრივი ფორმირება და პრიზმატული დისლოკაციური მარყუჟები
ინტენსიური პლასტიკური დეფორმაცია	ტოლარხიანი კუთხური დაწნეხვა, გრეხვის დეფორმაცია მაღალ წნეგებზე, ყოველმხრივი ჭედვა, ფაზური ციფტედვა და მარცვლის დაქუცმაცება	ლითონების შენადნები	შიგა ძაბვები, არაწონასწორული საზღვრები
თხელფორივანი ტექნოლოგია	ელექტროლიტური გამოლექვა, ქიმიური გამოლექვა აირადი ფაზიდან, ფიზიკური გამოლექვა აირადი ფაზიდან, ზოლ-გელ ტექნოლოგია	ლითონური მასალები, კერამიკა, კომპოზიციური მასალები	2D განზომილება, სვეტიცებრი მარცვლები, ფოროვნება



## 6.1. ნანომასალების მიღების ფხვნილური მეტალურგია

ეს ტექნოლოგია შეიძლება პირობითად დავეყოს ორ ჯგუფად – ნანოფხვნილების მიღება და მათგან კომპაქტური მასალების მიღება. შესაძლებელია გამოვეყნოთ მთელი რიგი თავისებურებები, რომლებიც დამახასიათებელია ნანოფხვნილების მიღებისათვის და რითაც ისინი განსხვავდებიან ჩვეულებრივი ფხვნილების მიღების მეთოდებისაგან:

1) ნაწილაკების ჩასახვის ცენტრების წარმოქმნის მაღალი სიჩქარე;

2) ნაწილაკების ზრდის დაბალი სიჩქარე;

3) მიღებული ნაწილაკების უდიდესი ზომა არ აღემატება 100 ნმ-ს;

4) ნაწილაკების ზომის მიხედვით განაწილების დაბალი დიაპაზონი, მოცემული – წინასწარ განზრახული ზომის დიაპაზონის ნაწილაკების მიღების სტაბილურობა;

5) ნაწილაკების ქიმიური და ფაზური შემადგენლობის აღწარმოებადობა;

6) ნანომასალების მიღების პროცესის პარამეტრების კონტროლისა და მართვისადმი გაზრდილი მოთხოვნები.

ნებისმიერი მეთოდით მიღებული ფხვნილების ნანონაწილაკების ძირითად თვისებას წარმოადგენს მათი მისწრაფება აგრეგატებად და აგლომერატებად გაერთიანებაში. ამის გამო აუცილებელია გათვალისწინებულ იქნას არამარტო ცალკეული ნაწილაკების ზომები არამედ მიღებული წარმონაქმნების ზომებიც. მკვეთრი ტერმინოლოგიური განსხვავება აგრეგატსა და აგლომერატს შორის არ არსებობს, მაგრამ ითვლება, რომ აგრეგატის კრისტალიტებს შორის კავშირი უფრო მტკიცეა, ხოლო კრისტალიტებს შორის ფოროენება ნაკლებია. შემდგომი კომპაქტირებისას მოცემული ფოროენების მასალის მისაღებად აგრეგატირებულ ფხვნილებს სჭირდებათ გაცილებით მაღალი ტემპერატურა და / ან წნევა არააგრეგატირებულ მდგომარეობასთან შედარებით.

მოკლედ განვიხილოთ ამჟამად გამოყენებული ნანოფხვნილების მიღებისა და კომპაქტირების მეთოდები.

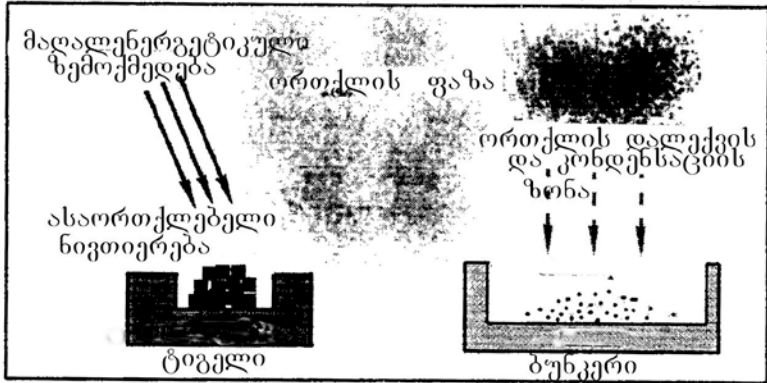
აორთქლებისა და ორთქლის ფაზიდან დალექვის ტექნოლოგია. ეს მეთოდები დღეს ყველაზე ხშირად გამოიყენება. ეს დაკავშირებულია იმასთან, რომ მასალის ამჟამად არსებული მაღალინტენსიური აორთქლებისა და

ორთქლის ფაზიდან გამოლექვის ტექნოლოგია ადვილად კონტროლირდება, რაც უზრუნველყოფს მიღებული ნანოფხვნილების მაღალ სისუფთავეს, განსაკუთრებით მაღალი სისუფთავის ინერტული აირების (ჰელიუმი, არგონი, ქსენონი) გამოყენებისას. ლითონის აორთქლებისას ვაკუუმში ან ინერტული აირის ატმოსფეროში აორთქლებული ლითონის ნაწილაკები ცდილობენ გაერთიანდნენ რამდენიმე ნანომეტრის ზომის მქონე ნაწილაკებად და შემდგომ გამოილექონ გაცივებულ ფუძეშრეზე. ეს მეთოდები საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას რთულად ლეგირებული ფხვნილები. ამასთან წინასწარ დასახული შემადგენლობის შენადნები შეიძლება ფორმირებულ იქნას, როგორც წინასწარ სინთეზირებული მასალის აორთქლებით, ასევე ცალკეული კომპონენტების აორთქლებითაც. მიღებული ფხვნილების ნაწილაკების ზომა, იმისდა მიხედვით, თუ რა მეთოდი იქნა გამოყენებული და რა პარამეტრებით, მერყეობს 5-დან 100 ნმ-მდე.

აორთქლების მეთოდის მიხედვით, ცნობილია მეთოდის შემდეგი სახესხვაობები: თერმული აორთქლება, აფეთქებით აორთქლება, ლევიტაციურ-ჭავჭავური მეთოდი, პლაზმო-ქიმიური მეთოდი, ქიმიური მეთოდი, ზოლ-გელ პროცესი, კომპაქტირება, შეცხობა, მაღალტემპერატურული აირადი ექსტრუზიის მეთოდი.

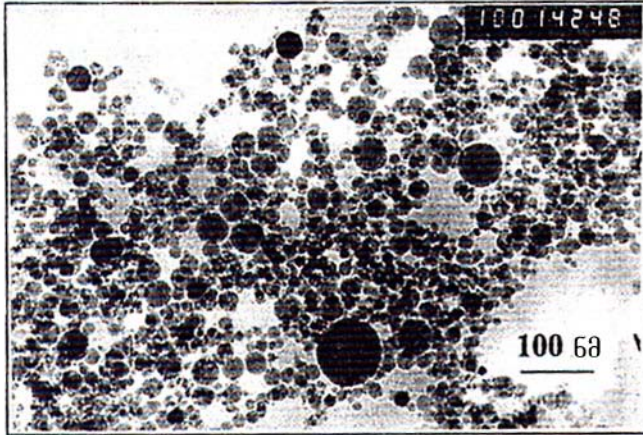
თერმული აორთქლება. ამ დროს ხდება ტიგელში მოთავსებული მასალის აორთქლება. აორთქლება შეიძლება განხორციელდეს სხვადასხვა მეთოდით: მაღალსიხშირული ინდუქციური, ელექტრონულ-სხივური, პლაზმური, ლაზერული, ელექტრორკალური. ამ მეთოდებით ფხვნილების მიღების სქემა მოყვანილია ნახ. 6.1-ზე.

მიღებულ ფხვნილებს გააჩნიათ სფერული ან წახნაგოვანი ფორმა. მასიური ოქსიდების ელექტრონულ-სხივური აორთქლების მეთოდით ინერტულ გარემოში შეიძლება მიღებულ იქნას ამორფული  $Al_2O_3$  და  $SiO_2$ , აგრეთვე, კრისტალური  $Y_2O_3$ -ის ნანოფხვნილები. ამ მეთოდის დადებითი მხარეა მაღალი სისუფთავის ერთგვაროვანი ზომის მარცვლების მიღების შესაძლებლობა. ნაკლს კი წარმოადგენს დაბალი წარმადობა, რომელიც დროებითია, ვინაიდან განპირობებულია არა საკუთრივ ტექნოლოგიით, არამედ დანაგარების სრულყოფით.



ნახ. 6.1. ნანოფხენილის მიღების პრინციპიალური სქემა თერმული აორთქლებით და შემდგომ მისი კონდენსაციით ორთქლის ფაზიდან

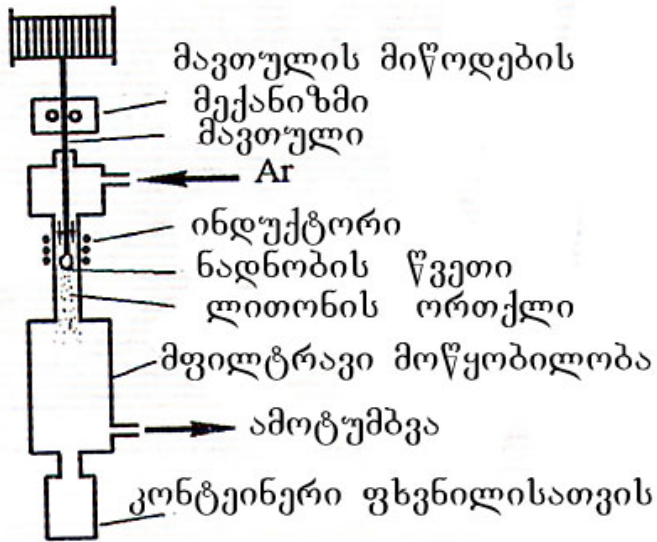
აფეთქების მეთოდი. ეს მეთოდი ამჟამად სწრაფად ვითარდება. ის დამყარებულია მოკლე დროში დიდი ენერჯის გამოყოფის ეფექტზე. საჭირო ენერჯის მისაყვანად გამოიყენება ელექტრული დენის მძლავრი იმპულსი, რკალური განმუხტვა ან ლაზერული გამოსხივება. ამ დროს მასალა სწრაფად ორთქლდება და მოცულობის სწრაფი შემცირების გამო ცივდება – კონდენსირდება მცირე ზომის ნაწილაკების სახით. მეთოდი უზრუნველყოფს მიღებული მასალის მაღალ სისუფთავეს და სფერული ფორმის 5 – 10 ნმ-მდე ზომის სხვადასხვა ნივთიერების და, მათ შორის, მაღალი დნობის ტემპერატურისა და ქიმიურად აქტიური ლითონების ნაწილაკების შემცველი ფხვნილების მიღებას. მეთოდის ნაკლია ენერჯის დიდი დანახარჯი და შესაბამისად მიღებული მასალის სიძვირე, აგრეთვე, ფხვნილში მიკრონული დიაპაზონის ნაწილაკების არსებობა, რომლებიც ნაღობის წვეთებიდან წარმოიქმნება და რომელთა მოცილებაც საკმაოდ ძნელია. ნახ. 6.2.-ზე ნახვენებია ელექტრული აფეთქების მეთოდით მიღებული  $NiO$  ნანოფხენილის ფოტოსურათი.



ნახ. 6.2. ელექტროაფეთქებით მიღებული ნანოფხვნილის სურათი

დეფიტაციურ-ჭავჭავური მეთოდი. ამ მეთოდით მასალის აორთქლება ხდება ინერტული აირის ჭავჭავში, მაგალითად, მაღალი სიხშირის მაგნიტური ველით გახურებული მავთულის ბოლოზე არსებული ნადნობის წვეთიდან. მეთოდის განსახორციელებელი დანადგარის სქემა მოყვანილია ნახ. 6.3-ზე.

მიღებული ნაწილაკების ზომა დამოკიდებულია აირის ნაკადის სიჩქარეზე. სიჩქარის გაზრდით ის შეიძლება შემცირდეს 500-დან 10 ნმ-მდე. ამ მეთოდით მიღებულ იქნა, მაგალითად, *Mn*-ის და *Sb*-ის ნანოფხვნილები. ეს უკანასკნელი ფხვნილი წრთობის მაღალი სიჩქარის გამო ამორფულია. ზოგჯერ იყენებენ მეთოდის ვარიანტს, რომელსაც კრიოგენული დნობა ეწოდება. ის მდგომარეობს ძალიან დაბალ ტემპერატურაზე (მაგალითად, თხევადი აზოტის ტემპერატურა) მყოფი მავთულის აორთქლებაში.



ნახ. 6.3. ინერტული აირის ჭავლში ნანოფხვნილის მისაღები დანადგარის სქემა

პლაზმოქიმიური მეთოდი. მეთოდს საფუძვლად უდევს რკალური ან მღვივარი განმუხტვის პლაზმის გამოყენება. საწყის მასალებად გამოიყენება ლითონები, ჰალოგენიდები და სხვა მასალები. პლაზმის მაღალი ტემპერატურისა (10000 K) და ურთიერთქმედების დიდი სიჩქარის გამო, პრაქტიკულად უზრუნველყოფილია თითქმის ყველა მასალის გადასვლა ორთქლის მგომარეობაში მათი შემდგომი ურთიერთქმედებით და პროდუქტების კონდენსაციით ნანოფხვნილების სახით, რომლებშიც შემაჯავლი მარცვლები სწორი ფორმისაა და გააჩნიათ 10-დან 200 ნმ-მდე დიამეტრი ისეთი აქტიური გარემოს გამოყენებისას, როგორცაა ნახშირბადი, აზოტი, ბორი ან ჟანგბადი. პლაზმოქიმიური მეთოდებით მიიღება ნიტრიდების, ბორიდების და სხვადასხვა ელემენტების ნანოფხვნილები და

ასევე მრავალკომპონენტური შენაერთები. ამ მეთოდით ღებულობენ ფულერენების ნანოფხვნილებს.

ქიმიური მეთოდები. ამ მეთოდებს საფუძვლად უდევს ორთქლის ფაზაში მყოფი ლითონური შენაერთების ქიმიური რეაქციები. ეს მასალები რეაქციის კამერის გარკვეულ ზონაში ხურდებიან, იშლებიან და ქმნიან მყარ ნაღვეს ნანოფხვნილის და აირადი ნივთიერების სახით ან შედიან ქიმიურ რეაქციაში ასევე ნანოფხვნილისა და აირადი ნივთიერების წარმოქმნით. საწყის მასალებად შეიძლება გამოყენებული იყოს ლითონის ჰალოგენიდები (ძირითადად ქლორიდები), კარბონიდები, ოქსიქლორიდები და სხვა. წარმოქმნილი ნაწილაკების ზომა რეგულირდება გამოლეკვის სიჩქარითა და ტემპერატურით. ამ მეთოდით მიღებულ იქნა სილიციუმის, ბორის, ტიტანის ოქსიდის, ცირკონიუმის, ალუმინის, ნიტრიდების, კარბიდების და მრავალი სხვა მასალის ნანოფხვნილები ნაწილაკების ზომით 20 – 600 ნმ.

ზოლ-გელ პროცესი სპეციალურად შემუშავებულ იქნა ოქსიდური კერამიკის მისაღებად. პროცესი მოიცავს შემდეგ სტადიებს: ალკოქსიდების ხსნარების მიღება, მათი კატალიზური უერთიერთქმედება შემდეგომი ჰიდროლიზით, კონდენსაციური პოლიმერიზაცია, ჰიდროლიზი. პროცესის პროდუქტის სახით მიიღება ოქსიდური პოლიმერი (გელი). ის ექვემდებარება დაბერებას, გარეცხვას, შრობას და თერმულ დამუშავებას. მეთოდის ნაკლია აპარატურის სირთულე, ხოლო დადებითი მხარე – მაღალი სისუფთავე და მიღებული პროდუქტის ერთგვაროვნება, ასევე სხვადასხვა შემადგენლობის ნანოფხვნილების მიღების შესაძლებლობა.

კომპაქტირება წარმოადგენს პროცესს, როდესაც ხდება ნანოფხვნილიდან მზა დეტალის მიღება. პროცესი, როგორც წესი ორ სტადიად ტარდება: დაწნეხვა და შეცხობა. ზოგჯერ ორივე ეს სტადია შეთავსებულია.

დაწნეხვის მეთოდები. ნანოფხვნილების დაწნეხვისათვის ყველაზე ხშირად იყენებენ ერთდერძა დაწნეხვას. მაღალი სიმკვრივის ნამზადის მისაღებად იყენებენ ფხვნილის ყოველმხრივი დაწნეხვის მეთოდს, რომელსაც ეწოდება იზოსტატიკური დაწნეხვა. ამ დროს მასალას ათავსებენ ელასტიურ ან დეფორმირებად გარსში. მიღებული ნამზადები პრაქტიკულად ერთგვაროვანია და თითქმის არ გააჩნიათ თვისებების ანიზოტროპია. მეთოდის ნაკლია აპარატურის

სირთულე და სიძვირე, ასევე ნამზადის ზომების ზუსტი დაცვის შეუძლებლობა.

ნანოფხვნილის შეცხოვა შეზღუდულია მაღალი ტემპერატურის გამოყენების შეუძლებლობით. შეცხოვის ტემპერატურის გაზრდა იწვევს ფორიანობის შემცირებას, მაგრამ ზრდის მარცვლის ზომებს. ამ მოვლენის შესასუსტებლად მიმართავენ სხვადასხვა ხერხს:

1) მაღალი სიჩქარის მიკროტალღური გახურება (გახურების სიჩქარის გაზრდისას 10-დან 300 გრად/წთ-მდე, მაგალითად,  $TiO_2$ -ის ნანოფხვნილის შეცხოვის ტემპერატურა მცირდება 1050-დან 975 °C-მდე;

2) საფეხურისმაგავარი კონტროლირებადი გახურება;

3) პლაზმოაქტივირებული შეცხოვა;

4) შეცხოვის პროცესის ჩატარება ვაკუუმში ან აღმდგენ გარემოში (ლითონის ფხვნილებისათვის).

შეცხოვა წნევის ქვეშ. ესაა ფორმის მიცემის და შეცხოვის პროცესის გაერთიანება. შეცხოვა წნევის წნევის ქვეშ საშუალებას იძლევა მიღწეულ იქნას თითქმის თეორიული სიმკვრივე შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე.

მაღალტემპერატურული აირადი ექსტრუზიის მეთოდი მდგომარეობს ფორმის მიცემაში ოთახის ტემპერატურაზე შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე წყალბადის ატმოსფეროში, თერმულ დამუშავებასა და შემდგომ ექსტრუზირებაში მომატებულ ტემპერატურებზე. ეს მეთოდი საშუალებას იძლევა ფხვნილების კომპაქტირება ჩატარდეს ტემპერატურული ზემოქმედების მცირე დროში, შედარებით მაღალ ტემპერატურებზე. მაგალითად, ამ მეთოდით მიღებული ნიკელის ნამზადები გამოირჩეოდნენ ერთდროულად მაღალი სიმტკიცით და პლასტიკურობით.

## 6.2. ამორფული მასალების მიღება

არსებობს ამორფული ლითონური შენადნების (ალშ) მიღების შემდეგი მეთოდები: წრთობა თხევადი მდგომარეობიდან, გადაცივება ფუძეშრეზე იონურ-პლაზმური და თერმული აორთქლებისას, ამორფიზირებული ლითონური ფენების მიღება ლახერული დამუშავებით, გაფრქვევა

ელექტრული ველით, იონური იმპლანტაცია, ამორფიზაცია ელექტრული განმუხტვით.

წრთობა თხევადი მდგომარეობიდან. ეს მეთოდი საკმაოდ გავრცელებულია და ხორციელდება შენადნობის გაცივებით  $10^5 - 10^8$  K/წმ სიჩქარით. ამ მეთოდების საერთო დამახასიათებელი თვისებაა ისეთი სწრაფი გაცივების პირობების შექმნა, რომ კრისტალიზაცია გამორიცხებულია. პრაქტიკა აჩვენებს, რომ კრისტალიზაციის თავიდან აცილება და მინისებრი მდგომარეობის დაფიქსირება შესაძლებელია ნადნობის შეხებით ლითონურ ცივ ფუძემრესთან. ყველაზე ხშირად გამოიყენება ორი მეთოდი: ერთ მათგანში თხევადი ლითონი დაიტანება მბრუნავი ცილინდრული დისკის (ბორბლის) გარე ზედაპირზე, ხოლო მეორეში – ნადნობის ამოღება ხდება მბრუნავი დისკით.

ნახ. 6.4-ზე ნაჩვენებია ამ ორი მეთოდის რეალიზაციის სქემა. ლითონის დისკის ან ცილინდრის გარე ზედაპირი დამზადებული უნდა იყოს კარგი სითბოგამტარობის მქონე მასალისაგან. ჩვეულებრივ, ამ მიზნისათვის გამოიყენება სპილენძი, ბერილიუმის ბრინჯაო, თითბური და სხვა. ნადნობის გახურება ხდება ინდუქციური მეთოდით ან ჯოულის სითბოთი. ინდუქციური საქმენი დამზადებულია ნადნობი კვარცისაგან ან ალუმინის ჟანგისაგან.

ნახ. 6.4ა-ზე გამოსახული მეთოდი საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას 1-დან 200 ნმ-მდე სიგანის და 20 – 60 ნმ სიგანის უწყვეტი ლენტის ფორმის კილიტა. ნახ. 6.4ბ-ზე გამოსახული მეთოდით დისკის გარე ზედაპირი წარიტაცებს ნადნობს, რომელიც შემდეგ მყარდება და თვითონ სცილდება დისკს. ამ დროს მიიღება წვრილი მავთული, რომლის განივკვეთის პროფილს განსაზღვრავს დისკის გარე ზედაპირი და ნადნობში დისკის ჩაძირვის სიღრმე.

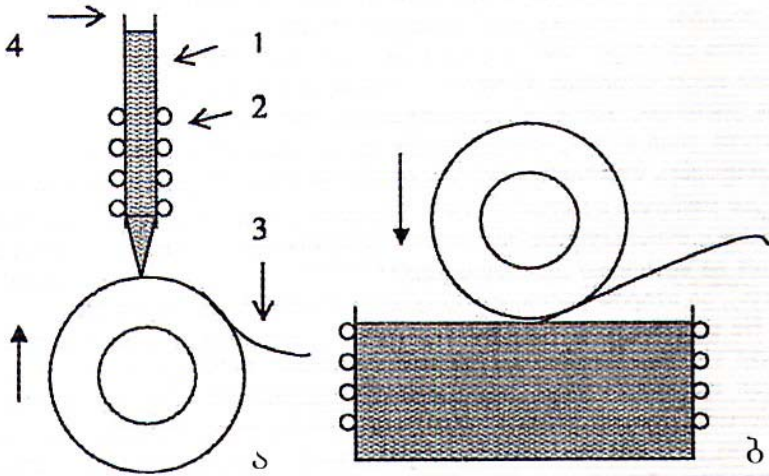
არსებობს რამდენიმე პირობა, რომელიც უზრუნველყოფს ამორფული შენადნობის ლენტების მიღებას თხევადი ფაზიდან წრთობის გზით ოთახის ტემპერატურაზე და გარემოს ატმოსფერული წნევის დროს:

1) მბრუნავი დისკის ზედაპირზე ნადნობის მოცულობითი მიწოდების სიჩქარე  $V_T$  მუდმივი უნდა იყოს;

2) ნადნობის ჭავლის დინება უნდა იყოს სტაბილური და დაცული მტვრის ნაწილაკებისა და ჰაერის არაკონტროლირებადი ნაკადებისაგან;



3) დისკის ზედაპირი უნდა იყოს პოლირებული და ჰქონდეს კარგი კონტაქტი ნაღობის ჭავლთან.



ნახ. 6.4. ლითონური ამორფული შენაღობების მისაღები დანადგარის სქემა თხევადი ფაზიდან წრთობის გზით: 1 – ნაღობი; 2 – გამახურებელი მოწყობილობა; 3 – ლითონური ამორფული შენაღობის ლენტა; 4 – კვარცის მილი

გარდა ამისა, მიღებული ამორფული ფენის სიგანესა და ხარისხზე დიდ გავლენას ახდენს აირადი გარემო, რომელშიც ხდება ფენის ფორმირება. შედარებით წვრილი (1 მმ-მდე) ლენტი შეიძლება მიღებული იყოს გარემო აირების ჩვეულებრივი წნევის დროს. ამ პირობებში მიღებული უფრო ფართო ლენტების კიდევები სშირად დაკბილულია, არაერთგვაროვანია სისქის მიხედვით და გააჩნიათ ნახვრეტები.

როგორც პრაქტიკა აჩვენებს, მიღებული ფირების ხარისხზე დიდ გავლენას ახდენს მბრუნავი დისკის ზედაპირის ხარისხი. აირის მოლეკულების მოძრაობის სიჩქარე მბრუნავი დისკის ზედაპირთან ხახუნის ძალების გავლენით შეიძლება ისეთივე იყოს, როგორიც დისკის ზედაპირის ბრუნვის სიჩქარე. ამიტომ აირის (ან სითხის) დინების ისეთი მახასიათებელი

როგორცაა რეინოლდსის რიცხვი  $Re$ , დიდ გავლენას ახდენს მიღებული ლენტის ხარისხზე. სწორი და გლუვი ზედაპირი მიიღება მაშინ, როდესაც სასაზღვრო აირადი ფენისათვის რეინოლდსის რიცხვი ნაკლებია რაღაც კრიტიკულ სიდიდეზე  $Re_{ex} < 2000$ . როდესაც  $Re_{ex} > 2000$ , მაშინ ჩნდება ტურბულენტობა და კინეტიკური ენერჯიის გაბნევა იწვევს ლენტის კიდეების დაკბილვას და ლენტის სისქის არაერთგვაროვნებას. ტურბულენტობის თავიდან აცილება შეიძლება ლენტის მიღების პროცესის ჩატარებით  $10^{-2}$  კა-ზე მაღალი ვაკუუმის პირობებში. შესაძლოა ასეთ პირობებში სწრაფი გაცივების პირობა რამდენადმე უარესდება, მაგრამ სხვა მხრივ პროცესი უკეთესია. საქმნიანი ტიგელი, საიდანაც ნაღობი გამოედინება, აღწერილი პროცესის ჩასატარებელი მოწყობილობის მნიშვნელოვანი დეტალია. ჩვეულებრივ მათ ამზადებენ კვარცისაგან ან ალუმინის ქანვისაგან. საქმენის დიამეტრი იცვლება 0.4-დან 2 მმ-მდე. საქმენის ბოლო ახლოს უნდა იყოს მბრუნავი დისკის ზედაპირთან. შემჩნეულია, რომ რაც უფრო ნაკლებია ეს მანძილი, მით ნაკლებია გამომავალი ჭავლის ტურბულენტობა.

ცალკე უნდა ითქვას დისკის ზედაპირის დამუშავების შესახებ. სპილენძის დისკის ზედაპირს გააჩნია დაბალი სიმტკიცე და ყოველი გამოყენების წინ საჭიროებს გაწმენდასა და პოლირებას. სიმტკიცის გაზრდის მიზნით აწარმოებენ ზედაპირის ქრომირებას. ცდებმა აჩვენა, რომ დისკის ოპტიმალური დიამეტრია 200 მმ ან მეტი. ამ დროს მიიღწევა დიდი წრფივი სიჩქარე ბრუნთა დაბალი რიცხვის პირობებში და ამით დისკის არასასურველი ვიბრაციის დაბალი დონე მუშაობის დროს.

მოკლედ შევეხოთ ამორფული ლითონური ფენების მიღების რამდენიმე მეთოდს.

გადაცივება ფუძემრეზე იონურ-პლაზმური და თერმული აორთქლებისას. ეს საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას რთული შემადგელობის 1 სმ-მდე სისქის ამორფული სტრუქტურები, დაბალი – თხევადი აზოტის ტემპერატურამდე გაცივებულ ფუძემრეებზე. ასევე უნდა აღინიშნოს, რომ იონურ-პლაზმური დაფენის მეთოდით შესაძლებელია მასიურ ამორფულ მდგომარეობაში ისეთი მასალების მიღება, რომელთაც ვერ მიიღება თხევადი ფაზიდან წრთობის გზით.

ამორფიზირებული ლითონური ფენების მიღება ლაზერული დამუშავებით. ამ მეთოდით ამორფული სტრუქტურის

მისაღებად წინასწარ დაფენილ მასალას ასხივებენ ენერგიის მაღალი სიმკვრივის მქონე ლაზერის სხივით. ლაზერის სხივის ძირითადი ნაწილი ( $\sim 10^3 - 10^{10}$  ვტ/სმ<sup>2</sup>, მასალისაგან დამოკიდებულებით) იხარჯება მასალის ზედაპირული ფენის სწრაფ გადნობაში. პროცესის სისწრაფის გამო მასალის ძირითადი მასა არ ხურდება. ნაღნობის თხელი ფენის საზღვარზე ცივი ზედაპირის შენარჩუნება საშუალებას იძლევა მიღწეულ იქნას გადაცივების მაღალი სიჩქარე –  $10^5 - 10^8$  K/წმ. მასალის “სწრაფი” გადნობისას წარმოიქმნება ძალიან ჰომოგენური სითხე, რომელიც გამყარების შემდეგ გარდაიქმნება არაჩვეულებრივი ფიზიკური თვისებების მქონე “მინად”. ლითონების ზედაპირზე ასეთი სტრუქტურის მიღების პროცესს “ლაზერული დამინება” ეწოდება.

გაფრქვევა ელექტრული ველით. თუ თხევადი შენადნის ზედაპირსა და რაიმე ზედაპირს შორის შეექმნით საკმაოდ დიდი დაძაბულობის ელექტრულ ველს, მაშინ შენადნის ზედაპირზე წარმოიქმნება წაწვეტებული გამოწვევი, რომელიც გამოასხივებს როგორც შენადნის ატომის იონებს, ასევე – 0.1 – 20 მკმ ზომის წვეთებს, რომლებიც სწრაფად ცივდებათ და ქმნიან ამორფულ სტრუქტურებს. ამ მეთოდის გამოყენება შეიძლება ამორფული დანაფარებისა და ფხვნილების მისაღებადაც.

იონური იმპლანტაცია. ამ მეთოდის რეალიზაციისას ამორფული ფენა მიიღება მაღალი ენერგიის იონების ჩანერგვით ლითონის შენადნის ზედაპირულ ფენაში. ეს მეთოდი განსაკუთრებით ეფექტურია კოროზიამდევნი და განმტკიცებული ზედაპირების მისაღებად. სამწუხაროდ, ამორფიზირებული ფენის სისქე არაა დიდი და შეადგენს სულ რაღაც 1 – 2 მკმ.

ამორფიზაცია ელექტრორკალური მეთოდით. ამ მეთოდის არსი მდგომარეობს იმაში, რომ ნაპერწკლურ არხში კონცენტრირებული ენერგიის ნაკადი (დროის მცირე შუალედში,  $\sim 10^{-3}$  წმ) იწვევს მასალის ზედაპირული ფენის გადნობას 3 – 5 მკმ სიღრმეზე.

ცნობილია, რომ ამორფული მდგომარეობა მეტასტაბილურია, ამიტომ ამორფიზაციის პროცესის შემდეგ ხშირად აწარმოებენ გამოწვას, რომლის შედეგადაც მასალა ნაწილობრივ მაინც გადადის სტაბილურ მდგომარეობაში. მიუხედავად ამისა მეტასტაბილურობა რჩება  $0.4 - 0.65 T_{დ}$

ტემპერატურამდე გახურებისას და მასალა გადადის კრისტალურ მდგომარეობაში. ამასთან დაკავშირებით ამორფულ მდგომარეობასთან ერთად დიდ ინტერესს იწვევს ამორფიზირებადი შენადნების ნანოკრისტალური მდგომარეობაც.

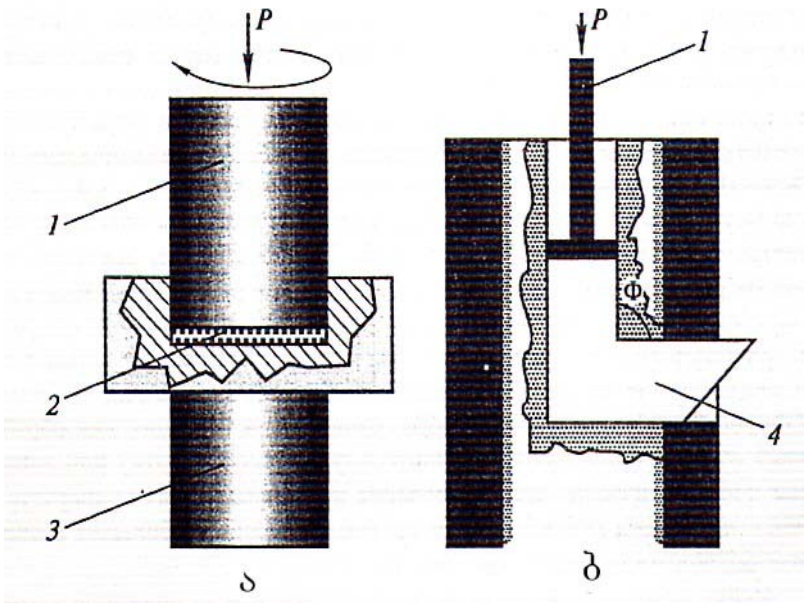
### 6.3. ინტენსიური პლასტიკური დეფორმაციის გამოყენება

ეს მეთოდები გულისხმობს ნანოსტრუქტურული მასალების მიღებას მაღალი ხარისხის პლასტიკური დეფორმაციის გამოყენებით, მოდებული წნევის მაღალი მნიშვნელობისა და შედარებით დაბალი ტემპერატურის პირობებში. ამ პირობებში დეფორმაცია იწვევს ლითონისა და მათი შენადნების მიკროსტრუქტურის დაქუცმაცებას ნანოზომით დიაპაზონამდე. მეთოდები საშუალებას იძლევიან მიღებულ იქნას არაფოროვანი მოცულობითი ლითონური ნანომასალები. ამასთან უნდა აღინიშნოს, რომ მიღებული ნანომასალების მარცვლის ზომები, როგორც წესი, არცთუ მცირეა – აღემატება 100 ნმ-ს. ინტენსიური პლასტიკური დეფორმაციით მიღებული სტრუქტურები გამოირჩევიან ძლიერი არაწონასწორობით, რისი მიზეზიცაა თავისუფალი დისლოკაციების მცირე სიმკვრივე და მარცვლის საზღვრების უპირატესად დიდი კუთხეები. ყოველივე ეს მოითხოვს დამატებით თერმულ დამუშავებას ან დამატებით პლასტიკურ დეფორმაციას გაზრდილ ტემპერატურებზე. ამჟამად პრაქტიკაში ყველაზე ხშირად გამოიყენება შემდეგი მეთოდები: გრეხა მაღალ წნევებზე და თანაბარარხიანი კუთხური დაწნეხა.

გრეხვა მაღალ წნევებზე. ამ მეთოდის განხორციელებას საფუძვლად უდევს ბრიჯმენის გრდემლის პრინციპი – ნიმუში თავსდება ორ ღეროს შორის და იკუმშება რამდენიმე მეგაპასკალ წნევამდე (ნახ. 6.5ა), ამ დროს ქვედა ღერო ბრუნავს, და ზედაპირული ხახუნის ძალები იწვევენ გრეხვას. ნიმუშს გააჩნია დისკოს ფორმა 10 – 20 მმ-ის ტოლი დიამეტრით და 0.2 – 0.5 მმ სისქით, რაც უზრუნველყოფს მასალის მთელი მოცულობის ჰიდროსტატიკურ კუმშვას.

მასალის სტრუქტურა განიცდის რღვევას უკვე ნახევარი ბრუნით დეფორმაციისას. მასალის სასურველ დონეზე დაქუცმაცებას ადგილი აქვს უკვე ნიმუშის რამდენიმე ბრუნის შემდეგ. მარცვლის საშუალო ზომა შედგენს 100 – 200 ნმ-ს და დამოკიდებულია დეფორმაციის პირობებზე – წნევა,

ტემპერატურა, დეფორმაციის ხარისხი და მასალის გვარობა. თანაბარარხიანი კუთხური დაწნეხა (ნახ. 6.5ბ) უზრუნველყოფს უფრო დიდი ზომის დეტალების მიღებას დიამეტრით 60 მმ და სიგრძით 200 მმ. ეს მეთოდიც დაფუძნებულია წანაცვლების დეფორმაციაზე. წინასწარ ხდება ნამზადის მრავალჯერ დაწნეხა სპეციალურ მოწყობილობაში, რომელსაც გააჩნია ერთნაირი განივკვეთის მქონე პროფილიანი არხები. პროცესის ჩატარებისას ტემპერატურა ოთახის ტემპერატურის ტოლია ან ცოტათი აღემატება მას.



ნახ. 6.5. ინტენსიური პლასტიკური დეფორმაციის მეთოდების სქემა: ა – გრესვა მაღალი წნევის პირობებში; ბ – თანაბარ არხიანი კუთხური დაწნეხვის მეთოდი

ამჟამად მიმდინარეობს ინტენსიური პლასტიკური დეფორმაციის სხვა სახეების დამუშავება, მაგალითად, ყოველმხრივი ჭედვა და სპეციალური გლინვა.

#### 6.4. ზედაპირის მოდიფიკაციის თხელფიროვანი ტექნოლოგიები

მასალების ზედაპირის დამუშავება ამჟამად წარმოადგენს მასალათმცოდნეობის ერთ-ერთ ყველაზე განვითარებად დარგს. დამუშავებულა მრავალი მეთოდი, რომლებიც შესაძლებელია განვიხილოთ, როგორც ნანოტექნოლოგიის მეთოდები, ვინაიდან შესაძლებლობას იძლევიან მიღებულ იქნას ნანოზომის და / ან ნანოფენოვანი ფენები მასალების ზედაპირზე, კომპოზოციური მასალები ნანოკომპონენტებით, ხოლო ზოგიერთ შემთხვევაში – ნანომასალები ნანო- და მიკრონამზადების სახით.

მოცემული მეთოდები შეიძლება პირობითად დავეყოთ ორ ძირითად ნაწილად: ტექნოლოგიები, რომლებიც დაფუძნებულია ფიზიკურ პროცესებზე, და ტექნოლოგიები, რომლებიც ეყრდნობა ქიმიურ პროცესებს. ამ მეთოდებიდან ამჟამად ყველაზე პერსპექტიულია დანაფარების მიღების იონურ-ვაკუუმური ტექნოლოგიები. ამ მეთოდით მიღებული ფირები ხასიათდებიან მაღალი ადგეზიით, ხოლო ტექნოლოგიის ზემოქმედება მასალაზე მინიმალურია. მარცვლების ზომა აღწევს 1 – 3 ნმ-ს.

გავიხილოთ უფრო დაწვრილებით ეს მეთოდები.

##### 6.4.1. გამოლექვის ფიზიკური მეთოდები ორთქლის ფაზიდან

მეთოდების ამ ჯგუფს ხშირად აღნიშნავენ ინგლისური აბრევიატურით PVD (Physical Vapour Deposition). მათ აერთიანებთ დანაფარის მიღების საერთო სქემა და ვაკუუმის გამოყენება. ჯერ დანაფარის შემქმნელი მასალა კონდენსირებული მდგომარეობიდან გადაჰყავთ ორთქლის ფაზაში, შემდეგ გადააქვთ ფუძეშრეზე, რომელზედაც ხდება დანაფარის მიღება და ფორმირება. ვაკუუმის გამოყენება აადვილებს მასალის გადაყვანას ორთქლის ფაზაში.

PVD მეთოდი შესაძლებლობას იძლევა მიღებულ იქნას ძალიან თანაბარი სისქის 1 ნმ-ზე ნაკლები და 200 მკმ-მდე სისქის ფირები და დანაფარები, რომლებიც ხასიათდებიან თვისებების მაღალი აღწარმოებით, პრაქტიკულად უსასრულო სიგრძით, შერჩეულ უბნებზე სელექციური დაფენების განხორციელებით, მრავაფენიანი სხადასხვა სისქის და სხვადასხვა მასალებისაგან შედგენილი ფენების ფორმირების

შესაძლებლობით. დიდი მნიშვნელობა აქვს იმასაც, რომ მეთოდი ეკოლოგიურად სუფთაა. ამ მეთოდების ნაკლია აპარატურის სირთულე და ტექნოლოგიური და მაკონტროლებელი მოწყობილობების მაღალი ღირებულება, მომსახურე პერსონალის ძალიან მაღალი კვალიფიკაციის საჭიროება, შედარებით დაბალი წარმადობა, მოცემული შემადგენლობის მქონე დანაფარის მიღების სიძნელე, დასაფარი ზედაპირის სპეციალური დამუშავების აუცილებლობა.

თერმული აორთქლება. ამ მეთოდის არსი, როგორც ზემოთ ვნახეთ, მდგომარეობს მასალის აორთქლებასა და შემდეგ მის კონდენსაციაში. ორთქლს, რომელიც თერმოდინამიკურ წონასწორობაშია სითხესთან ან მყარ სხეულთან ნაჯერი ორთქლი ეწოდება. აორთქლება განპირობებულია იმით, რომ მოლეკულების ან ატომების კინეტიკური ენერჯია სითხის ან მყარი სხეულის ზედაპირულ ფენაში იმდენად აჭარბებს მათ საშუალო ენერჯიას მოცულობაში, რომ ისინი მოსწყდებიან ზედაპირს და ვრცელდებიან თავისუფალ სივრცეში. ატომების ენერჯია განისაზღვრება ამორთქლებლის ტემპერატურით და შეადგენს 0.1 – 0.3 ევ.

ნაწილაკების გადამტან მამოძრავებელ ძალას ქმნის წნევათა სხვაობა ნაჯერი ორთქლის წნევასა და წნევას შორის ზედაპირზე. გაზურების ტემპერატურის გაზრდით აორთქლება ინტენსიური ხდება. ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან ერთკომპონენტთან სისტემაში გამოისახება კლაპეირონ-კლაუზიუსის კანონით

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{აორ}}}{T(V_{\text{გ}} - V_{\text{ბ}})}, \quad (6.1)$$

სადაც  $dP$  – წარმოადგენს ნაჯერი წნევის ნამატს ტემპერატურის მცირე  $dT$  ზრდისას;  $\Delta H_{\text{აორ}}$  ნივთიერების აორთქლების სითბოა;  $V_{\text{გ}}$ ,  $V_{\text{ბ}}$  – შესაბამისად ორთქლისა და სითხის მოლური მოცულობებია.

თუ დავუშვებთ, რომ  $V_{\text{გ}} \gg V_{\text{ბ}}$  და ორთქლი ემორჩილება იდეალური აირის კანონებს, ანუ  $V_{\text{გ}}P = RT$ , შესაბამისი გარდაქმნების შემდეგ (6.1) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\log p = - \frac{\Delta H_{\text{აორ}}}{RT} + \text{const}, \quad (6.2)$$

სადაც  $R$  აირების უნივერსალური მუდმივაა.

(6.2) განტოლება სამართლიანია ტემპერატურის ვიწრო ინტერვალში, ვინაიდან არ ითვალისწინებს აორთქლების სითბოს დამოკიდებულებას ტემპერატურისაგან. ფიზიკურ

ცნობარებში მოყვანილია განტოლებები, რომლებიც იძლევიან წნევების უფრო ზუსტ გამოსახულებებს ტემპერატურის უფრო ფართო შუალედისათვის.

სხვადასხვა ლითონებს ერთი და იმავე ტემპერატურისას გააჩნიათ ნაჯერი ორთქლის სხვადასხვა წნევა, რაც მნიშვნელოვნად ზღუდავს თერმული აორთქლების მეთოდის გამოყენებას შენადნების დანაფარების მისაღებად. დამუშავებულია სხვადასხვა ტექნოლოგიური ხერხი, რომელიც საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას სტეკიომეტრიული შემადგენლობის დანაფარი. მაგალითად, ნივთიერების დოზირებული აორთქლება, აფეთქებითი აორთქლება, აორთქლება რამდენიმე ტიპიდან და სხვა. ორთქლის დრეკადობა პრაქტიკულად დამოკიდებული არაა გარემომცველი გაზის წნევისაგან. ის განასაზღვრავს დიფუზიას ამაორთქლებლის ზედაპირის ფენიდან და, შესაბამისად, აორთქლების სიჩქარეს. კამერაში მცირე წნევისას ( $P \leq 10^{-2}$  პა), როდესაც მოლეკულის თავისუფალი განარბენის სიგრძე აღემატება კამერის მახასიათებელ ზომებს, ნარჩენი აირის გავლენა შეიძლება უგულებელვყოთ, და, აირების კინეტიკური თეორიის თანახმად, აორთქლების სიჩქარე მასის მიხედვით განვსაზღვროთ ლენგმიურის განტოლებით:

$$w = 7.78 \frac{MP}{2T}, \quad (6.3)$$

სადაც  $w$  აორთქლების სიჩქარეა (გ·სმ<sup>-2</sup>·წმ);  $M$  – ნივთიერების მოლური მასა (გ/მოლი);  $T$  – აორთქლების ტემპერატურა;  $P$  – ნაჯერი ორთქლის წნევა.

კამერაში ნარჩენი აირების წნევა შესამჩნევ გავლენას ახდენს ატომებისა და მოლეკულების ნაკადების ხასიათზე. აირის მილეკულებთან შეჯახებისას იცვლება მათი საწყისი ენერგია და ტრაექტორია. აირის მოლეკულური დინებისას, როდესაც ადგილი არა აქვს მათი მოლეკულებისა და ატომების შეჯახებას, აორთქლებული ატომებისა და მილეკულების განაწილება აიწერება ლამბერტ-კნუდსენის კანონებით. პირველი კანონის თანახმად, ორთქლის ნაკადის ინტენსივობა  $\varphi$  კუთხით (სადაც  $\varphi$  არის კუთხე აორთქლების სიბრტყის ნორმალსა და ატომების ან მოლეკულების ნაკადს შორის), პროპორციულია ამ კუთხის კოსინუსის. უპირატესი აორთქლება ხდება ნორმალის მიმართულებით ანუ იმ მიმართულებით სადაც  $\cos \varphi$  მაქსიმალურია. ნაკადის არათანაბრობა, თავის მხრივ, იწვევს დანაფარის არათანაბრობას, სისქის მიხედვით.



გამოლექილი მასალის მასა უკუპროპორციულია ამართქლებლიდან ფუქემრემდე მანძილის კვადრატის. (კნულსენ-ლამბერტის მეორე კანონი). პრაქტიკაში დანაფარის სისქის ერთგვაროვნების გაზრდა მიიღწევა ამართქლებლიდან ფუქემრემდე მანძილის გაზრდით, ფუქემრის ფართის გადიდებით, აგრეთვე კამერის შიგა სპეციალური მოწყობილობით, რომელიც ფუქემრის გადაადგილების და ბრუნვის საშუალებას იძლევა. იმის და მიხედვით, თუ როგორია აორთქლების ტემპერატურე, იყენებენ ჯოულის გამახურებელს, მაღალი სისშირის ელექტრომაგნიტურ ველს, ელექტრონებით ბომბარდირებას, ლაზერის სხივს, ელექტრულ განმუხტვას.

ამ მეთოდების უმრავლესობა განკუთვნილია ლითონური მასალების ასაორთქლებლად. ტიგელისა და ლაზერის სხივის გამოყენება საშუალებას იძლევა აორთქლებულ იქნას მრავალი მასალა. ჯოულის სითბოთი აორთქლება გამოიყენება მაშინ, როდესაც აორთქლების ტემპერატურა მაინც და მაინც მაღალი არაა და დიდადაა დამოკიდებული ტიგელის სითბურ და ქიმიურ მდგეობაზე. ასე მაგალითად, გრაფიტის ტიგელები საშუალებას იძლევა აორთქლება ჩატარდეს 1400 °C ტემპერატურამდე,  $Al_2O_3$  – 1600 °C-მდე,  $BN + TiB_2$  – 1750 °C-მდე,  $Mo$  ან  $Ta$  დამცავი ფენით – 1850 °C-მდე,  $ThO_2$  ან  $ZrO_2$  – 2100 °C-მდე. ტიგელის მასალის შერჩევის მნიშვნელოვანი კრიტერიუმია ტიგელის მასალასა და ასაორთქლებელ ნივთიერებას შორის ქიმიური ურთიერთქმედების არარსებობა მაღალ ტემპერატურებზე.

ტიგელიდან აორთქლების პირობებისა და სხვა სიძნელეების გადალახვის ერთ-ერთი საშუალებაა ელექტრონულ-სხივური აორთქლება. ამ შემთხვევაში ელექტროგამტარ ასაორთქლებელ მასალას ათავსებენ ტიგელში, რომელიც წყლით ცივდება, ხოლო შემდეგ ახურებენ 2 – 10 კვ-ის ტოლი ველით აჩქარებულ და 0.1 ა დენის შესაბამის ელექტრონების ნაკადით.

ტიგელიდან აორთქლების მეთოდის ნაკლია ერთი და იმავე ტემპერატურაზე სხვადასხვა ორთქლის დრეკადობის მქონე მრავალკომპონენტიანი მასალის ქიმიურად ერთგვაროვანი დანაფარის მიღების სიძნელე.

იმპულსური ან უწყვეტი გამოსხივების ლაზერის გამოყენება საშუალებას იძლევა თავიდან იქნას აცილებული მრავალი ქიმიური და ტემპერატურული შეზღუდვა და არ

საჭიროებს ტიგელის გამოყენებას. მასალის პრაქტიკულად მყისი აორთქლება საშუალებას იძლევა შენარჩუნებულ იქნას საწყისი მრავალკომპონენტიანი ასაორთქლებელი მასალის შემადგენლობა ისე, რომ დაფენილი ფირისა და ასაორთქლებელი ნივთიერების ქიმიური შემადგენლობა ერთი და იგივე იქნება. უკანასკნელ ხანებამდე ლაზერული აორთქლების მეთოდის გამოყენებას ხელს უშლიდა მძლავრი იმპულსური და უწყვეტი გამოსხივების ლაზერის მაღალი ღირებულება და ასევე იუსტირების ოპტიკური სისტემის ექსპლოატაციის სირთულე.

ვაკუუმის გამოყენება ზოგიერთ შემთხვევაში იწვევს ინტენსიური აორთქლების ტემპერატურის დაწევას ასაორთქლებელი მასალის დნობის ტემპერატურაზე დაბლა. გახურების სამუშაო ტემპერატურის შესაფასებლად ჩვეულებრივ იყენებენ ისეთ ტემპერატურას, როდესაც ასაორთქლებელი მასალის დამყარებული ორთქლის წნევა არაა  $10^{-2}$  მმ. ვწყ. სვ.-ზე დაბალი. მრავალი მასალისათვის აორთქლების სამუშაო ტემპერატურები შეადგენს 1100 – 2600 °C. დაფენის სიჩქარე ტოლია რამდენიმე ანგსტრემიდან რანდენიმე მიკრომეტრამდე წამში. მაგალითად, ვოლფრამისათვის ~ 5 მკმ/წმ, ხოლო ალუმინისათვის – ~ 40 მკმ/წმ. ადგილობრივად ან გარკვეული სტრუქტურის მისაღებად ხშირად ფუძეშრეს ახურებენ. შენადნების ან ქიმიური შენაერთების დანაფარების მისაღებად, როგორც წესი, აწარმოებენ შემადგენელი კომპონენტების ცალ-ცალკე აორთქლებას ცალკეული წყაროებიდან. ეს გამოწვეულია იმ გარემოებით, რომ რთული შემადგენლობის მასალის აორთქლებისას მის კომპონენტებს შესაძლებელია ჰქონდეთ ორთქლის სხვადასხვა წნევა. ამ შემთხვევაში მიღებული დანაფარის და საწყისი მასალის შემადგენლობა სხვადასხვა იქნება. გარდა ამისა, შენაერთის აორთქლებას ხშირად თან სდევს დისოციაციის და / ან ასოციაციის პროცესი, რაც ასევე ხელს უშლის მოცემული შემადგენლობის დანაფარის მიღებას. შენაერთის უშუალო აორთქლებას მიმართავენ მაშინ, როდესაც მისი შემადგენელი კომპონენტების აორთქლებადობა ერთნაირია და მასალის გადასვლა ორთქლის ფაზაში არ იწვევს მისი მოლეკულების დაშლას.

თერმული აორთქლების დადებითი მხარეა აპარატურის და პროცესის კონტროლის სიმარტივე, უარყოფითი მხარეა

დაბალი ადგეზია (რაც გამოწვეულია შუქქმრეზე დაფენადი ატომების ან მოლეკულების დაბალი ენერჯით), ასევე ფუქშრის ზედაპირის სისუფთავისადმი მაღალი მგრძობიარობა. ამ ნაკლის ნაწილობრივ გამოსწორება შეიძლება ფუქშრის ზედაპირის სპეციალური დამუშავებით (ულტრაბგერითი, ქიმიური ან ელექტროქიმიური გაწმენდა, მოწამვლა, იონური მოწამვლა).

თერმული აორთქლების მეთოდი საკმაოდ ხშირად გამოიყენება კომპიუტერის ხისტი მაგნიტური დისკების წარმოებაში. ფუქშრედ გამოიყენება ალუმინის დისკი, რომლის ზედაპირის მიკროარაერთგვაროვნება 20 ნმ-ზე ნაკლებია, და რომელზედაც ქვეშრედ დატანილია ნიკელ-ფოსფორის 20 მკმ სისქის ამორფული ფენა ადგეზიის გასაუმჯობესებლად და დანაფარისა და ფუქშრის თერმული გაფართოების კოეფიციენტებს შორის სხვაობის დასაკომპენსირებლად. ჯერ დააფენენ საშუალებდო ლითონურ ფენას, მაგალითად 500 – 1000 ნმ სისქის  $Ni - Fe$ -ის ლითონურ ფენას, შემდეგ ძირითად ფენას მაგნიტური მასალისაგან, მაგალითად, 100 – 500 ნმ სისქის  $Co$ -ის ან  $Co - Cr$ -ის ფენა. მთელი ამ დანაფარის ზემოთ დააქვთ ცვეთამედები 30 – 50 ნმ სისქის ნახშირბადის ფენა.

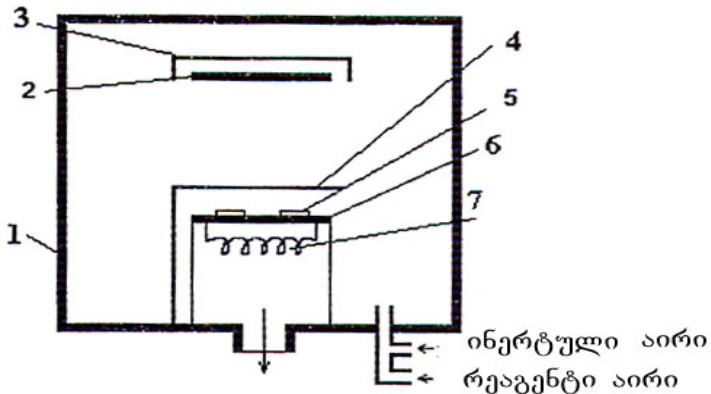
თერმულ აორთქლებას იყენებენ ასევე CD დისკების დასამზადებლადაც. პლასტმასის დისკზე დააქვთ ~ 300 – 500 ნმ სისქის ალუმინის ფენა. მაღალი სისუფთავის მისაღწევად ვაკუუმში კამერაში შეადგენს არანაკლებ  $10^{-5}$  პა.

ამ მეთოდით დებულობენ ფულერების ფირებს " $C_{60} + 40 \% CdTe$ ", რომლებიც გამოიყენებიან ორგანოზომილებიანი ფოტონური კრისტალების შესაქმნელად ელექტრონულ-ოპტიკურ ტექნიკაში.

სულ ბოლო ხანებში გამოჩნდა სამეცნიერო ნაშრომები, რომლებშიც აღწერილია ძალიან მცირე ხანგრძლივობის, ფემტოწამამდე, იმპულსის მქონე ლაზერების გამოყენება. ამ მეთოდს უწოდებენ PLD მეთოდსაც (Pulse Laser Deposition). ასე მაგალითად, ამ მეთოდით იღებენ სილიციუმზე  $Y_2O_3 - ZrO_2$ -ის დანაფარს ელექტრონიკისათვის, ფენოვან კომპოზიტებს სილიციუმის ფუქშრეზე, რომლებიც შედგებიან 20 ნმ სისქის  $Sm - Fe$ -ის ფენისაგან, 100 ნმ სისქის  $Ta$ -ის ქვეფენით,  $Ni$ -ის მაგნიტური ფირების კრისტალიტების საშუალო ზომით 40 ნმ.

კათოდური გაფრქვევა. დანადგარის პრინციპიალური სქემა მოყვანილია ნახ. 6.6-ზე.

მეთოდი ხორციელდება შემდეგნაირად. ვაკუუმურ კამერას, რომელშიც განთავსებულია ანოდი და კათოდი, ამოტუმბავენ  $10^{-4}$  პა-მდე, შეუშვებენ ინერტულ აირს (ჩვეულებრივ ესაა არგონი 1 – 10 პა წნევით). მღვივარი განმუხტვის ასანთებად ანოდსა და კათოდს შორის მოდებენ 1 – 10 კვ ძაბვას. ინერტული აირის დადებითი იონები, რომელთა წყაროა მღვივარი განმუხტვის პლაზმა, აჩქარდებიან ელექტრული



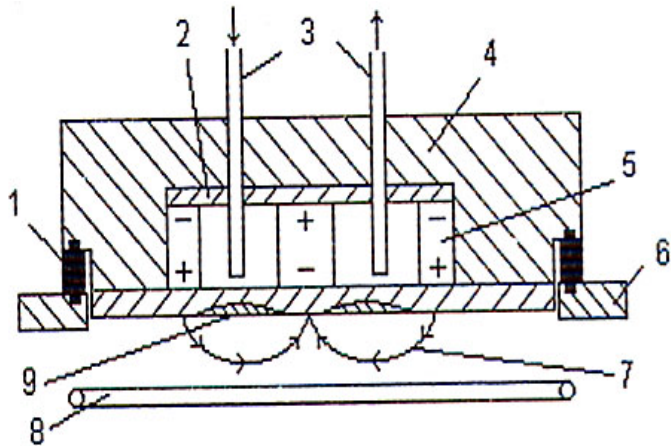
ნახ. 6.6. დანადგარის მიღების სქემა კათოდური გაფრქვევით: 1 – კამერა, 2 – კათოდი, 3 – დამიწებული ეკრანი, 4 – საფარი, 5 – ფუძეშრე, 6 – დამიწებული ანოდი, 7 – წინალობიანი გამახურებელი

ველით და ბომბავენ კათოდს, რაც იწვევს მის გაფრქვევას. გაფრქვეული ატომები ხვდებიან ფუძეშრეზე და ეფინებიან მასზე თხელი ფირის სახით. კათოდური გაფრქვევა ძირითადად გამოიყენება ლითონური ფენების მისაღებად.

მაგნიტრონული გაფრქვევა. სქემა მოყვანილია ნახ. 6.7-ზე.

მოწყობილობის ძირითადი ელემენტებია: ბრტყელი კათოდი, რომელიც დამზადებულია გასაფრქვევი მასალისაგან; ანოდი, რომელიც კათოდის პერიმეტრზეა განთავსებული; მაგნიტური სისტემა (ჩვეულებრივ მუდმივი მაგნიტი) და წყლით გაცივების სისტემა. მაგნიტური ველის ძალწირები, იკვრებიან რა

პოლუსებზე, გადაიკვეთებიან ელექტრული ველის ძალწირებთან. მოწყობილობის მუშაობის პრინციპი დამყარებულია ელექტრონების დამუხრუჭებაზე გადაჯვარედინებულ ელექტრულ და მაგნიტურ ველებში. ცნობილია, რომ ელექტრომაგნიტურ ველში მოძრავ მუხტზე მოქმედებს ლორენცის ძალა, რომლის მიმართულებაც, ძალების შეკრების წესის თანახმად, დამოკიდებულია მისი მდგენელების მიმართულებაზე. ამასთან ლორენცის ძალის მდგენელი, რომელიც მაგნიტური ველის გავლენითაა გამოწვეული, არ ასრულებს მუშაობას, არამედ იწვევს მხოლოდ ნაწილაკის ტრაექტორიის გამრუდებას და მის მოძრაობას წრეწირზე სიბრტყეში, რომელიც მართობულია  $E$



ნახ. 6.7. ბრტყელ კათოდიანი იონური გაფრქვევის მაგნეტრონული სისტემის სქემა: 1 - იზოლატორი; 2 - მაგნიტოგამტარი, 3 - წყლით გაცივების სისტემა, 4 - კათოდური კვანძის კორპუსი, 5 - მუდმივი მაგნიტი, 6 - ვაკუუმური კამერის კედელი, 7 - მაგნიტური ველის ძალწირები, 8 - წრიული წყლით გაცივებადი ანოდი, 9 - გასაფრქვევი კათოდის ეროზიის ზონა

და  $B$ . მაშასადამე მაგნეტრონულ სისტემებში ელექტრული და მაგნიტური ველების ერთდროული მოქმედებით ელექტრონის მოძრაობის ტრაექტორია იცვლება. კათოდიდან ემიტირებული

და, ასევე, იონიზაციის შედეგად წარმოქმნილი ელექტრონები, ნაკეტილი მაგნიტური ველის გავლენით ლოკალიზდებიან უშუალოდ ასაორთქლებელი მასალის ზედაპირზე. ისინი თითქოს ხვდებიან საფანგში, რომელიც, ერთის მხრივ, შექმნილია მაგნიტური ველით, რომელიც აიძულებს ელექტრონებს იმოძრაონ ციკლოიდურ ტრაექტორიაზე ზედაპირის სიახლოვეს, ხოლო მეორეს მხრივ – ელექტრონების განზიდვით კათოდის ველის მიერ ანოდისაკენ. ყოველივე ამის გამო მკეთრად იზრდება ელექტრონების არგონის მოლეკულებთან შეჯახების ალბათობა და რაოდენობა და, შესაბამისად, არგონის ატომების იონიზაცია. ელექტრული და მაგნიტური ველების არაერთგვაროვნების გამო კათოდის მიმდებარე უბანთან იონიზაციის ინტენსივობა სხვადასხვა უბანში სხვადასხვაა. მაქსიმალური მნიშვნელობა შეიმჩნევა უბანში, სადაც მაგნიტური ველის ინდუქციის წირები მართობულია ელექტრული ველის ძალწირების, და მინიმალურია – სადაც მათი მიმართულებები ერთმანეთს ემთხვევა. კათოდის სიახლოვეს პლაზმის ლოკალიზაციამ შესაძლებელი გახადა იონური დენის მაღალი სიმკვრივის მიღწევა დაბალი სამუშაო წნევის პირობებში, რაც მნიშვნელოვნად ზრდის გაფრქვევის სიჩქარეს.

მაგნეტრონული მოწყობილობები მიეკუთვნებიან იონური გაფრქვევის დაბალვოლტიან სისტემებს. მუდმივი დენის კვების წყაროს ძაბვა არ აღემატება 1000 – 1500 ვ. კათოდზე უარყოფითი ძაბვის მოდებისას ელექტროდებს შორის აღიმკვრება არგონის ანომალური მღვივარი განმუხტვა. მაგნეტრონს შეუძლია იმუშაოს მუშა აირის  $10^{-2}$  პა და უფრო მაღალ წნევებზე. აირის წნევა და მაგნიტური ველის ინდუქცია დიდ როლს თამაშობს განმუხტვის პარამეტრებზე. ამასთან ერთად თითოეული მაგნეტრონული სისტემისათვის არსებობს რაღაც წნევის ინტერვალი, ჩვეულებრივ  $10^{-1}$  პა-მდე, რომელშიც წნევის ცვლილება არსებით გავლენას არ ახენს განმუხტვის პარამეტრებზე. მაგნიტური ველის გავლენა აირადი გარემოს გავლენის ანალოგიურია. ამის გამო მაგნეტრონულ სისტემებში დაბალი წნევები უზრუნველყოფენ მაგნიტური ვეილს ინდუქციის გაზრდის შესაძლებლობას, რომლის სიდიდეც კათოდის ზედაპირთან შეადგენს 0.03 – 0.1 ტლ. კუთრი სიმძლავრის გაზრდა ხელს უწყობს განმუხტვის სტაბილიზაციას დაბალი წნევების უბანში.

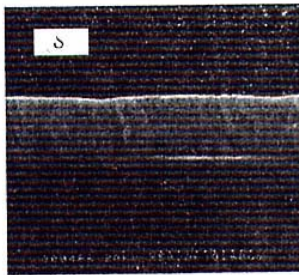
მეთოდის დადებითი მხარეებია:

1) გაფრქვევის მაღალი სინქარე დაბალი მუშა ძაბვებისა (600 – 800 ვ) და მუშა აირის მცირე წნევების პირობებში ( $5 \cdot 10^{-1} - 10$  პა);

2) ფუძემშრის გადახურების არ არსებობა;

3) თანაბარი სისქის ფენების მიღების შესაძლებლობა შედარებით დიდ ფართობზე.

ნახ. 6.8-ზე მაგალითისათვის ნაჩვენებია მაგნეტრონული გაფრქვევის მეთოდით მიღებული  $ZnO$ -ის ფირის მიკრორელიეფის ფოტოგრაფია.

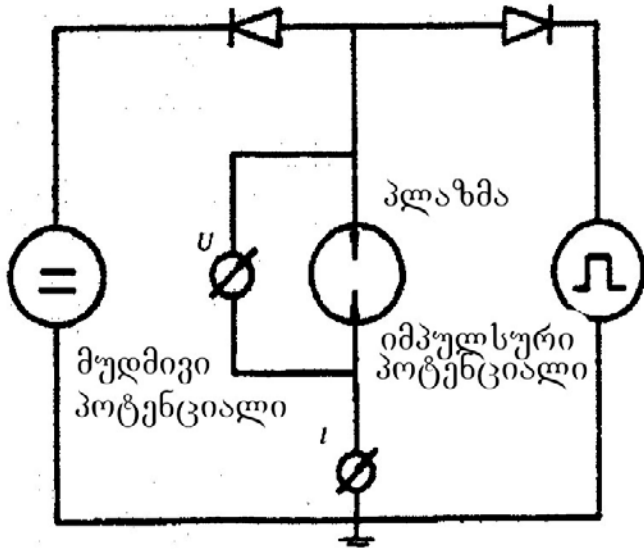


ნახ. 6.8. მაგნეტრონული გაფრქვევის მეთოდით მიღებული  $ZnO$ -ის ფირის მიკრორელიეფის ფოტოგრაფია ( $\times 50000$ )

ვაკუუმურ-რკალური გამოლექვა. მეთოდი დაფუძნებულია ვაკუუმური რკალის მეშვეობით ასაორთქლებელი მასალის მაღალიონიზირებული ლითონური პლაზმის შექმნაში. პროცესის დაწყებამდე ფუძემშრეს მოსდებენ მაღალ უარყოფით ძაბვას, რაც უზრუნველყოფს მის ეფექტურ გაწმენდას მისი ზედაპირის დასაღეჭი მასალით გაფრქვევის შედეგად, ასევე ზედაპირის აქტივაციას და ატომების დიფუზიას ფუძემშრეში. ყველაფერი ეს უზრუნველყოფს მაგნეტრონულ გაფრქვევასთან შედარებით მასალის უკეთეს ადგეზიას ფუძემშრესთან. კამერაში ინერტული აირის შემცემა საშუალებას იძლევა გაიზარდოს მიღებული დანაფარის ფიზიკო-მექანიკური თვისებები. ვაკუუმურ-რკალური დაფენის არსებით განსხვავებას მაგნეტრონულ მეთოდთან შედარებით წარმოადგენს პლაზმურ ნაკადში აორთქლებული მასალის წვეთების არსებობა, რაც გავლენას ახდენს დანაფარის სტრუქტურაზე, შეყავს რა მასში დამატებითი დამახიჯებები, საზღვრები, ფორები. წვეთოვანი

შემადგენლის შესამცირებლად იყენებენ სხვადასხვა პლაზმურ ფილტრებს.

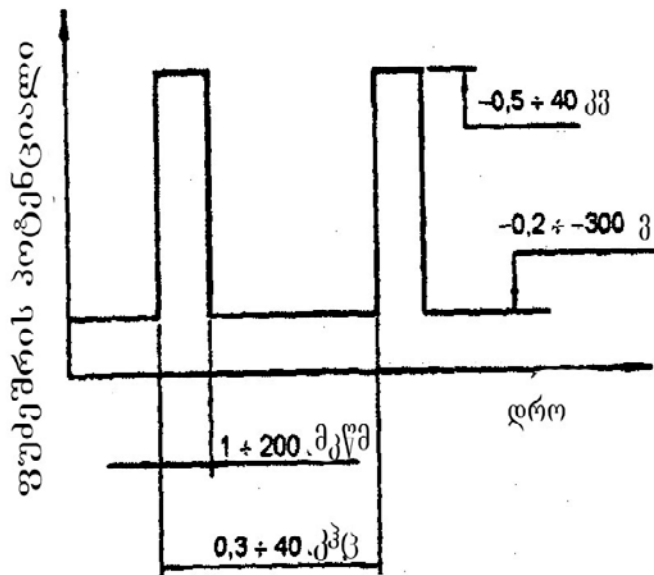
ვაკუუმურ-რკალური ტექნოლოგიის განვითარების შემდეგი ნაბიჯია დანაფარის მიღება პლაზმური იონური იმპლანტაციის დაფენის პროცესში. პლაზმური იონური იმპლანტაციის მეთოდი დაფენისას რეალიზდება შემდეგი ტიპური ელექტრული სქემით: ფუტქმრეზე მოდებენ მუდმივ ელექტრულ პოტენციალს და ერთდროულად ერთპოლარულ უარყოფით იმპულსურ პოტენციალს ცვლადი სიხშირით და ამპლიტუდით (ნახ. 6.9).



ნახ. 6.9. მუდმივი უარყოფითი და იმპულსური პოტენციალის ჩართვის სქემა

ნახ. 6.10-ზე მოყვანილია კომბინირებული პოტენციალის დროზე დამოკიდებულების გრაფიკი. ამასთან დასამუშავებელი ობიექტის პოტენციალი წარმოადგენს მუდმივი უარყოფითი პოტენციალისა და უარყოფითი იმპულსური პოტენციალის სუპერპოზიციას.





ნახ. 6.10. მუდმივი და იმპულსური პოტენციალების სუპერპოზიციის დროზე დამოკიდებულება

ამ მეთოდის პირველი და ჯერ-ჯერობით მთავარი მიღწევაა  $TiN$ -ის დანაფარის მიღების ტემპერატურის დაწვეა  $100 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -მდე. ამის წყალობით შესაძლებელი გახდა ტიტანის ნიტრიდის დატანა ყველა სახის კონსტრუქციულ და ინსტრუმენტულ ფოლადებზე, ყველა იმ სახის ფოლადების ჩათვლით, რომლებსაც გააჩნიათ მოშვების დაბალი ტემპერატურა.

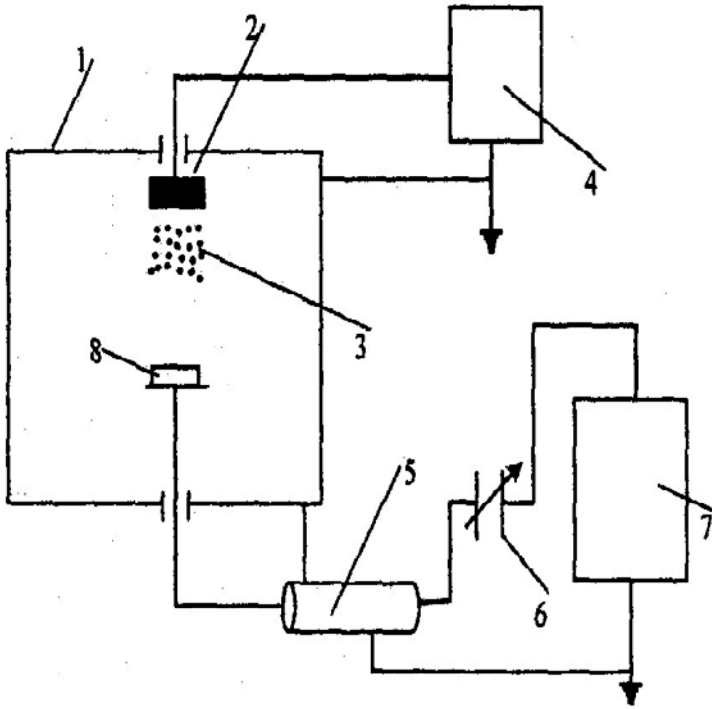
ეს მეთოდი (Plasma – Based Ion Implantation and Deposition ან PBH&D) უზრუნველყოფს ყველაზე მაღალ ადგეზიას ამჟამად ცნობილ ორთქლის ფაზიდან ფიზიკური გამოლექვის მეთოდებს შორის (PVD). მაღალი ადგეზია მიიღწევა თხელი

გარდამავალი ფენის ფორმირებით ფუძეშრესა და ზედაპირს შორის და არა – საშუალო ფენის მიღებით, როგორც ეს ადრე იყო.

ეს ახალი მეთოდი საშუალებას იძლევა ეფექტურად იმართოს დანაფარებში მკუმშავი ძაბვის მნიშვნელობა დაბალტემპერატურული სინთეზის პირობებში. იონური იმპლანტაცია შედარებით მცირე ენერგიების (0.5 – 5 კეე) დროსაც კი შეიძლება ეფექტურად იქნას გამოყენებული შიგა ძაბვების შესამცირებლად, რომლებიც დამოკიდებულია იმპულსის ამპლიტუდის მათ სიხშირეზე ნამრავლზე. ამ ნამრავლის გაზრდით შესაძლებელია  $TiN$ -ის დანაფარებში შიგა ძაბვების შემცირება 1 გპა-მდე. დანაფარის მიღებისას 75 ვ ძაბვის ტოლი უარყოფითი პოტენციალის, 5 კე-ის ტოლი ამპლიტუდისა და 1 – 3 მკწმ ხანგრძლივობის, 1 – 2 კჰც სიხშირის იმპულსის მოდებისას მიღებულ იქნა  $TiN$ -ის 21 გპა სიმტკიცის და 0.9 – 2.9 გპა შიგა ძაბვის მქონე დანაფარი.

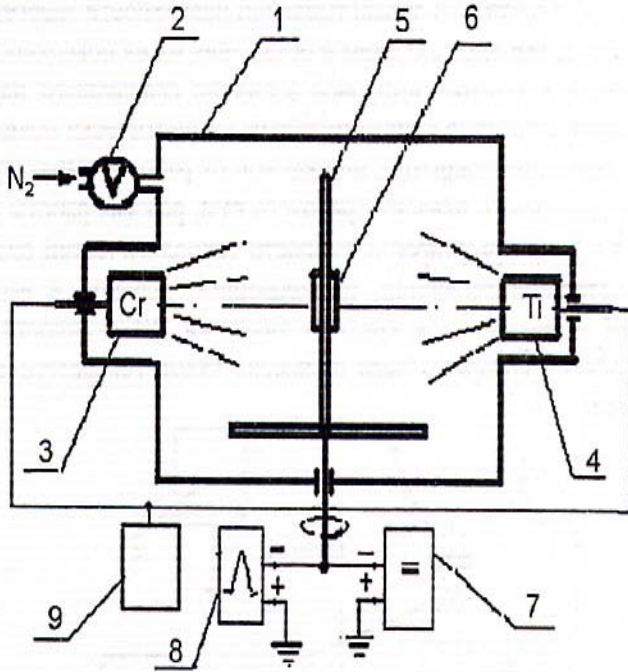
ნამზადის ცვეთამდეგობის გასაზრდელად მნიშვნელოვანია დანაფარის სისალის გაზრდა. იონური იმპლანტაციის პროცესში მიმდინარე მოვლების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ სრულებით შესაძლებელია მიღებულ იქნას  $TiN$ -ის ზესალი დანაფარები დაბალ, 100 °C ტემპერატურებზე.

იონური ბომბარდირების პროცესში დანაფარების მისაღებად (იონური იმპლანტაცია) ვაკუუმურ-რკალური მეთოდის დანადგარის საფუძველზე შექმნილ იქნა ტექნოლოგიური კომპლექსი, რომელიც სქემატურად ნაჩვენებია ნახ. 6.11-ზე. ვაკუუმურ კამერაში მოლეკულური აირის მიწოდების წინ მისი დამატებითი ქიმიური აქტივობის გაზრდის მიზნით, მას ატარებენ ცილინდრული ფორმის კვარცის განუხტვით კამერაში, რომელშიც გენერატორით გენერირდება პერიოდული ნაპერწკლური განმუხტვები, რომელიც უზრუნველყოფს დარტყმითი ტალღის წარმოქმნას, ეს უკანასკნელი კუმშავს და ახურებს აირს განმუხტვის კამერის ღერძის გასწვრივ, რის შედეგადაც მოლეკულური აირი დისოცირდება. დისოციაციის შემდეგ წარმოქმნილი ატომური აირი, გამოდის რა განმუხტვის მილიდან, ადიაბატურად ფართოვდება ტექნოლოგიურ მოცულობაში რეკომბინაციის გარეშე. პროცესი ასე ტარდება: ნამზადი 8 თავსდება მოძრავ ფუძეშრეზე, რომელსაც მიეწოდება მაღალი სიხშირის ძაბვა გენერატორიდან 7, 5 და 6 მოწყობილობების გავლით (ნახ. 6.11).



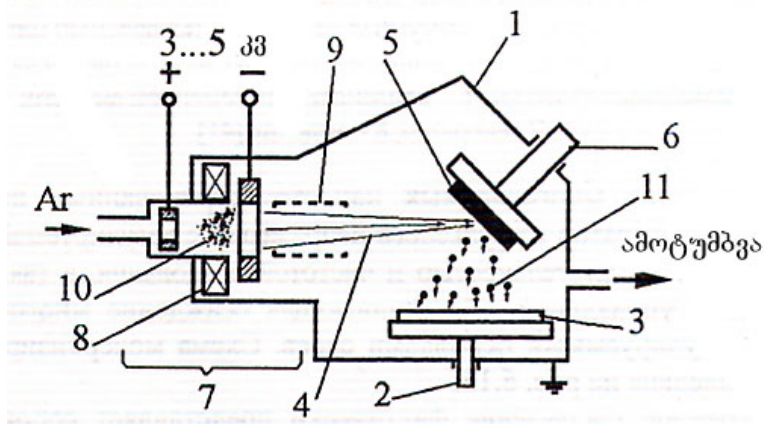
ნახ. 6.11. ვაკუუმურ-რკალური განმუხტვის ბაზაზე შექმნილი სინთეზის ტექნოლოგიური სისტემის სქემა:  
 1 - ვაკუუმური კამერა, 2 - ასაორთქლებელი მასალა,  
 3 - პლაზმის ნაკადი, 4 - რკალური ამორთქლებლის კვების წყარო, 5 - კოაქსიალური კაბელი,  
 6 - ცვლადი ტევადობის კონდენსატორი,  
 7 - მაღალი სიხშირის გენერატორი, 8 - ნამზადი

მრავალფენიანი ნანოსტრუქტურირებული დანაფარების მისაღებად დამუშავებულ იქნა იმპულსური ძაბვის გენერატორი, რომელიც საშუალებას იძლევა დარეგულირდეს იმპულსის ამპლიტუდა, მისი ხანგრძლივობა და სიხშირე. ასე დამუშავებულ იქნა პროცესის მართვის ელექტრონული სისტემა, რომელიც უზრუნველყოფს მრავალფენიანი სტრუქტურების დაფენას ფენების რეგულირებადი პერიოდებით. დანადგარის სქემა ნაჩვენებია ნახ. 6.12-ზე.



ნახ. 6.12. მრავალფენიანი ორფაზა  $Ti - CrN$  ნანოსტრუქტურების დასაფენი დანადგარის სქემა: 1 - ვაკუუმური კამერა, 2 - აზოტის წნევის მარეგულირებელი სისტემა, 3 - ქრომის ამორთქლებელი, 4 - ტიტანის ამორთქლებელი, 5 - ფუძეშრის სამაგრი, 6 - ფუძეშრე, 7 - მუდმივი ძაბვის წყარო, 8 - იმპულსების გენერატორი, 9 - პროგრამული მოწყობილობა

იონურ-სხივური მოწყობილობა. ეს მეთოდი წარმოადგენს კათოდური და მაგნეტრონული გაფრქვევის მეთოდების მნიშვნელოვნად გაუმჯობესებულ ვარიანტს. ძირითადი განსხვავება იმაშია, რომ ინერტული აირების იონები ასაორთქლებელ მასალას (სამიზნე) მიეწოდება ცალკე განთავსებული 1 - 10 კეე ენერჯის ნაკადის მქონე დამოუკიდებელი იონური წყაროდან (ნახ. 6.13).



ნახ. 6.13. იონურ-სხივური გაფრქვევის სქემა: 1 – ვაკუუმური კამერა, 2 – ფუქშრის სამაგრი, 3 – ფუქშრე, 4 – იონების ნაკადი, 5 – ასაორთქლებელი მასალა, 6 – სამიზნის სამაგრი, 7 – იონური სხივების წყარო, 8 – მღვივარი განმუხტვის პლაზმის მაკონცენტრირებელი მაგნიტური სისტემა, 9 – იონური სხივის ფოკუსირების სისტემა, 10 – პლაზმის კონცენტრაციის ზონა, 11 – ფუქშრეზე კონდენსირებადი ნაწილაკების ნაკადი

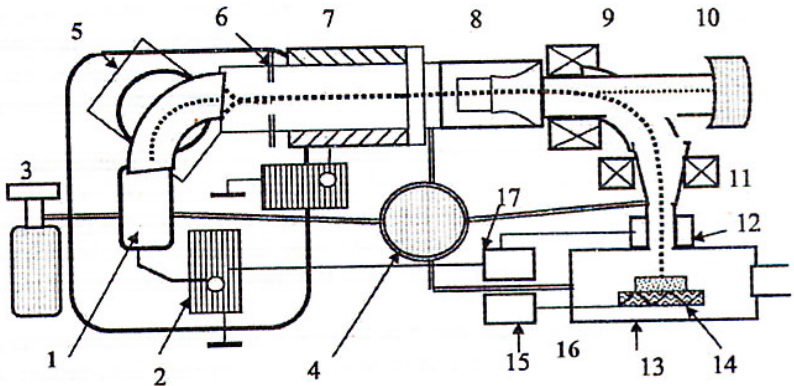
პროცესი მიმდინარეობს  $10^{-3} - 10^{-2}$  პა ვაკუუმში. ვინაიდან იონური ნაკადის წარმოქმნა არ არის დამოკიდებული ასაორთქლებელ მასალასთან, შესაძლებელია, როგორც ლითონური, ისე დიელექტრიკული მასალების გაფრქვევა (ფუქშრის ზედაპირზე დადებითი მუხტის დაგროვების მაკომპენსირებელი მოწყობილობის გამოყენების შემთხვევაში). ამასთან შეიძლება იონების მიერ აორთქლებული მასალაც იქნას იონიზირებული და აჩქარდეს ფუქშრეზე დამატებითი წანაცვლების ძაბვის მოდებით. იონების წყაროს შიგნით განმუხტვის პლაზმის კონცენტრირება საშუალებას იძლევა თავიდან იქნას აცილებული ფუქშრის მასალის ძლიერ გახურება. იონურ-პლაზმური აორთქლების დიდი ნაკლია ასაორთქლებელი მასალის ქიმიური შემადგენლობის შენარჩუნების სიძნელე. ეს გამოწვეულია იმით, რომ იონების

შეჯახებისას ასაორთქლებელი მასალის ზედაპირთან მასში მიმდინარეობს ძალიან რთული პროცესების მთელი კომპლექსი (მათ შორის უპირატესი გაფრქვევა, შერევა, რადიაციულად სტიმულირებადი დიფუზია და სეგრეგაცია, გიბსის ადსორბცია), რომლებმაც შეიძლება შეცვალონ სამიზნის ზედაპირის ქიმიური შემადგენლობა და თვით სამიზნის შემადგენლობაც. იონურ-სხივურმა აორთქლებამ დიდი გამოყენება ჰპოვა მრავალფენიანი 1 – 10 ნმ სისქის ფენების მიღებაში ნანოელექტრონიკის მიზნებისათვის.

იონური იმპლანტაცია. მეთოდის არსი მდგომარეობს მასალის ზედაპირში მაღალი ენერგიის იონების ჩანერგვაში. პროცესი ტარდება  $10^{-4} - 10^{-3}$  პა ვაკუუმის პირობებში იონების ნაკადების ამჩქარებელ მოწყობილობაში (ნახ. 6.14). ეს მოწყობილობები მოიცავენ იონების ერთ ან რამდენიმე წყაროს, რომლებშიც ადგილი აქვს მასალის გადასვლას იონიზირებულ მდგომარეობაში. იმპლანტირებადი იონები შეიძლება შეიქმნას სხვადასხვა მეთოდით: მღვივარ განმუხტვასთან შეთავსებული თერმული აორთქლებით, ელექტრორკალური მეთოდით და ა.შ. წარმოქმნილი იონები ხვდებიან ანალიზისა და სეპარაციის სისტემაში, სადაც ძირითადი ნაკადიდან ხდება არასასურველი მინარევების გამოცალკავება. სეპარაციის შემდეგ მაფოკუსირებელი ლინზებით ხდება იონების ნაკადის კონცენტრაცია სხივში, რომელიც ხვდება ამჩქარებელში, აქ ხდება მათი აჩქარება ელექტრულ ველში მაღალ ენერგიებამდე. იონური სხივის შემდგომი სტაბილიზაციისა და სკანირებისათვის გამოიყენება ელექტრული ლინზები და გადამხრელი ფირფიტები. იონური იმპლანტაციის ძირითადი პარამეტრებია აჩქარებული იონების ენერგია  $E_0$  და დასხივების დოზა  $D$ .

ხვდებიან რა სამიზნეს, იონები ინერგებიან მათში 5 – 500 ნმ სიღრმეზე, მათი ენერგიისაგან დამოკიდებულებით. პირობითად გამოყოფენ დაბალენერგიულ იონურ იმპლანტაციას იონების ენერგიით 2 – 10 კეე და მაღალენერგიულს – იონების ენერგიით 10 – 400 კეე. სამიზნის ზედაპირზე იონური სხივის დიამეტრი შეადგენს 10 და 200 ნმ-ს, ხოლო იონური დენი ტოლია 1 – 20 მა. იონური დასხივების დოზა შეადგენს  $10^{14} - 10^{18}$  სმ<sup>-1</sup>. დამბობავი იონების სამიზნეზე მოხვედრისას ადგილი აქვს ისეთ პროცესებს, როგორცაა საკუთრივ იმპლანტაცია, სამიზნის გაფრქვევა, დაჯახებათა კასკადის განვითარება, სამიზნის ზედაპირზე მყოფი ატომების

კასკადური შერევა, რადიაციულად სტიმულირებადი დიფუზია, მეტასტაბილური ფაზების წარმოქმნა, რადიაციულად სტიმულირებული სეგრეგაცია (ზედაპირულ ფენაში ატომების გადახაწილება), გიბსის აღსორბცია (ზედაპირის შემადგენლობის ცვლილება თავისუფალი ენერგიის შემცირების ხარჯზე), გახურება და სხვა. ამ პროცესების ხასიათი და თანაფარდობა დამოკიდებულია იმპლანტირებადი იონების ხასიათზე, სამიზნის გვარობაზე და დამუშავების ტექნოლოგიურ რეჟიმებზე.



ნახ. 6.14. იონური იმპლანტაციის დანადგარი: 1 – იონების წყარო, 2 – იონების წყაროს კვების ბლოკი, 3 – წყაროს მოცულობაში აირის მიწოდების მოწყობილობა, 4 – ვაკუუმური სისტემა, 5 – იონური კონის მაგნიტური ანალიზატორ-სეპარატორი, 6 – იონური კონის მაფორმირებელი აპერტურე, 7 – ამახქარებელი სექციები და მაღალი ძაბვის წყაროების ბლოკი, 8 – ელექტრომაგნიტური ლინზები, 9 – კონის ფილტრაციისა და გადახრის მოწყობილობა, 10 – ატომებისა და მინარეული იონების მშთანქმელი კამერა, 11 – სკანირების მოწყობილობა (ფირფიტები, რომლებიც უზრუნველყოფენ კონის გადახრას  $x$  და  $y$  კოორდინატებით), 12 – კონის პარამეტრების გამზომი ფარადეის ცილინდრი, 13 – სამიზნეების მიმღები კამერა, 14 – სამიზნის სამაგრი-გამახურებელი, 15 – სამიზნეების ტემპერატურის გამზომი და მაკონტროლებელი მოწყობილობა, 16 – შლუზური ვაკუუმური მოწყობილობა გადატვირთვის კასეტური მექანიზმით

17 – იონური კონის პარამეტრების კონტროლის მოწყობილობა.

იონური იმპლანტაციის დადებითი მხარეებია: ზედაპირულ ნანოფენაში კომპონენტების პრაქტიკულად ნებისმიერი თანაფარდობის მიღწევა; ისეთი შენადნების მიღების შესაძლებლობა, რომელთა მიღებაც თერმოდინამიკური შეზღუდვების გამო შეუძლებელია სხვა მეთოდებით; საღეგირებელი მასალის დაბალი ტემპერატურა და ზომების, სტრუქტურის და თვისებების რამდენადმე შესამჩნევი ცვლილებების არ არსებობა; გაყოფის საზღვრის და ადგეზიის პრობლემის არ არსებობა; ლეგირების სიღრმის მაღალი სიზუსტით კონტროლი; პროცესის კარგი აღწარმოებადობა და სტაბილურობა; პროცესის მაღალი სისუფთავე; იონური სხივის მაღალი სიზუსტით სკანირების გამო მასალის ზედაპირზე პრაქტიკულად ნებისმიერი სირთულის ნანოსტრუქტურების შექმნის შესაძლებლობა; სხვადასხვა მასალებით ერთდროული ან მიმდევრობით ლეგირების შესაძლებლობა.

მეთოდის ნაკლოვანებებია: მასალის ზედაპირის დამუშავება მხოლოდ იმ უბანზე, სადაც უშუალოდ იონური სხივი ეცემა, ლეგირების დაბალი სიღრმე, აპარატურის სიძვირე და სირთულე, მთელი პროცესის შესწავლის დაბალი დონე და კონტროლირების სირთულე.

ლაზერული მეთოდები. ამ მეთოდებით ნანოსტრუქტურები მიიღება ტრადიციული მეთოდებით მიღებული ლითონური მასალების ან ნამზადების ზედაპირული ფენების დამუშავებით მაღალი სიმკვრივის ლაზერის სხივით. გამოიყენება ლაზერის სხივი ენერგიის სიმკვრივით  $10^3 - 10^{10}$  ვტ/სმ<sup>2</sup> და იმპულსის ხანგრძლივობით  $10^{-3} - 10^{-9}$  წმ. ლაზერული სხივის მოქმედებით მასალის 0.1 – 100 მკმ სისქის ზედაპირული ფენა სწრაფად დნება და შემდეგ მყარდება  $4 - 10^3$  K/წმ სიჩქარით.

ამასთან ლითონური მასალის ძირითადი მასა სწრაფი გახურების გამო არ გადახურდება და უზრუნველყოფს სითბოს სწრაფ არინებას. გაცივების მაღალი სიჩქარე უზრუნველყოფს ნანოკრისტალური და ხშირად ამორფული სტრუქტურის შექმნას. ამ უკანასკნელ შემთხვევაში ნანოსტრუქტურული მდგომარეობა მიიღწევა დამატებითი კონტროლირებადი კრისტალიზაციით ან თერმული დამუშავებით.

ლაზერული ლეგირება ან ლაზერული იმპლანტაცია დაკავშირებულია გამდნარ ზედაპირულ ფენაში დამატებითი მალეგირებელი მასალის შეყვანასთან. ასეთი შეყვანა შესაძლებელია მალეგირებელი მასალის საღეგირებელ



მასალაზე თხელი ფენის წინასწარ დაფენით ან ლაზერული სხივის ზემოქმედების ზონაში აირის ნაკადში ფხვნილის ნაწილაკების (მათ შორის ნანონაწილაკების) ინ�ექციით. ამ დროს ლეგირება გულისხმობს ორი ძირითადი მიზნის მიღწევას: ა – მასალის ზედაპირზე ისეთი ფენის შექმნა, რომლის ქიმიური შემადგენლობა და, შესაბამისად, თვისებები განსხვავდება ძირითადი მასალის თვისებებისაგან; ბ – გამდნარი ზედაპირული ფენის გამყარებისას ნანოსტრუქტურული ან ამორფული მდგომარეობის მიღწევის სიადვილე.

მოლეკულურ-სხივური ეპიტაქსია (მსე). ეს მეთოდი თავისი არსით წარმოადგენს თხელი ფირების ვაკუუმური დაფენის ტექნოლოგიის სრულყოფამდე დამუშავების შედეგს. ვაკუუმური დაფენის მეთოდისაგან მას განასხვავებს პროცესის კონტროლის უფრო მაღალი დონე. მსე მეთოდის დროს თხელი მონოკრისტალური ფენები ფორმირდება ფუძეშრეზე მოლეკულებს ან ატომებს შორის ურთიერთქმედების შედეგად. ფუძეშრის მაღალი ტემპერატურის გამო მის ზედაპირზე ატომები ან მოლეკულები აქტიურად მიგრირებენ და იკავებენ მკაცრად განსაზღვრულ მდგომარეობებს. სწორედ ამით განისაზღვრება მონოკრისტალურ ფუძეშრეზე ფორმირებადი მასალის ორიენტირებული კრისტალების ზრდა.

ეპიტაქსიის პროცესის წარმატება დამოკიდებულია ფირისა და ფუძეშრის მესრის პარამეტრებს შორის შესაბამისობაზე, ფუძეშრის ტემპერატურისა და მასზე დაცემული ნაკადების ინტენსივობის სწორი თანაფარდობაზე.

როცა მონოკრისტალური ფენა იზრდება ისეთ ფუძეშრეზე, რომლის ქიმიური შემადგენლობა განსხვავდება მისი შემადგენლობისაგან და ადგილი არა აქვს მათ შორის ქიმიურ ურთიერთქმედებას, ასეთ პროცესს ჰეტეროეპიტაქსია ეწოდება. როცა ფირის და ფუძეშრის ქიმიური შემადგენლობა ერთმანეთისაგან არ განსხვავდება ან განსხვავდება უმნიშვნელოდ, ასეთ პროცესს ჰომოეპიტაქსია ან ავტოეპიტაქსია ეწოდება. ფირის ორიენტირებულ წაზრდას, როდესაც ის რეაქციაში შედის ფუძეშრესთან, ჰემოეპიტაქსია ეწოდება. ფირსა და ფუძეშრეს შორის საზღვარს იგივე სტრუქტურა აქვს, რაც ფუძეშრეს, მაგრამ ის შემადგენლობით განსხვავდება, როგორც ფირისაგან, ასევე ფუძეშრისაგან.

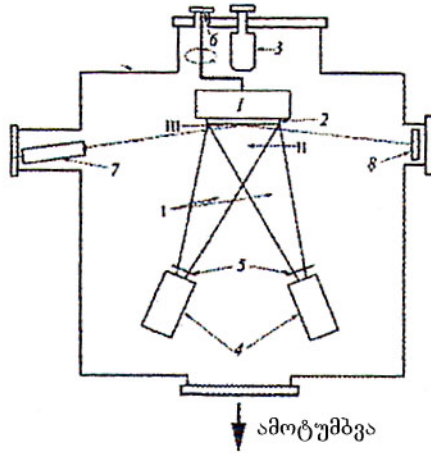
ფირებისა და მრავალკომპონენტანი სტრუქტურების მიღების სხვა მეთოდებისაგან მსე განსხვავდება დაფენის

დაბალი სიჩქარით და ფუძემრის დაბალი ტემპერატურით. მეთოდის დადებითი მხარეა ფუძემრეზე მოლეკულური ნაკადის მყისი შეწყვეტის და გაგრძელების შესაძლებლობა, რაც ძალიან მნიშვნელოვანია მრავალკომპონენტებიანი, ფენებს შორის მკვეთრი საზღვრის მქონე, სტრუქტურების შესაქმნელად. სრულყოფილი ეპიტაქსიური სტრუქტურების მიღებას ხელს უწყობს მზარდი ფენების ფორმირების პროცესში სტრუქტურის, შემადგენლობის და მორფოლოგიის ანალიზის შესაძლებლობა არეკლილი სწრაფი ელექტრონების დიფრაქციის მეთოდით და ელექტრონული ოქს-სპექტროსკოპიით.

მსე დანადგარის კამერის გამარტივებული სქემა მოყვანილია ნახ. 6.15-ზე. მასალის აორთქლება ხდება ეფუზიური უჯრედთან (ეფუზია – ორთქლის ნელი გამოსვლა მცირე დიამეტრის ნახვრეტიდან). ეფუზიური უჯრედი წარმოადგენს ცილინდრულ რეზერვუარს, რომელიც დამზადებულია პიროლიზური ნიტრიდისა და ზემადალი სისუფთავის გრაფიტისაგან. ტიგელის ზემოთ განთავსებულია ტანტალის მავთულის გამახურებელი სპირალი და სითბური ეკრანი, რომელიც, როგორც წესი, მზადდება ტანტალის კილიტისაგან. ეფუზიური უჯრედები მუშაობენ 1400 °C ტემპერატურამდე და მცირე დროით უძლებენ 1600 °C ტემპერატურას. ფუძემრე, რომელზედაც ხდება ფირის მიღება, მაგრდება გამახურებელი მოწყობილობის მქონე მანიპულატორზე. მაგნიტური თხელი ფენებისა და მრავალფენიანი სტრუქტურების მისაღებად საჭირო ძნელდნობადი მასალების აორთქლება ხდება ელექტრონული ბომბარდირებით.

ასაორთქლებელი მასალის ტემპერატურა კონტროლდება ტიგელთან მიმავრებული ვოლფრამ-რენიუმის თერმოწყვილით. ამაორთქლებელი მაგრდება ფირფიტაზე, რომელზედაც დამონტაჟებულია ელექტრული მიმყვანები ამაორთქლებლის კვებისა და თერმოწყვილისათვის. როგორც წესი, ზრდის ერთ კამერაში განთავსებულია რამდენიმე ამაორთქლებელი, რომელთაგან თითოეულში მოთავსებულია ფირის შემადგენელი კომპონენტები და ასევე მალეგირებელი მასალა.

თანამედროვე მსე მოწყობილობების ზრდის კამერები დაკომპლექტებულია კვადრუპოლური მას-სპექტრომეტრით, კამერის ნარჩენი ატმოსფეროსა და მზარდი ფირის შემადგენლობის ელემენტური კონტროლის მიზნით ზრდის



ნახ. 6.15. მოლეკულურ-სხივური ეპიტაქსიის დანადგარის სქემა: 1 – ნიმუშის სამაგრი გამახურებლით, 2 – ნიმუში, 3 – მას-სპექტროსკოპი, 4 – ეფუზიური უჯრედები, 5 – საფარები, 6 – მანიჰულატორი, 7 – ელექტრონული ქვემეხი, 8 – ლუმინესცენტური ეკრანი

მთელი პროცესის განმავლობაში. ფორმირებადი ეპიტაქსიალური ფირების სტრუქტურისა და მორფოლოგიის კონტროლის მიზნით კამერაში ასევე განთავსებულია არეკლილი სწრაფი ელექტრონების დიფრაქტომეტრი, რომელიც შედგება ელექტრონული ქვემეხისაგან. ის იძლევა კარგად ფოკუსირებულ 10 – 40 კეე ენერგიის ელექტრონულ კონას. ელექტრონული სხივი ფუძემდებ ეცემა მისი სიბრტყისადმი ძალიან მცირე კუთხით და გაბნეული ელექტრონული ტალღები იძლევიან დიფრაქციულ სურათს ლუმინესცენტურ ეკრანზე.

#### 6.4.2. ორთქლის ფაზიდან ქიმიური დალექვის მეთოდი (ოქდ)

ორთქლის ფაზიდან ქიმიური დალექვის (ოქდ) მეთოდს (CVD – Chemical Vapour Deposition) საფუძვლად უდევს გახურებული დეტალის ზედაპირზე აირად მდგომარეობაში მყოფი ლითონის შენაერთების გამოლექვა. ეს პროცესი, როგორც წესი, მიმდინარეობს სპეციალურ კამერაში დაბალ წნეეებზე ადღენის ქიმიური რეაქციის გამოყენებით. ცალკეულ

შემთხვევებში გამოიყენება ძირითადი აირადი რეაგენტის ურთიერთქმედება დამატებითთან. ასეთ შენაერთებად ხშირად იყენებენ კარბონილებს, ჰალოგენებს, მეტალოორგანულ შენაერთებს, მაგალითად, ჰალოგენიდების აღდგენა წყალბადით ლითონამდე წყალბადის ჰალოგენთან შენაერთების მიღებით. კარბონილებს პირობით შლიან ლითონად და ნახშირბადის ჟანგად. ქიმიური რეაქციის ოპტიმალური ტემპერატურაა 500 – 1500 °C. ამიტომ დასამუშავებელ დეტალს ახურებენ ამ ტემპერატურებამდე, რაც უზრუნველყოფს ქიმიური რეაქციის ლოკალიზაციას ზედაპირთან, ასევე პროცესის ოპტიმალურ მიმდინარეობას, დანაფარის მაღალ თვისებებს და კარგ ადგეზიას. დანაფარის მიღება ხდება გამოლექილი მასალის თანდათანობითი ზედდებით. მაღალი ტემპერატურები ხელს უწყობს მყარფაზოვანი და აირფაზური დიფუზიის პროცესს დანაფარსა და ფუქემურს შორის. მეოთხე უზრუნველყოფს 1 – 20 მკმ სისქის დანაფარების მიღებას 0.01 – 0.1 მკმ/წთ სიჩქარით. ეს მეოთხე შეიძლება გამოყენებულ იქნას მიღებისა და ნახვრეტების შიგა ზედაპირების დასაფარავად. გარდა ლითონური ფენებისა, შეიძლება მიღებულ იქნას ბორის, ბორიდების, ნახშირბადის, კარბიდების, ნიტრიდების, ჟანგეულების, სილიციუმის და სილიციდების ფირები. ოქტ ძირითადი ნაკლია დეტალების მაღალ ტემპერატურამდე გახურების აუცილებლობა. ერთის მხრივ, ეს უარყოფით გავლენას ახდენს ფუქემურის სტრუქტურასა და მექანიკურ თვისებებზე, მეორეს მხრივ – იწვევს პრობლემებს თვით დანაფარის ნანოსტრუქტურული მდგომარეობის ფორმირებაში.

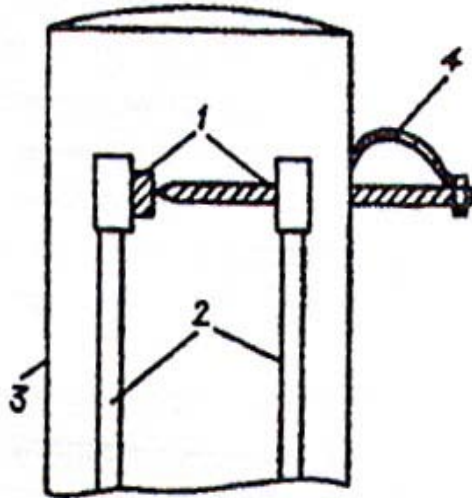
#### 6.5. ფულერენების, ნანომილების, გრაფენების მიღების მეთოდები

ნახშირბადის ნანოკლასტერები – ფულერენები ან ნახშირბადის ნანომილები მიიღება რკალურ განმუხტვაში, ლაზერული აორთქლების ან კატალიზური მეთოდებით გარდამავალი ლითონების კლასტერების გამოყენებით. ფულერენების მიღების კლასიკური მეთოდი მდგომარეობს ვაკუუმში ნახშირბადის აორთქლებაში გადახურებული ( $10^4$  K-მდე) ნახშირბადის ორთქლის მიღებამდე. შემდეგ გადახურებულ ორთქლს ინტენსიურად აცივებენ ინერტული აირის (მაგალითად, ჰელიუმის) გამოყენებით. ამის შედეგად ხდება ფხვნილის გამოლექვა, რომელიც შეიცავს კლასტერების

(მოლეკულების) ორ ჯგუფს – მცირე ზომის, ნახშირბადის ატომების კენტი რაოდენობით ( $C_{25}$ ), და დიდი ზომის, ნახშირბადის ატომების ლუწი რაოდენობით ( $C_{60}$  და  $C_{70}$ ). შემდეგ, მაგალითოდ, ფუნქციური ტექნოლოგიით ხდება მათი დაყოფა. ამას ხელს უწყობს ის, რომ პირველი ჯგუფის კლასტერები არ არიან სტაბილური წარმონაქმნები. პარამეტრების შერჩევით შესაძლებელია დიდი რაოდენობის ( $C_{110}$ ) ატომების შემცველი მოლეკულების მიღება.

თერმული აორთქლება. ამ დროს ხდება გრაფიტის ღეროს გახურება ჯოჯის სითბოთი ჰელიუმის ატმოსფეროში  $P = 100$  ტორ წნევაზე. ნახშირბადის კონდენსატი გროვდება მინის დისკზე, საიდანაც ის აიფხიკება და ესხმება ბენზოლი. სუსპენზიის გამოშრობის შემდეგ მიიღება მუქი-ყავისფერი (ან თითქმის შავი) მასალა. ბენზოლის ნაცვლად შეიძლება გამოყენებული იყოს  $CS_2$ ,  $CCL_4$ . სუსპენზიის გამოყენება მნიშვნელოვნად ზრდის  $C_{60}$ -ის გამოსავლიანობას.  $C_{60}$ -ის წარმადობა შეადგენს 1 გ-ს დღე-ღამეში. როგორც ჩანს, ბენზოლი ხსნის ფულერენებს მთელი მოცულობიდან, ხოლო გამოშრობის შემდეგ ფულერენები აღმოჩნდებიან წილის ნაწილაკების ზედაპირზე, რაც ზრდის გამოსავლიანობას დასხივებისას.

რკალური მეთოდი. ფულერენების მიღების სქემა რკალური განმუხტვის მეთოდით მოყვანილია ნახ. 6.16-ზე. ერთი ელექტროდი ბრტყელი დისკია, მეორე – წაწვეტებული (6 მმ-იანი დიამეტრის ღერო), რომელიც მსუბუქად ზამბარით მიეჭირება პირველ ელექტროდს. შემკრები ზედაპირი წარმოადგენს სპილენძის, წყლით გაცივებად, 8 სმ დიამეტრისა და 15 სმ სიმაღლის მქონე ცილინდრს. ბუფერულ აირს წარმოადგენს ჰელიუმი 100 ტორი წნევის ქვეშ. ელექტროდებში ატარებენ  $f = 60$  ჰც სიხშირის,  $I = 100 - 200$  ა სიდიდის დენს  $U = 10 - 20$  ვ ძაბვის ქვეშ. გრაფიტის აორთქლების სიჩქარე ელექტროდის სუსტი მიჭერისას შეადგენს 10 გ-ს საათში, ფულერენის მიღების სიჩქარე – 1 გ/საათში,  $C_{60}/C_{70} = 10/1$ . გარკვეული დროის შემდეგ წიდა ჩამოიფხიკება და 3 საათით თავსდება მდულარე ტოლუოლში. მიღებული სითხე აორთქლდება მბრუნავ ამორთქლებელში.



ნახ. 6.16. ფულერენის მიღების სქემა რკალური მეთოდით: 1 - გრაფიტის ელექტროდები, 2 - წყლით გაცივებადი სპილენძის გამტარი, 3 - წყლით გაცივებადი სპილენძის ზედაპირი, რომელზედაც ხდება ნახშირის კონდენსატის გამოლექვა, 4 - ზამბარა

$C_{60}$  უპირატესად მიიღება ორივე წაწვეტებული ელექტროდის პირობებში შემდეგი რეჟიმების დროს:  $I = 100 - 180$  ა,  $U = 5 - 8$  ვ,  $P_{He} = 180$  ტორი. მაგრამ ამ შემთხვევაში ფულერენის გამოსავლიანობა ნაკლებია:  $\sim 50$  მგ/სთ.

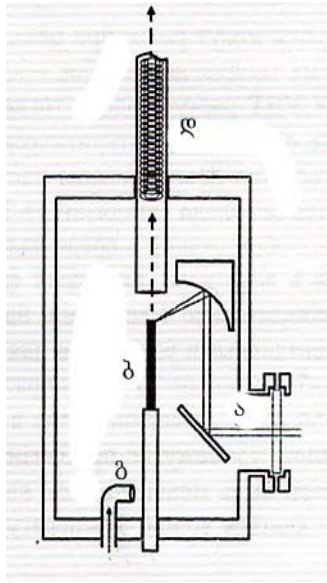
ნახშირბადის ნანომილების სინთეზი. სამიზნის რკალური განმუხტვა და ლაზერული აორთქლება წარმოადგენს ნანომილების მიღების ეფექტურ მეთოდს, ხოლო კატალიზატორების გარეშოში ნახშირბადოვანი მასალების სითბური დაშლა წარმოადგენს ეფექტურია ნახშირბადის ნანომილების მსხვილმასშტაბიანი წარმოებისათვის.

ნანომილები შეიძლება გაიზარდოს სხვადასხვა პირობებში. არსებობს ერთი განსხვავება ნანომილების ორ სახეობას

შორის – ნახშირბადის მრავალფენიანი ნანომილები იზრდებიან კატალიზატორების გარეშე, ხოლო ერთფენიანები მხოლოდ კატალიზატორის არსებობისას. ნახშირბადოვანი წარმონაქმნების აორთქლებისა და გადაადგილების პროცესში რკალური განმუხტვის პლაზმის გარემოში ნანომილების ფორმირება ხდება დეპოზიტებში, რომლებსაც მთლიანი, ცილინდრული ფორმა აქვთ და იზრდებიან დაახლოებით 1 მკმ/წთ სიჩქარით, კათოდის ზედაპირზე. მრავალფენიანი ნანომილების ზრდის ექსპერიმენტალურად დადგენილი ოპტიმალური პარამეტრებია: ელექტროდებს შორის ძაბვა ~ 20 ვ, დენის სიმკვრივე – 150 ა/სმ<sup>2</sup>, კამერაში ჰელიუმის წნევა – 500 ტორი, ელექტროდებს შორის შუალედი 1 მმ. საზოგადოდ, ანოდის დიამეტრიც უნდა იყოს კათოდის დიამეტრზე ნაკლები და ორივე მათგანი ეფექტურად უნდა ცივდებოდეს წყლით. ელექტროდებს შორის ტემპერატურა ახლოსაა 3500 °C-თან. თანამედროვე მოწყობილობებს გააჩნიათ გრაფიტის ელექტროდების კონფიგურაციის კონტროლის ოპტოელექტრონული სისტემა და სპექტროსკოპული მოწყობილობა პლაზმის დიაგნოსტიკისათვის. მაქსიმალური გამოსავლიანობა ნანომილებისა და ნანონაწილაკებისათვის ამ დროს შეადგენს 25 წონით პროცენტს აორთქლებიდან დაწყებული საბოლოო პროდუქტის ჩათვლით.

პირველად ერთკედლიანი ნანომილები მიღებულ იქნა რკალური განმუხტვით კატალიზატორის ნაწილაკებისა და ნახშირბადის გამოყენებით. ამ შემთხვევაში ანოდის ცენტრში აკეთებდნენ ნახვრეტს და ავსებდნენ მას ლითონური კატალიზატორისა და ნახშირბადის ფხვნილით (ლითონი შეადგენდა 1 – 10 წონით %). გამოყენებულ იქნა მრავალი კატალიზატორი, მაგრამ ყველაზე მეტი გამოსავლიანობა ჰქონდა  $Ni$ ,  $Co$  და ბიმეტალურ სისტემებს, ისეთებს როგორებიცაა  $Ni - Y$ ,  $Co - Ni$ ,  $Co - Pt$ . დეპოზიტები შედგებიან დიდი რაოდენობის შემკვრელებისგან, რომლებიც შეიცავენ 10 – 100 ერთკედლა ნანომილებს, ამორფულ ნახშირბადთან და კატალიზატორის ატომების ნაწილაკებთან ერთად.  $Ni - Y$  (პროპორციით 4 : 1) კატალიზატორის გამოყენება რკალურ განმუხტვაში ძალიან ზრდის ნანომილების გამოსავლიანობას – 75 %-ზე მეტი.

ერთკედლიანი ნანომილების მიღების ერთ-ერთი ეფექტური მეთოდია ლაზერული აორთქლების მეთოდი (ნახ. 6.17).



ნახ. 6.17. ერთკედლიანი ნანომასალების მიღების სქემა ლაზერული ტექნოლოგიით

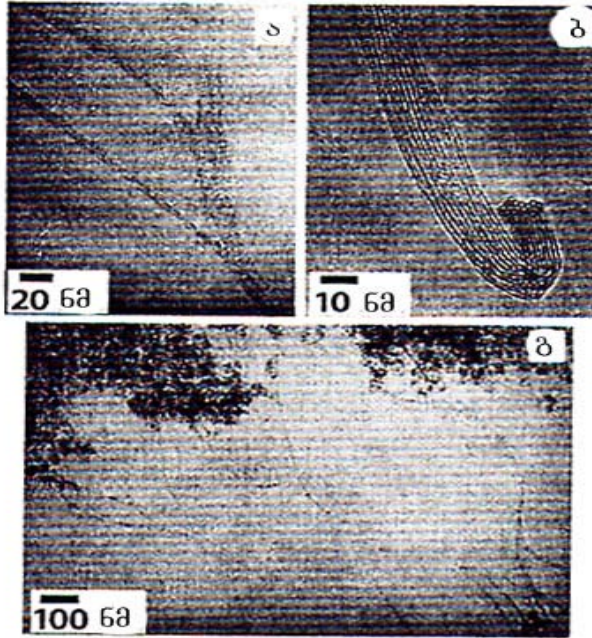
ლაზერის ა კონა შეჰყავთ კამერაში, რომელსაც სარკეების მეშვეობით აფოკუსირებენ გრაფიტ-ლითონურ კომპოზიტურ სამიზნეზე ბ. ინერტული აირი კამერას მიეწოდება გ ნახვრეტით. პროდუქტები გროვდება სპილენძის მავთულების სისტემაზე კვარცის დ მილის შიგნით. ეს უკანასკნელი მიერთებულია ფილტრთან და აირის ამომტუმბავ მოწყობილობასთან.

არგონის ატმოსფეროში, მაღალ ტემპერატურაზე –  $\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , კომპოზიტის ლითონი-გრაფიტი (მაგალითად,  $\text{Co} - \text{Ni}$ , 1 %;  $\text{Ni} - \text{Y}$  (4.2 : 1 %; 2 : 0.5 %)) ლაზერის სხივით აორთქლებისას, მიიღება ნანომიწები 80 %-ზე მეტი გამოსავლიანობით.

$\text{NiY}$  (2 : 0.5 ატ %) -ის გამოყენებით ერთკედლიანი ნანომიწების ბმულების მიღება შესაძლებელია ლაზერული



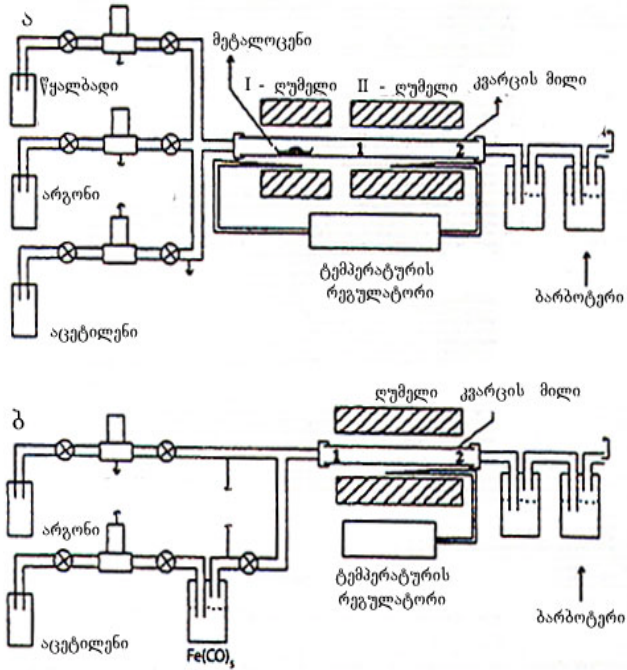
აბლიაციის მეთოდით. ასეთი ნანომილებების გამოსახულება ნაჩვენებია ნახ. 6.18-ზე.



ნახ. 6.18.  $NiY$  (2 : 0,5 ატ%) -ის გამოყენებით მიღებული ნახშირბადის ერთკედლიანი ნანომილებების ბმულების გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპიით მიღებული გამოსახულება: ა – ბმულების ფორმირება ინდივიდუალური ერთკედლა ნახშირბადის ნანომილისაგან, ბ – ბმულის ჭრილი, გ – ბმულების შეერთება უფრო მსხვილ ბმულებად

უკანასკნელ პერიოდში დამუშავებულ იქნა ერთკედლიანი და მრავალკედლიანი ნანომილებების მიღების ტექნოლოგია კატალიზატორის (ნახ. 6.19ა) ან მცურავი კატალიზატორის (ნახ. 6.19ბ) სადებზე ნახშირბადშემცველი მასალების ქიმიური დაშლის მეთოდით. კატალიზატორის ზედაპირზე აქტიური

ნაწილაკების ზომის ცვლილებით შესაძლებელია ნანომილების დიამეტრის ცვლილება.



ნახ. 6.19. ნანომილების სინთეზის სისტემა:  
 ა - მეტალოცენი, ბ -  $Fe(CO)_5$  აცეტილენით

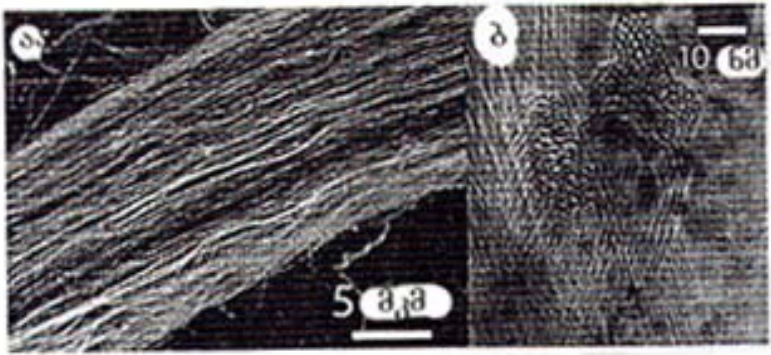
ნანომილები იზრდებიან  $500 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე ფუქეშრეში განთავსებული სხვადასხვა კატალიზატორისაგან. მზარდი ფენები შეიძლება შეიცავდნენ ერთკედლა და მრავალკედლა ნანომილებს დიამეტრებით  $1.5 - 20\text{ ნმ}$ . ისინი, როგორც წესი, ორგანიზებული არიან ბმულებში, რომელთა ზომებიც  $100\text{ ნმ}$ -ზე ნაკლებია, ხოლო სიგრძე შეიძლება რამდენიმე მმ-ის ტოლი იყოს. ასეთ  $40$  ნანომეტრულ ბმულში, როგორც შეფასებები აჩვენებენ, ერთკედლიანი ნანომილების რაოდენობა არანაკლებ  $600$ -ის ტოლია.

მცურავი კატალიზატორის გამოყენებისას გამოსავლიანობა უფრო მაღალია, ვიდრე ნანერგილი კატალიზატორის შემთხვევაში და, გარდა ამისა, ის უზრუნველყოფს ნანომილების უწყვეტ წარმოებას. ნახშირბად შემცველ შენაერთებად ვეელაზე ხშირად გამოიყენება გეკსანი, მაღალი წნევის CO, კსილენი. კატალიზატორის შემცველი ორგანული გადამტანები, ჩვეულებრივ, ფეროცენები  $Fe(CO)_5$  წარმოდგენილია აირადი ფაზით და ისინი ასევე წარმოადგენენ ნახშირბადის დამატებით წყაროს.

ქიმიური აორთქლების მეთოდით ერთკედლიანი ნანომილების ბმულების მიღება მცურავი კატალიზატორის მეთოდით ხორციელდება  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურამდე გახურებულ ვერტიკალურ ღუმელში, რომელშიც გეკსანის ხსნარი ფეროცენტან ერთად მოცემული პროპორციით ( $0.018\text{ გ}\cdot\text{მლ}^{-1}$ ) და ტიოფენით (გოგირდის დანამატით  $0.4\text{ } \%$  წონითი  $\%$ ) შეჰყავთ  $0.5\text{ მლ}\cdot\text{წთ}^{-1}$  სიჩქარით, მას შემდეგ რაც რეაქტორს მიეწოდება წყალბადი  $250\text{ მლ}\cdot\text{წთ}^{-1}$  სიჩქარით.

ზრდის ასეთი უწყვეტი პროცედურის განხორციელებისას გამოსავლიანობა შეადგენს  $0.5\text{ გ/სთ}$ . ძალიან გრძელი  $20\text{ სმ}$ -მდე სიგრძის, ბმულების მიღება აღნიშნული მეთოდის დადებითი მხარეა (ნახ. 6.20).

მოკლედ შევეხოთ ერთკედლიანი ნანომილების გაწმენდის მეთოდს, რომლებიც მიღებულია CO დაშლით მაღალ წნევებზე. დაახლოებით  $100\text{ მგ}$  წონის ნანომილებს დებენ კერმიკის ნაეში, რომელსაც ათავსებენ კვარცის მილში. ოცპროცენტიანი ჟანგბადის ნარევეს არგონში (შეიძლება ჰაერის გამოყენებაც) ბუმტულების სახით ატარებენ წყალში  $100\text{ სმ/წმ}$  სიჩქარით. ნანომილებს ახურებენ  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურამდე  $18\text{ სთ}$ -ის განმავლობაში ერთდროული ულტრაბგერითი დამუშავებით  $15\text{ წუთის}$  განმავლობაში ან ამუშავებენ კონცენტრირებულ მარილმჟავაში დაახლოებით  $12\text{ სთ}$ -ის განმავლობაში. ნანომილებს მჟავას ხსნარში ფილტრავენ  $47\text{ მმ}$  დიამეტრის ტეფლონის მემბრანით, რომელიც შეიცავს  $1.0\text{ მკმ}$  ზომის ფორებს, და შემდეგ რეცხავენ დეიონიზებულ წყალსა და მეთანოლში. ამის შემდეგ აშრობენ ვაკუუმურ კამერაში  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე, მინიმუმ  $2\text{ სთ}$ -ის განმავლობაში. შემდეგ ხდება მიღებული პროდუქტის თერმოგრაფიმეტრული მეთოდით აწონვა. ამის შემდეგ დაჟანგვა და ექსტრაქციის მჟავური



ნახ. 6.20. ერთკედლიანი ნანომილებით შექმნილი თოკის მიკროფოტოგრაფია: ა – ნანომილის ათასი ბმულისაგან (დიამეტრი 1.1 – 1.2 ნმ) შემდგარი თოკის გამოსახულება სკანირებად მიკროსკოპში, თოკის დიამეტრი შეადგენს დაახლოებით 15 მკმ-ს, ბ – მაღალი გარჩევის უნარიანობის მქონე გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპით მიღებული ბმულების განივკვეთი, რომელზეც ნათლად ჩანს ორგანოზომილებიანი სამკუთხა მესერი

ციკლი მეორდება 325 °C-ზე 1.5 სთ-ის განმავლობაში და 425 °C-ზე 1 სთ-ის განმავლობაში. ვაკუუმურ კამერაში გამოშრობის შემდეგ ხდება გაწმენდილი მილების გამოწვა 800 °C-ზე 1 სთ-ის განმავლობაში.

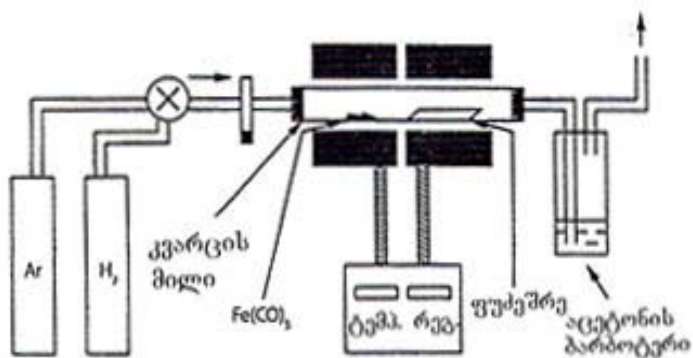
ორიენტირებული ნახშირბადის ნანომილების მასივების და მათი ფაქიზი არქიტექტურის ფორმირება. ორიენტირებული ნანომილები შეიძლება მიღებულ იქნას ნახშირბადშემცველი მასალებისაგან სხვადასხვა მეთოდით: რეაგენტების სითბური აქტივაცია ან პლაზმური აღზნება (კატალიზატორით ან მის გარეშე), ნანოლიტოგრაფიული მიდგომით და ა.შ. ორიენტირებული ნახშირბადის ნანომილების მიღება ძალიან პერსპექტიულია ლაზერულ ან რკალურ მეთოდებთან შედარებით, ვინაიდან ამ შემთხვევაში სინთეზის პროდუქტები არ შეიცავენ არასასურველ ნანოსტრუქტურებს. როგორც

ზემოთ აღვნიშნეთ, ნანომილების ქიმიური, ფიზიკური და ელექტრონული თვისებები დამოკიდებულია მათ გეომეტრიაზე, სტრუქტურაზე, რომლებიც, თავის მხრივ, განსაზღვრულია მიღების მიღების პროცედურით. ბოლო ხანებში მიღებულ იქნა მასიური ნახშირბადის ნანომილები სხვადასხვა ორიენტაციითა და სტრუქტურით ქვო მეთოდით, მისი ისეთი პარამეტრების რეგულირებით, როგორებიცაა კატალიზატორის ზომა და ტიპი, რეაქციის აირის წნევა და პროცესის ტემპერატურა. გადანასკვნული მრავალფენიანი ნახშირბადის ნანომილების სინთეზი მიმდინარეობდა  $SiO_2$ -ის ფუძემოყენება კობალტის ნანონაწილაკებზე. კარგად ფორმირებული ნანომილები მიღებულ იქნა ფოროვან კვარცზე რკინის ჩანერგილი ნაწილაკებით, კობალტით დაფარულ სილიციუმზე, ნიკელით და რკინით დაფარულ მინაზე და ა.შ.

დადგენილ იქნა, რომ კატალიზატორის ტიპი შესამჩნევად მოქმედებს ნანომილის დიამეტრზე, ზრდის სიჩქარეზე, კედლების სისქეზე, მორფოლოგიასა და სტრუქტურაზე. ნიკელი უზრუნველყოფს ზრდის ყველაზე მაღალ სიჩქარეს, უდიდეს დიამეტრს და კედლების ყველაზე დიდ სისქეს, პირიქით კობალტი იწვევს ზრდის ყველაზე დაბალ სიჩქარეს, უმცირეს დიამეტრს და კედლის უმცირეს სისქეს. ნიკელით კატალიზირებული მილები ხასიათდებიან მკაცრი ორიენტაციით, გაანჩიათ ყველაზე გლუვი და სუფთა კედლები, მაშინ როცა კობალტით კატალიზირებული დაფარული არიან ამორფული ნახშირბადით. ნანომილების ზრდა და სტრუქტურა დამოკიდებულია ტემპერატურაზე – მაგალითად, ტემპერატურის გაზრდით დიამეტრიც იზრდება.

ნახ. 6.21-ზე ნაჩვენებია გამდინარე კატალიზატორით ორიენტირებული ნახშირბადის ნანომილების მისაღები დანადგარის ექსპერიმენტული სისტემა.

ვერტიკალურად ორიენტირებული ნანომილები მიიღება სხვადასხვა ფუძემოყენება რკინაფტალოციანინების  $FeC_{32}N_8H_{16}$  ( $FePc$ ) პიროლიზით  $Ar/H_2$ -ის ატმოსფეროში  $800 - 1100\text{ }^{\circ}C$  ტემპერატურაზე ორმაგ ღუმელში. სილიციუმის ბრტყელ მიკროსტრუქტურირებულ ფუძემოყენება ნანომილების ზრდა ნაჩვენებია ნახ. 6.22-ზე. ქოლ (CVD – Chemical Vapour Deposition) მეთოდით. ზრდა მიმდინარეობს  $800\text{ }^{\circ}C$  ტემპერატურაზე აცეტილენის პიროლოზით. გამოყენებულია რკინის ფირი 30 ნმ სისქით და გვერდების სიგრძით  $5 \times 5$  მკმ,

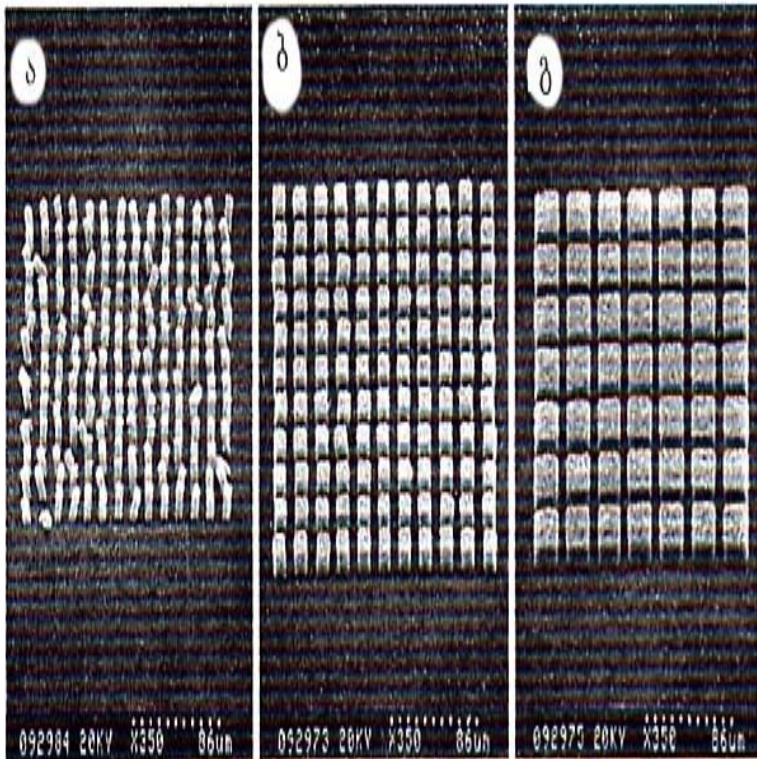


ნახ. 6.21. გამდინარე კატალიზატორით ორიენტირებული ნახშირბადის ნანომილების მისაღები დანადგარის სქემა

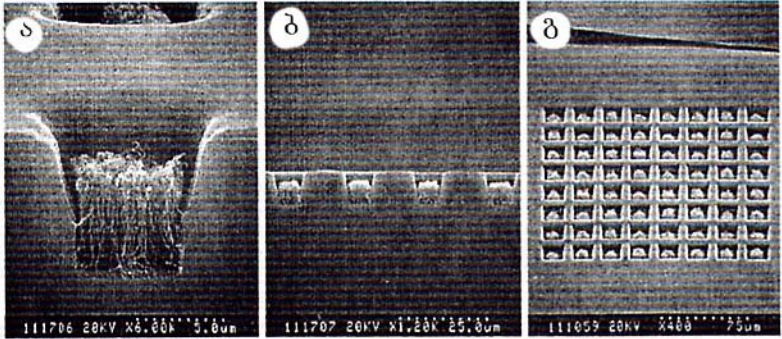
20 × 20 მკმ და რიგებს შორის მანძილებით, შესაბამისად, 15, 20 და 30 მკმ, რომელიც დატანილი იყო სილიციუმის ზედაპირზე და ასრულებდა ზრდის კატალიზატორის როლს. ამის შემდეგ მიკროსტრუქტურირებული ვერტიკალურად ორიენტირებული ნანომილების სისტემები გაზრდილ იქნა ბრტყელი სილიციუმის ზედაპირზე. ნანომილების ვერტიკალურ განლაგებას უზრუნველყოფს ნანომილებს შორის მოქმედი ვან-დერ-ვაალსის ძალები.

ნანომილების გადახრა ვერტიკალური მდგომარეობიდან შეიმჩნევა იმ ადგილებში სადაც ვან-დერ-ვაალსის ძალები ვერ უზრუნველყოფენ ორიენტირებულ მდგომარეობას (რიგების კიდე). აქ აღწერილი ნანომილების მიღების პროცესი ძალიან პერსპექტიულია რადიოსიხშირის გამაძლიერებლისათვის, ასევე ელექტრონული ქვემეხისათვის ელექტრონების ცივი ემისიით და სხვადასხვა დანიშნულების დისპლეებისათვის.

ემიტირებული ელექტრონების მართვის მიზნით გამოიყენება ჩამკეტი დიოდი. ამ შეთხვევაში მოწყობილობის მარტივი და სასურველი სტრუქტურაა ვერტიკალური დიოდი ველით ემისიისათვის, რომელიც შეიცავს ნახშირბადის ნანომილურ ემიტერებს არხის უბანში (ნახ. 6.23).



ნახ. 6.22. ნახშირბადის ნანომილებების ზრდა მიკროსტრუქტურირებულ სილიციუმის ფუძეშრეზე:  
 ა – რკინის სტრუქტურირებული კვადრატული ფორები გვერდითი ზომებით  $5 \times 5$  მკმ და კვადრატებს შორის მანძილით 15 მკმ (მარცხნივ), ბ –  $10 \times 10$  მკმ ზომის კვადრატული უბნები და კვადრატებს შორის მანძილით 20 მკმ სურათი (ცენტრში), გ –  $20 \times 20$  მკმ ზომის და უჯრედებს შორის 30 მკმ მანძილის მქონე ზოლების გამოსახულება (მარჯვნივ)



ნახ. 6.23. სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით გადაღებული 10 მკმ სიღრმის არხის სისტემების სურათი, ამ არხების ფსკერზე გაზრდილი ნახშირბადის ნანომილებით, ა – ხედი გვერდიდან, ბ, გ – ხედი ზემოდან

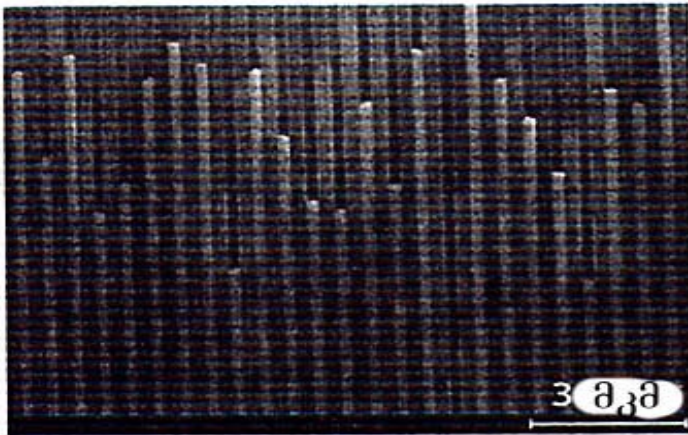
არხების შექმნის პროცესის მიზანია ნახშირბადის ნანომილების საფუძველზე ტრიოდური სტრუქტურების შექმნა, რაც მოიცავს რამდენიმე თხელფიროვანი ფენის შექმნას, სტრუქტურირებას (ფოტოლიტოგრაფირებას), მოწამვლას და არხის ფსკერზე რკინის კატალიზატორის გამოლექვას. პროცესის საიმედო კონტროლის მიუხედავად, ის საჭიროებს მაღალ ტემპერატურებს, რაც მნიშვნელონად ზღუდავს ფუძეშრის მასალის შერჩევის შესაძლებლობას და ინტეგრაციის პროცესს. ბრტყელპანელიანი დისპლებებისა და ვაკუუმური მიკროელექტრონიკისათვის ნახშირბადოვანი ნანომილები დაფენილი უნდა იყვნენ მინის ან პოლიმერის ფუძეზე 300 °C-ზე დაბალ ტემპერატურებზე.

ნანომილების ორიენტირებული ზრდის მართვის მეორე პერსპექტიული ხერხია მათი სინთეზი შაბლონებზე. ამ დროს ნანომილები იზრდება რამდენიმე ნანომეტრი დიამეტრის მქონე ფორების შემცველ შაბლონებში ამ ფორების შიგნით. შაბლონი შემდეგ შეიძლება მოწამლულ იქნას ისე, რომ დარჩება მხოლოდ მრავალი ორიენტირებულად განლაგებული ნანომილი. პრაქტიკაში სხვადასხვა შაბლონის ფორებში გამოლექილ იქნა პოლიმერები, ლითონები, ნახევარგამტარები და სხვა მასალები. არსებობს რამდენიმე ისეთი მეთოდი, რომლებიც საშუალებას



იძლევა განხორციელდეს ნანომილების სინთეზი შაბლონებში: ელექტროქიმიური გამოლექვა, ელექტროლიზური გამოლექვა, ქიმიური პოლიმერიზაცია, ზოლ-გელ გამოლექვა, ქიმიური გამოლექვა ორთქლის ფაზიდან (ქგო). შაბლონური ტექნიკა საშუალებას იძლევა შექმნილ იქნას ახალი ოპტიკური და ელექტრონული ხელსაწყოები, ბიოსამედიცინო ქრომატოგრაფები, გადამწოდები, სენსორები და ეფექტური ველით ემიტერები.

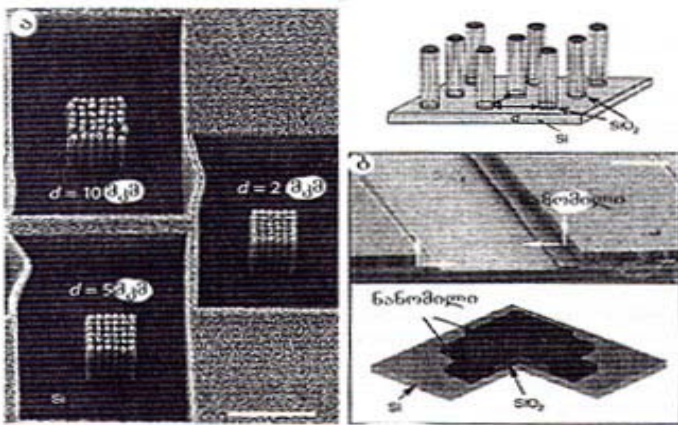
ამჟამად მსოფლიოში ნანომასალების სინთეზისათვის ყველაზე ხშირად გამოიყენება შაბლონი ალუმინის ანოდურ ოქსიდებზე (ააო – AAO – Anodic Aluminium Oxide). ალუმინის ანოდურ თვითორგანიზებული ოქსიდის მემბრანას, რომელიც დამზადებულია გარკვეულ ელექტროქიმიურ პირობებში, გააჩნია ფოროვანი სტრუქტურა ერთგვაროვანი და პარალელური ნანოფორებით (ნახ. 6.24). ამ ფორების დიამეტრი ელექტროქიმიურად რეგულირებადია რამდენიმე ნანომეტრიდან რამდენიმე ასეულ ნანომეტრამდე ფარგლებში. ის იდეალური



ნახ. 6.24. 500 ნმ დიამეტრის, ვერცხლით სავსე  $Al_2O_3$ -ის არხის სურათი მასკანირებულ ელექტრონულ მიკროსკოპში (ხელი გვერდიდან)

მასალაა ორიენტირებული ნანოსტრუქტურების მასივების მისაღები შაბლონისათვის. ნანომილების მიღების პროცესის დასრულების შემდეგ ააო მემბრანა შეიძლება მოცილებულ იქნას ქიმიურად (გაიხსნას), რის შემდეგაც მიიღება ფორების დიამეტრის მქონე თავისუფლად ორიენტირებული ნანომილები. ამ მეთოდით მიღებულ იქნა ძალიან დიდი ფართის ორიენტირებული ნანომილების შემცველი პანელები, რომლებიც შეიძლება გამოყენებული იყოს ბრტყელპანელურ დისპლეებად ცივი კათოდით.

ქ. ტროეს (აშშ) უნივერსიტეტის თანამშრომლებმა დაამუშავეს და შექმნეს ნანომილები კვარცის ( $SiO_2$ ) და სილიციუმის ნანოსტრუქტურირებულ უბნებზე. აღმოჩნდა, რომ ვერტიკალურად ორიენტირებული ნანომილები შესანიშნავად იზრდებიან კვარცზე, მაშინ როდესაც ასეთნაირად ორიენტირებული ნანომილების მიღება ვერ მოხერხდა სილიციუმზე (ნახ. 6.25).



ნახ. 6.25. ნანომილების ორიენტირებული ზრდა:  
 ა – ორიენტირებული ნანომილის ცილინდრული ძელაკების (დიამეტრიც  $\approx 10$  მკმ) სამი ბლოკის გამოსახულება მასკანირებულ ელექტრონულ მიკროსკოპში, ბ – ნანომილების ჰორიზონტალური და ვერტიკალური ზრდა ( $\sim 100$  მკმ მასშტაბის უჯრედები)

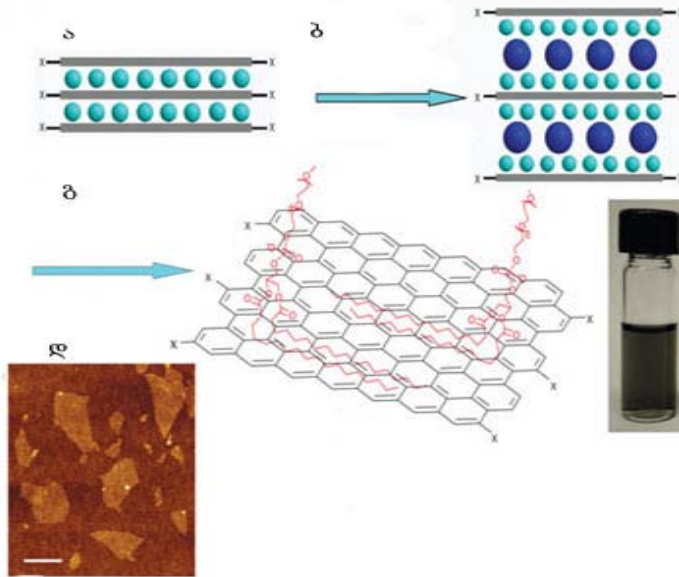
გრაფიტისაგან სკოჩის მეშვეობით გრაფენის მექანიკური მოშორება საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას მაღალი ხარისხის გრაფენის ფენები, რომლებიც სრულიად გამოსადეგია ფუნდამენტური კვლევებისათვის. გრაფენის მიღებამ ეპიტაქსიური მეთოდით შეიძლება უზრუნველყოს მისი გამოყენება ელექტრონულ მიკროსკოპებში. ქიმიკოსების მცდელობა მიმართულია გრაფენის მიღებისაკენ ხსნარდან. ამ მეთოდის პერსპექტივაა დაბალი ღირებულება, მაღალი მწარმოებლობა. ქიმიური მეთოდის გამოყენებას გააჩნია ზოგიერთი სიძნელე: პირველ რიგში საჭიროა ხსნარში მოთავსებული გრაფენის დაშლა ფენებად; მეორეც, უნდა მოხერხდეს, რომ გრაფენის ფენები არ დაეხვიოს და შეინარჩუნოს ფურცლის ფორმა. სამეცნიერო ლიტერატურაში აღწერილია რამდენიმე შემთხვევა როცა დაძლეულ იქნა ეს სიძნელეები და მიღებულ იქნა ხსნარში შეტივტივებული გრაფენის ფურცლები. მკვლევარების ერთმა ჯგუფმა შეძლო გრაფიტის ფენებს შორის გოგირგმჟავასა და აზოტმჟავას მოლეკულების ჩანერგვა (ინტერკალაციის პროცესი), რის შემდეგაც ხდებოდა ნიმუშის სწრაფი გახურება 1000 °C-მდე (ნახ. 6.26ა). მოლეკულა-ინტერკალანტების აფეთქებითი აორთქლება საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას თხელი (რამდენიმე ნანომეტრი სისქის) გრაფიტის “ფიჭები”, რომლებიც შეიცავენ გრაფენის მრავალ ფენას. ამის შემდეგ გრაფენის ფენებს შორის ახდენენ ორი ნივთიერების – ოლეუმის და ტეტრაბუტილამონიუმის ჰიდროჟანგის ჩანერგვას (ნახ. 6.26ბ). ულტრაბერით დამუშავებული ხსნარი შეიცავს როგორც გრაფიტს, ასევე გრაფენის ფურცლებს (ნახ. 6.26გ), შემდეგ ცენტრიფუგირებით ხდებოდა გრაფენის ფურცლების გამოყოფა.

ამასთან ერთად მკვლევარების მიერ შემოთავაზებულ იქნა მრავალფენიანი გრაფიტისაგან გრაფენის მიღების სხვა მეთოდიკა – ინტერკალანტის გამოყენების გარეშე.

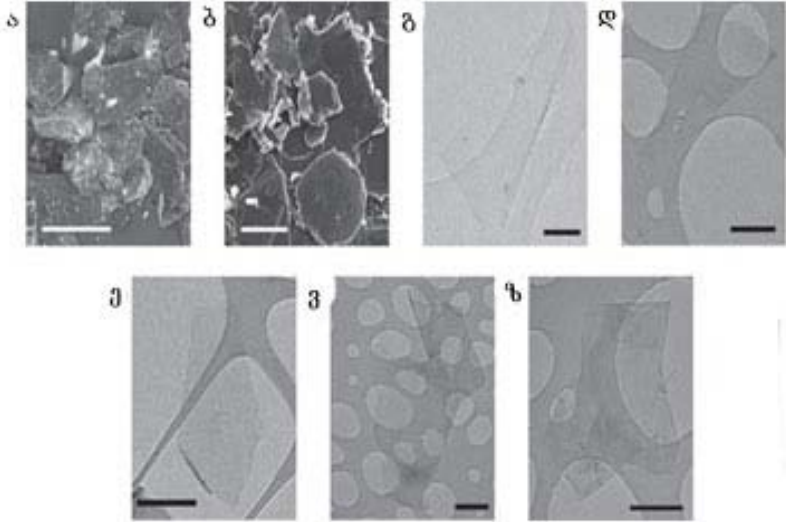
ავტორების აზრით, საჭიროა გამოყენებული იყოს “სწორი” ორგანული გამხსნელები, მაგალითად, N-მეთი-პიროლიდონი. მაღალი ხარისხის გრაფენის მისაღებად მნიშვნელოვანია შერჩეულ იქნას ისეთი გამხსნელები, რომ ზედაპირული ურთიერთქმედების ენერგია გამხსნელსა და გრაფენს შორის ისეთივე იყოს, როგორიცაა გრაფენსა და გრაფენს შორის. ნახ. 6.27-ზე ნაჩვენებია გრაფენის მიღების მიმდევრობა. ასეთ გრაფენს გააჩნია შესანიშნავი მექანიკური და ოპტიკური

თვისებები, მაგრამ მისი ელექტროგამტარობა რამდენიმე რიგით ნაკლებია ვიდრე “სკოლ-მეთოდით” მიღებული. ამდენად ძნელი წარმოსადგენია, რომ მან გამოყენება ჰპოვოს ელექტრონიკაში.

ინტეკალანტების და გამსხვებების მეშვეობით მიღებული გრაფენი კი მაღალი ხარისხისაა (შეიცავს დეფექტების ნაკლებ რაოდენობას) და, როგორც შედეგი, ხასითდება უფრო მაღალი ელექტროგამტარობით.



ნახ. 6.26. ხსნარიდან ქიმიურად მიღებული გრაფენის ფურცლები. ა – გრაფიტის სქემატური გამოსახულება, რომლის ფენებად დაშლა ხდება სიბრტყეებს შორის ჩანერგილი გოგირდმჟავას მოლეკულებით, ბ – ინტერკალირებული გრაფიტის გამოსახულება (ჩანერგილი მოლეკულები – დიდი სფეროები), გ – ქიმიურ ხსნარში მოთავსებული გრაფიტის დამუშავება ულტრაბერით გრაფენის ფურცლების მიღების მიზნით, დ – ატომურ-ძალური მიკროსკოპით მიღებული რამდენიმე ნანომეტრის სისქის გრაფენის “ქერცლის” გამოსახულება. მარჯვნივ ნაჩვენებია ჭურჭელი, რომელშიც მოთავსებულია ხსნარში მყოფი გრაფენის ფურცლები



ნახ. 6.27. ელექტრონული მეთოდით მიღებული გრაფიტისა და გრაფენის გამოსახულება. გრაფენის მისაღებად გამოყენებული გრაფიტი (ა), სკალა – 500 ნმ. ცენტრიფუგირების შემდეგ მიღებული გრაფიტის ნალექი (ბ), სკალა – 25 ნმ. გრაფენის ფურცლების გამოსახულებები (გ, დ, ე, ვ, ზ) გამჭოლ ელექტრონულ მიკროსკოპში სხვადასხვა გამხსნელების გამოყენების შემდეგ, სკალა – 500 ნმ

აღწერილი ექსპერიმენტები მოითხოვს საჭირო ინტერკალიანტების და / ან გამხსნელების მოძებნას.

ცხადია, არსებობს გრაფენების მიღების სხვა მეთოდებიც – ისეთი, როგორცაა გრაფიტის გარდაქმნა გრაფიტის ოქსიდად. მათში გამოიყენება მიდგომა, რომელსაც ეწოდება “ოქსიდირება – ფენებად დაშლა – აღდგენა”, რომლის განხორციელებისას გრაფიტის ბაზისური სიბრტყეები იფარებიან კოვალენტურად დაკავშირებული ჟანგბადის ფუნქციონალური ჯგუფებით. ეს დაქანებული გრაფიტი ჰიდროფილური ხდება (სხვაგვარად რომ ვთქვათ – ტენის

მოყვარული) და ადვილად იშლება ფენებად ულტრაბგერის გამოყენებით წყალხსნარში.

მკითხველისათვის, განსაკუთრებით სტუდენტებისათვის, ინტერესს მოკლებული არ იქნება გრაფენის დამზადება “სახლის პირობებში”. ქვემოთ მოყვანილია გრაფენის მიღების ასეთი პროცედურების მიმდევრობა:

1) უპირველეს ყოვლისა, საჭიროა კარგად ვენტილირებადი ოთახი და სუფთა ხელები, სასურველია ხელთათმანები.

2) ფუქემრედ გამოიყენეთ სილიციუმის ბუნებრივად ოქსიდირებული ფირფიტა, რომელიც წინასწარ გაწმინდეთ, მაგალითად, მარილმჟავასა და წყალბადის ზეჟანგის ხსნარით (თანაფარდობა 1 : 3). ამისათვის ფუქემრე მოათავსეთ ხსნარში 30 წამით, და შემდეგ გააშრეთ შეკუმშული აზოტით. აიღეთ გრაფიტის ფენა და მას გარს შემოაკარით სკოჩი, წებოვანი ნაწილით გრაფიტისაკენ. ფრთხილად მიაჭირეთ სკოჩი გრაფიტს და შემდეგ ფრთხილად გახსენით ისე, რომ გრაფიტი დაიშალოს ორ ფენად.

გაიმეორეთ ოპერაცია 10-ჯერ. რაც უფრო მეტჯერ გააკეთებთ ამას მით უფრო რთული იქნება მისი გამეორება.

3) ძალიან ფრთხილად მიაღეთ გრაფიტისანი სკოჩი სილიციუმის ფუქემრეს. პლასტიკური პინცეტით მოაშორეთ ჰაერის ბუშტულები, რომლებიც იმყოფებიან ფუქემრესა და ლენტას შორის. გადაუსვით პინცეტი მთელს ზედაპირზე და ნელა დააწეკით 10 წუთის განმავლობაში. შემდეგ ძალიან ფრთხილად მოაშორეთ სკოჩი ფუქემრეს.

4) მოათავსეთ ნიმუში 50-, უმჯობესია 100-ჯერ გამადიდებელ მიკროსკოპში. თქვენ დაინახავთ სხვადასხვა ზომისა და ფორმის გრაფიტის “ქერცლს”, რომელთაც ექნებათ ერთმანეთში გარდამავალი ცისარტყელას ფერები. თუ თქვენ გაგიმართლათ შეამჩნევთ გრაფენს: თითქმის გამჭვირვალე, კრისტალური ფორმის “ქერცლს”, რომლის უფერულობა ძლიერ განსხვავდება მეზობელი “სქელი” გრაფიტის ნაწილაკებისაგან.

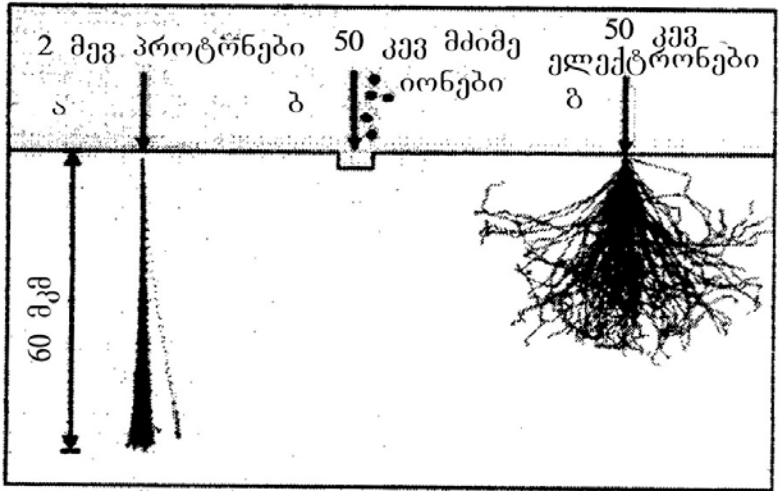
## 6.6. დაბალი და საშუალო ენერგიის დამუხტული ნაწილაკების კონის ენერგიის გამოყენება ნანოტექნოლოგიაში

ამჟამად დიდი ყურადღება ექცევა დაბალი და საშუალო ენერგიის დამუხტული ნაწილაკების გამოყენებას ნანოტექნოლოგიაში. ეს გამოწვეულია იმით, რომ ასეთი

ფოკუსირებული ნაწილაკების კონის დიამეტრი იცვლება რამდენიმე ნანომეტრიდან ათეულ ნანომეტრამდე. ამის გამო კონის ნაწილაკების ნივთიერებასთან ურთიერთქმედების დროს შესაძლებელია ამ უკანასკნელის ფიზიკური და ქიმიური თვისებების ლოკალური მოდიფიცირება ნანოზომით მასშტაბში. ელექტრონების ფოკუსირებული კონები ამჟამად გამოყენება ელექტრონულ ლითოგრაფიაში (EBL – E-Beam Lithography). მძიმე იონების ფოკუსირებული კონები, რომლებიც ადრე ძირითადად გამოიყენებოდნენ მეორად იონურ მას-სპექტროსკოპიაში, გამოიყენებიან FIB (Focusing Ion Beam) ხელსაწოებში სამგანზომილებიანი ნანოზომითი სტრუქტურების შესაქმნელად, რადგანაც ასეთ იონებს შეუძლიათ მასალის აორთქლება. მსუბუქი ელემენტების მეგაელექტრონოლტი ენერგიის იონები თავდაპირველად გამოიყენებოდნენ ბირთვულ მასკანერირებელ მიკროზონდებში ნივთიერების ლოკალური ელემენტური ანალიზისათვის. უკანასკნელ ხანებში დიდი პროგრესი განიცადა ბირთვული მიკროზონდების გამოყენებამ ისევე, როგორც კონურმა იონურმა ლითოგრაფიამ, სამგანზომილებიანი ნანოზომითი სტრუქტურების შესაქმნელად. ამ ტექნოლოგიას უწოდებენ P-Beam Writing (PBW) ტექნოლოგიას.

მოკლედ განვიხილოთ ამ ტექნოლოგიებთან დაკავშირებული ზოგიერთი საკითხი.

სხვადასხვა დამუხტული ნაწილაკი, მათი ენერგიებისაგან დამოკიდებულებით სხვადასხვანაირად ურთიერთქმედებენ ნივთიერებასთან მყარ ფაზაში. ნახ. 6.28-ზე საილუსტრაციოდ მოყვანილია კონების სამი სახესხვაობა. ესაა დაბალი ენერგიის ელექტრონების და მძიმე იონების კონები და საშუალო ენერგიის მსუბუქი იონები. დაბალი ენერგიის ელექტრონების ნივთიერებასთან ურთიერთქმედების ძირითადი მექანიზმია მათი გაბნევა ატომების ელექტრონებზე. ამის შედეგად პირველადი ელექტრონები მრავალჯერ გადაიხრებიან დიდ კუთხეებზე და ქმნიან კლასიკური კონუსური ფორმის იონიზაციის უბანს პირველადი სხივის შეხების არეში. როგორც ნახ. 6.28-ზე მოყვანილი სურათის კომპიუტერულმა დამუშავებამ აჩვენა 50 კეე ენერგიის ელექტრონების ფოკუსირებული სხივი რეზისტულ მასალაში PMMC (Poly-Methyl Metha-Crylate) ჩადის 40 მკმ სიღრმეზე და ამ დროს ღერძიდან გადაიხრება 20 მკმ-ით.



ნახ. 6.28. ნიუთიერებასთან დაბალი და საშუალო ენერგიების მქონე სხვადასხვა ტიპის დამუხტული ნაწილაკების კონების ურთიერთქმედების სქემატური გამოსახულება

ელექტრონული კონის ეს თავისებურება ართულებს სამგანზომილებიანი სტრუქტურის შექმნას, რომელშიც ობიექტის სიმაღლის ფარდობა ზედაპირის მახასიათებელ ზომასთან დიდი იქნება.

ასევე უარყოფით ფაქტორს, რომელიც გავლენას ახდენს მასალის დასხივების პროცესზე, წარმოადგენს ე.წ. სიახლოვის ფაქტორი, რომელიც მდგომარეობს საკმაოდ მაღალი ენერგიის მეორადი ელექტრონების არსებობაში, რომლებსაც შეუძლიათ დამატებითი დოზა შეიტანონ დასხივების პროცესში. ეს მოითხოვს კორექციის შეტანას დასხივების ოპტიმალური დოზის შერჩევაში.

დაბალი ენერგიის მიიძე იონების ფოკუსირებული კონებით დასხივებისას მასალასთან ურთიერთქმედების მახასიათებელი მექანიზმია დაცემული იონების გაბნევა სამიზნის ატომებზე.



დაცემული იონების იმპულსის ზედაპირზე მყოფი ატომებისათვის გადაცემის გამო ადგილი აქვს ზედაპირული იონების გადაწყობას, რაც იწვევს ქიმიურ და სტრუქტურულ ცვლილებებს. ამ დროს შეიძლება მოხდეს ატომური და მოლეკულური წარმონაქმნების აორთქლება. პროცესის მონტე-კარლოს მეთოდით ჩატარებულმა გათვლებმა აჩვენა, რომ, მაგალითად, გალიუმის 30 კეე იონებით დასხივებისას აორთქლების სიჩქარე შეადგენს სამიზნის 1-დან 10 ატომს ყოველ დაცემულ იონზე, მასალის სახეობის მიხედვით. თუმცა აორთქლების სიჩქარე შეიძლება მნიშვნელოვნად გაიზარდოს ურთიერთქმედების ზონაში ქიმიურად აქტიური აირის, მაგალითად, ქლორის მიწოდებისას.

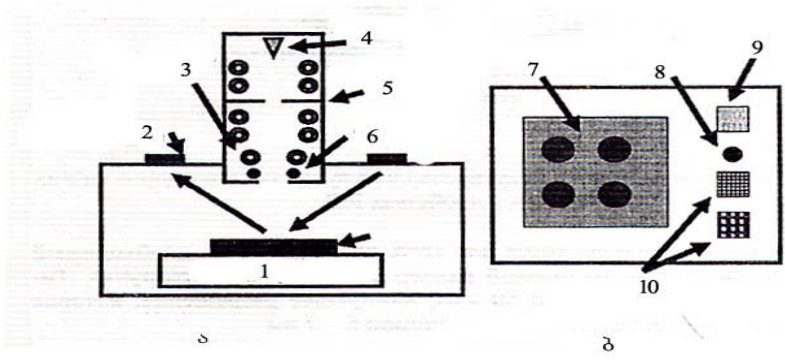
რამდენიმე მეგაელექტროვოლტის ტოლი ენერჯის მქონე ფოკუსირებული მსუბუქი იონებით მასალის დასხივებისას შეიძლება ადგილი ჰქონდეს მათ ურთიერთქმედებას, როგორც ელექტრონებთან, ასევე სამიზნის ატომბირთვებთან. მაგრამ ელექტრონებთან ურთიერთქმედების ალბათობა იონის გზის პირველ ნახევარზე რამდენიმე რიგით მაღალია, ვიდრე – გაბნევის ალბათობა ბირთვებზე. იონ-ელექტრონის ურთიერთქმედება მასათა დიდი სხვაობის გამო მნიშვნელოვნად ვერ შეცვლის იონის მოძრაობის ტრაექტორიას, რომელიც როგორც ნახ. 6.28-დან ჩანს ახლოსაა წრფესთან. ვინაიდან ასეთი ურთიერთქმედების დროს იონის ენერჯის დანაკარგი უმნიშვნელოა, 100 ევ ენერჯის იონისათვის შესაძლებელია განხორციელდეს იონის ათასამდე შეჯახება მასალის ელექტრონებთან, მანამ სანამ იონი მთლიანად არ დაკარგავს თავის კინეტიკურ ენერჯიას.

საშუალო ენერჯის მქონე მსუბუქი იონების კონის თავისებურება, ელექტრონების კონებთან შედარებით, მდგომარეობს იმაში, რომ ადგილი არა აქვს მეორადი ელექტრონების გაჩენას (სიახლოვის ეფექტი). იონის შეღწევის სიღმე მოცემულ მასალაში დამოკიდებულია იონის ენერჯიაზე და მკაცრად განსაზღვრულია, რაც მნიშველოვანი ფაქტორია ერთგანზომილებიან რეზისტიულ მასალებში მრავალდონიანი სამგანზომილებიანი ობიექტების შექმნის საქმეში.

ელექტრონული კონის ფორმირების პროცესი ელექტრონული კონური ლიტოგრაფიის (EBL) მოწყობილობასა და მასკანირებელ ელექტრონულ მიკროსკოპში (SEM) ერთმანეთის ანალოგიურია, ელექტრონული კონის ფოკუსირება და სკანირება საჭირო უბანში გამოსახულების მისაღებად

ხდება აქსიალური სიმეტრიის ელექტრომაგნიტური ლინზებით. **EBL** და SEM განსხვავება მდგომარეობს იმაში, რომ SEM-ში მეორადი ელექტრონების და გაბნეული ელექტრონების მიერ ინდუცირებული მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივების ფიქსირება ხდება სპეციალური დეტექტორული მოწყობილობებით, რომელთა მიზანია გამოსახულების მიღება და ელემენტური ანალიზი.

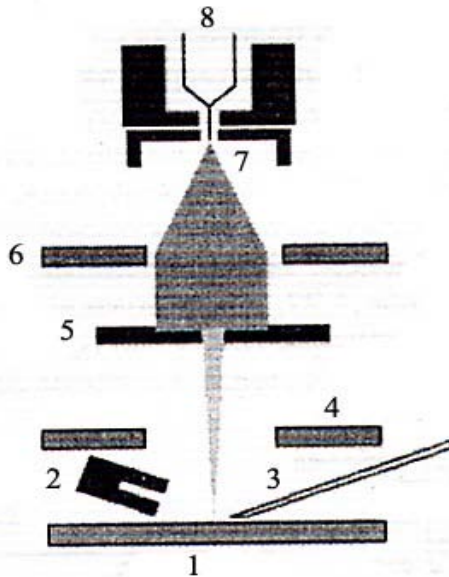
EBL სისტემის მნიშვნელოვანი ელემენტებია: ნიმუშის მაღალი სიზუსტის პოზიციონირება მისი მდგომარეობის ლაზერული ინტერფერომეტრით კონტროლით, ლაქის ზომების გასაზომი სისტემა, ფარადეის ცილინდრით პიკოამპერის რიგის დენის გაზომვა და დოზის ნორმალიზაცია, ნიმუშის გადაადგილებისას კონის სწრაფად შემცირების სისტემა, ციფრული შაბლონის შესაბამისად კონის სკანირების სპეციალიზირებული პროგრამული უზრუნველყოფა. ნახ. 6.29-ზე ნაჩვენებია კომპანია JEOL მიერ გამოშვებული კომერციული დანადგარი JBX-9300F, რომელშიც გამოყენებულია თერმო-ველით ემისიის ელექტრონული ქვემეხი.



ნახ. 6.29. კომპანია JEOL-ის გამოშვებული სისტემა JBX-9300FS: ა – საერთო ხედი, ბ – ნიმუშისა და დამხმარე ობიექტების სამაგრი

კონის მინიმალური ზომა ნიმუშზე შეადგენს 4 ნმ-ს რეალიზებული დენით 50 პა-დან 50 ნა-მდე. სკანირების სიხშირე – 50 მგჰც-მდე, უხეში სკანირების უბანი –  $500 \times 500$  მკმ<sup>2</sup>, ზუსტი სკანირების უბანი – 4 მკმ<sup>2</sup> (მეორადი გადამსრელი კოჭები), 1 ნმ-ის ტოლი გარჩევის უნარიანობით.

დაბალი ენერჯიის მძიმე იონების ფოკუსირებული კონების ფორმირების ზოგადი სქემა FIB მოწყობილობებში მოყვანილია ნახ. 6.30-ზე. აქ ფოკუსირებული კონების ფორმირების პროცესი ანალოგიურია ელექტრონების ფოკუსირების პროცესის, ძირითადი განსხვავებაა გალიუმის იონების ( $Ga^+$ ) გამოყენება ელექტრონების კონების ნაცვლად. იონური კონა მიიღება თხევადლითონური წყაროს (LMIS) გამოყენებით, რომელზედაც ელექტრული ველის მოდებით ადგილი აქვს გალიუმის დადებითი იონების ემისიას თხევადი გალიუმის კონუსური ფორმის წყაროდან.

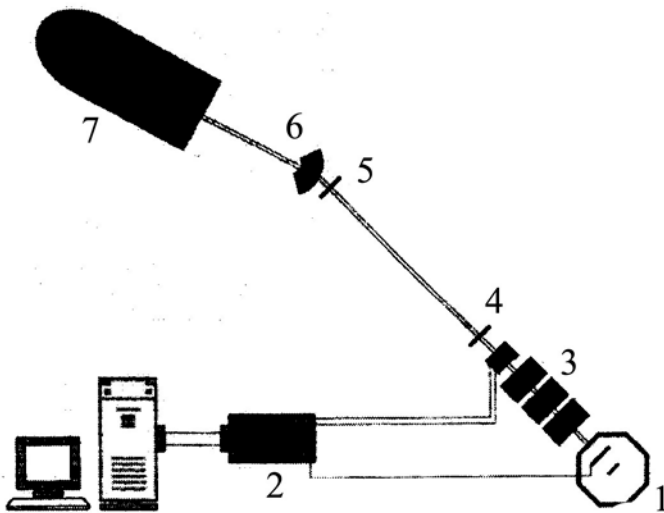


ნახ. 6.30. დაბალი ენერჯიის მძიმე იონების ფოკუსირებული კონის ფორმირების სქემა FIB მოწყობილობაში

აპერტურის სისტემა საჭიროა, სათანადო ტიპის კონების გამოსაყოფად და საჭირო ზომამდე ფოკუსირებისათვის. კონის ტიპური ენერგიაა 30 – 50 კეე; საუკეთესო გარჩევის უნარიანობა შეადგენს 5 – 7 ნმ.

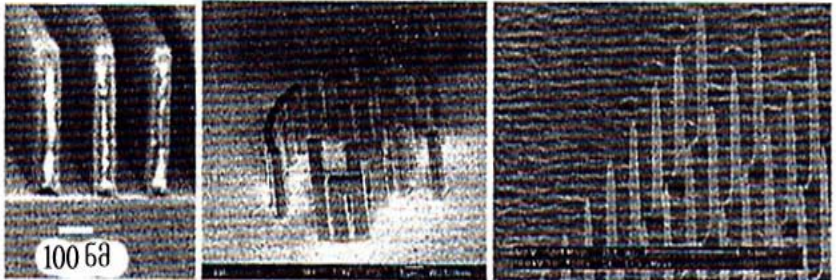
კონის სკანირება წარმოებს  $10^{-7}$  მზარ ვაკუუმში განთავსებული ნიმუშის ზედაპირზე. ნიმუშის ზედაპირთან იონების შეჯახებისას ადგილი აქვს ელექტრონების ემისიას და გაბნეული ატომური და მოლეკულური წარმონაქმნების გაჩენას. მეორადი ელექტრონების დეტექტირება საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას ნიმუშის ზედაპირის გამოსახულება სკანირების რასტრში.

ისევე, როგორც ელექტრონული-ზონდური ლითოგრაფიის შემთხვევაში, სპეციალიზირებული იონურ-კონური ლითოგრაფიის მასკანირებელი მიკროზონდი შედგება ზონდის ფორმირების სისტემისა და სამიზნე კამერისაგან (ნახ. 6.31).



ნახ. 6.31. საშუალო ენერგიის მსუბუქი იონების ფოკუსირებული კონის ფორმირების სქემა, მასკანირებელ ბირთვულ მიკროზონდში p-beam writing ტექნოლოგიის მიზნებისათვის

აქ იონური ქვემეხის როლში გამოდის ელექტროსტატიკური ამაჩქარებელი მანაღიზირებელი მაგნიტით, რომლის გამოსასვლელთან იქმნება მსუბუქი იონების ( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $He^+$ ) რამდენიმე მეფ-მდე აჩქარებული კონა. შემდეგ ხდება მათი ფორმირება ობიექტივისა და კუთხოვანი კოლიმატორების სისტემით იმისათვის, რომ მაფოკუსირებელმა სისტემამ, რომელიც შედგება მაგნიტური კვადრუპოლური მულტიპლეტისაგან, უზრუნველყოფს მინიმალური ზომის კონის ფოკუსირებას სამიზნეზე.



ა

ბ

გ

ნახ. 6.32. p – beam writing ტექნოლოგიით მიღებული სამგანზომილებიანი ნანოზომის სტრუქტურის გამოსახულება: ა – 350 ნმ სისქის პოლიმერის ფენაში პარალელური წრფეების გამოსახულება გამჭოლ ელექტრონულ მიკროსკოპში; ბ – ერთფენიან რეზისტულ SU – 8 მასალაში პროტონების ენერჯის ვარირებით შექმნილი აგებულების ასლი; გ – სილიციუმის მასიურ მოცულობაში შექმნილი სიგანე-სიმაღლის მაღალი შეფარდების ნემსების მასივი (წვეტის სიმრუდე 15 ნმ)

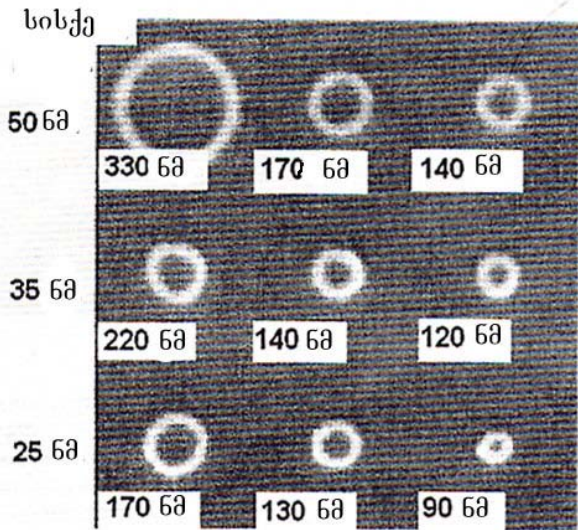
ანქარებული დამუხტული ნაწილაკები ნიმუშში გავლისას იწვევენ დასხივებული უბნის ფიზიკო-ქიმიური თვისებების ცვლილებას. შესაბამისი მომწამვლელის გამოყენებისას შესაძლებელი ხდება დასხივებული უბნების მოცილება. ამ შემთხვევაში რეზისტულ მასალას პოზიტიური ეწოდება. და, პირიქით, როდესაც ხდება დაუსხივებელი უბნების მოცილება რეზისტულ მასალას ნეგატიური ეწოდება.

ასე მაგალითად, პოლიმერულ მასალებში პროტონების გავლა იწვევს პოლიმერული ჯაჭვების გაწყვეტას, რის გამოც დასხივებული უბანი შეიცავს მცირე მოლეკულური წონის მქონე მოლეკულებს, რომელთა მოცილებაც ხდება, მაგალითად, იზოპროპილირებული სპირიტს წყალხსნარით შეფარდებით 3 : 7 (ნახ. 6.32ა).

მეორეს მხრივ, SU – 8 რეზისტულ მასალაში პროტონები ქმნიან მოლეკულებს შორის კავშირებს, რომლებიც ხელს უწყობენ მასალის მდგრადობას იმ მომწამვლელის მიმართ, რომელიც იწვევს დაუსხივებელი უბნის მოშორებას და ამიტომ ასეთი რეზისტული მასალა ნეგატიურია დამუხტული ნაწილაკებით დასხივების პროცესის მიმართ (ნახ. 6.32ბ).

p-ტიპის სილიციუმის რადიაციული დარღვევები იწვევენ დასხივებული უბნების კუთრი წინაღობის ზრდას, რაც საშუალებას იძლევა დაუსხივებელ უბანში ელექტროქიმიური მოწამვლით შეიქმნას ფოროვანი სტრუქტურა, რომელიც შემდგომ შეიძლება მოცილებულ იქნას კალიუმის ჰიდროოქსიდით. ასეთი ტექნოლოგია საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას სამგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურები მასიური სილიციუმის მოცულობაში (ნახ. 6.32გ).

პროტონების კონის გამოყენების ძირითადი განსხვავება ელექტრონული კონის გამოყენებასთან შედარებით იმაში მდგომარეობს, რომ სტრუქტურების ზომების შესამცირებლად ელექტრონების შემთხვევაში შესაძლებელია უფრო თხელი რეზისტული ფენების გამოყენება (ნახ. 6.33).



ნახ. 6.33. PMMA რეზისტული მასალის ფენის სისქის დამოკიდებულება ნანოსტრუქტურის ზედაპირული ზომისაგან

ეს შედეგია ელექტრონების გაბნევისა ნიმუშში გაეღისას, რის გამოც სტრუქტურები ამ დროს ორგანოზომილებიანია, მაშინ როდესაც პროტონების ნაკადი რეზისტულ მასალაში პრაქტიკულად არ ფართოვდება, რაც საშუალებას იძლევა შეიქმნას სამგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურები.

გარდა ამისა, მნივნელობას აქვს იმასაც, რომ შედეგის მისაღწევად საჭირო დასხივების დოზა პროტონებისათვის თითქმის ორჯერ ნაკლებია ელექტრონების დოზასთან შედარებით.

## თავი 7

### ნანომასალების კვლევის მეთოდები

ამჟამად შექმნილია მეარსხეულოვანი და მოლეკულური სტრუქტურების დიაგნოსტიკისა და ფიზიკო-ქიმიური პარამეტრების კვლევის მრავალი მეთოდი და შესაბამისი მოწყობილობა. ამასთან ერთად ახალი, წინასწარ დასახული ნანოზომის სტრუქტურების შექმნა სულ ახალ და ახალ მოთხოვნებს უყენებს დიაგნოსტიკის საშუალებებს.

ნანოლიაგნოსტიკის მეთოდები უნდა იყოს არამრღვევი და უნდა იძლეოდეს ინფორმაციას არა მარტო ნანოობიექტის სტრუქტურული თვისებების, არამედ მათი ელექტრონული თვისებების შესახებაც. ნანოტექნოლოგიის დასამუშავებლად გადამწყვეტია ატომური და ელექტრონული პროცესების კონტროლი დროში მაღალი გარჩევის უნარიანობით, იდეალურ შემთხვევაში დროით, რომელიც ტოლია ან ნაკლებია ატომური რხევების პერიოდზე ( $10^{-13}$  წმ და ნაკლები). ასევე აუცილებელია ნანოობიექტების ელექტრონული, ოპტიკური, მაგნიტური, მექანიკური და სხვა თვისებების კვლევა “ნანოსკოპურ” დონეზე.

ნანომასალების სპეციფიკიდან გამომდინარე, შეიძლება გამოიყოს სტრუქტურული და ქიმიური ანალიზის მთელი რიგი მეთოდები: ელექტრონული მიკროსკოპია, დიფრაქციული, სპექტრალური მეთოდები. ქვემოთ მოყვანილია ამ მეთოდების მოკლე აღწერა.

#### 7.1. ნანოობიექტების სტრუქტურული და ქიმიური ანალიზის მეთოდები

ელექტრონული მიკროსკოპია. ეს მეთოდი საშუალებას იძლევა განისაზღვროს მასალის შემადგელი ნაწილაკების ზომები, შესწავლილ იქნას მარცვლებს შორის საზღვარი. სხვადასხვა მიკროსკოპების მოქმედების პრინციპი მნიშვნელოვნად განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ისინი მოიცავენ ელექტრონების გაღწევას ნიმუშში (გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპია), ელექტრონების არეკვლა ნიმუშიდან (ამრეკლი ელექტრონული მიკროსკოპია, ნელი ელექტრონების



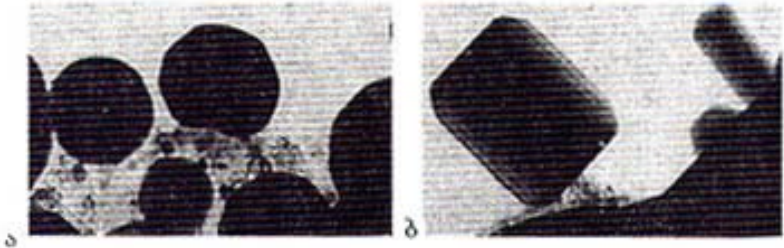
მიკროსკოპია, მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპია) და იონების არეკვლა (ველის იონური მიკროსკოპია); ზედაპირის სკანირება ელექტრონების კონით (მასკანირებული ელექტრონული მიკროსკოპია) და ნემსის ზონდით (მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპია, ატომურ-ძალოვანი მიკროსკოპია). მასალების ანალიზისათვის გამოყენებული მიკროსკოპიის მეთოდების უმრავლესობა, უზრუნველყოფს ნანომასშტაბის გარჩევის უნარიანობას, ხოლო ველით იონური მიკროსკოპია, მასკანირებელი გვირაბული მიკროსკოპია და ატომურ-ძალოვანი მიკროსკოპია საშუალებას იძლევიან მიღებულ იქნას მიკროსკოპული გამოსახულებები ატომური გარჩევის უნარიანობით.

გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპია საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას მაღალი გარჩევის გამოსახულება და ნიმუშის უბნის ერთი და იმავე მიკროდიფრაქციული სურათი. თანამედროვე გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპია უზრუნველყოფს 0.1 ნმ-ის ტოლ გარჩევას და იმ უბნის ზომა, საიდანაც ხდება მიკროდიფრაქციული სურათის მიღება, შეადგენს დაახლოებით 30 ნმ-ს. მიღებული გამოსახულებით შეიძლება ვიმსჯელოთ მასალის აგებულებაზე, ხოლო დიფრაქციული სურათით – კრისტალური მესრის ტიპზე. ამ მეთოდით შეიძლება მიკროდიფრაქციული ანალიზის ჩატარებაც. მასალის აგებულებისაგან დამოკიდებულებით შესწავლის ზონაში მიიღება დიაგრამები წერტილების სახით (მონოკრისტალები ან სკვლევი ზონის ზომებზე დიდი ზომის პოლიკრისტალები), უწყვეტი ან ცალკეული რეფლექსებისაგან შემდგარი წირები. მიკროდიფრაქციული ანალიზით შეიძლება დადგინდეს იქნას კრისტალების ორიენტაცია და მარცვლების ან სუბმარცვლების განორიენტირება. ნახ. 7.1-ზე მაგალითის სახით მოყვანილია კობალტის  $Al_2O_3$ -ის ფუძემშრეზე მიღებული ნაწილაკების პროფილის სურათი.

ძალიან ვიწრო კონიანი გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპები, ელექტრონების ენერგეტიკული დანაკარგების სპექტრის მეშვეობით საშუალებას იძლევიან ჩატარებულ იქნას მასალის ლოკალური ქიმიური ანალიზი, მათ შორის ისეთი მსუბუქი ელემენტების, როგორებიცაა ბორი, ნახშირბადი, ჟანგბადი, აზოტი.

ველის იონური მიკროსკოპია. ამ მეთოდის გარჩევის უნარიანობა უახლოვდება ატომებს შორის მანძილს. ველის იონურ მიკროსკოპში ლითონის ნემსის წვერზე, რომელიც

მოთავსებულია მაღალ ვაკუუმშიან კამერაში, მიეწოდება დადებითი პოტენციალი. ამასთან წვეროსთან ელექტრული ველის სიდიდე და გრადიენტი საკმაოდ იმდენად დიდია, რომ



ნახ. 7.1.  $Al_2O_3$ -ის ფუქეშრეზე  $Co$ -ის ნაწილაკების პროფილის ცვლილების ელექტრონულ მიკროსკოპული სურათი:  
 ა – სასაზღვრო ტემპერატურაზე მაღალი ტემპერატურა,  
 ბ – სასაზღვრო ტემპერატურაზე დაბალი ტემპერატურა

ნარჩენი აირის მოლეკულები მასთან მიახლოებისას იონიზდებიან, გადასცემენ რა ელექტრონებს ნემსს და თვითონ კი იშუხტებიან დადებითად. აირადი კათიონები განიზიდებიან ნემსის მიერ და გადაადგილდებიან ელექტრული ველის ძალწირების გასწვრივ ფოტოფირფიტისაკენ, რომელზედაც მიიღება წერტილები. ყოველი წერტილი ფირფიტაზე შეესაბამება ატომს ზონდის ბოლოზე, ასე, რომ წერტილების განაწილება ფოტოფირზე წარმოადგენს ნემსის წვერზე ატომების განაწილების ძლიერ გადიდებულ სურათს.

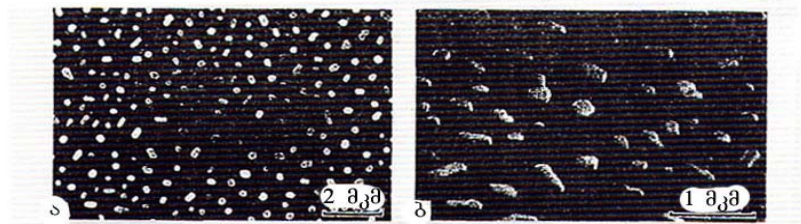
მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპია. ზედაპირის გამოსახულების მიღების ეფექტური მეთოდია ზედაპირის ელექტრული კონით სკანირება რასტრის წარმოქმნით, როგორც ამას აკეთებს ელექტრონული ქვემეხი ტელევიზორის ეკრანზე.

ინფორმაცია ზედაპირის შესახებ შეიძლება მიღებულ იქნას მასკანირებელი მყარსხეულოვანი ზონდით, რომლის ტრაექტორიაც გადის მასალის იმ უბნებზე, რომელთა კვლევაც სურთ.

სკანირება შეიძლება ჩატარდეს ზონდითაც, რომელიც ზომავს იმ ელექტრონების მიერ შექმნილ დენს, რომლებიც ტუნელირებენ ზედაპირსა და ზონდის წვეროს შორის, ან ზონდით, რომელიც ზომავს ზედაპირსა და ნემსის წვეროს შორის ურთიერთქმედების ძალას. ელექტრონული მასკანირებელი მიკროსკოპის ძირითადი გამოყენება დაკავშირებულია ტოპოგრაფიისა და ელემენტების ზედაპირზე განაწილების ვიზუალიზაციასთან.

ნახ. 7.2-ზე მოყვანილია  $TiO_2(110)$ -ის ფუქემრეზე მიღებული და  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე თერმულად დამუშავებული ოქროს ფირის მიკროფოტოგრაფია, რომელიც გადაღებულია ელექტრონული მასკანირებელი მიკროსკოპით.

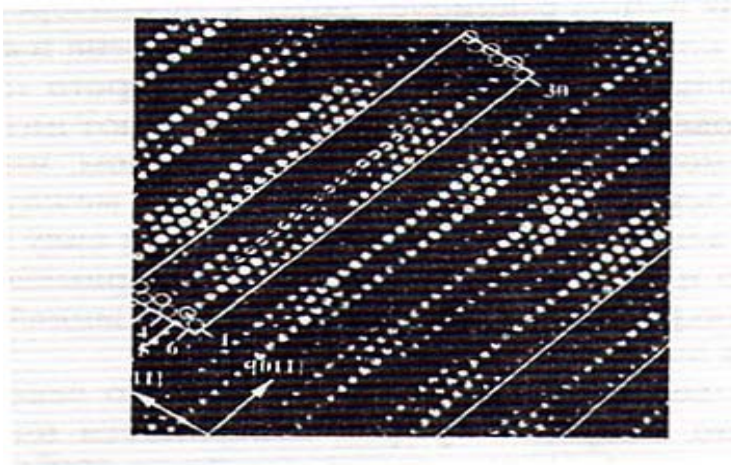
მასკანირებელი გვირაბული მიკროსკოპია. ამ შემთხვევაში ზონდის სახით გამოიყენება ძალიან წვრილი თავის მქონე ნემსი. ამ წვეროს უერთებენ დენის წყაროს დადებით პოლუსს და მიუახლოვებენ შესასწავლ ზედაპირს დაახლოებით 1 ნმ მანძილზე. კონკრეტული ატომის კუთვნილი ელექტრონები მასალის ზედაპირიდან, მიიზიდებიან ნემსის წვერის მიერ და გადმოდიან მასზე – ტუნელირებენ. ამრიგად წარმოიქმნება სუსტი ელექტრული დენი.



ნახ. 7.2. მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპით მიღებული  $100\text{ \AA}$  სისქის ოქროს ფირის გამოსახულება: ა – კონის ნორმალური დაცემისას, ბ –  $450^{\circ}$  -ით დაცემისას

მაღალი გარჩევისუნარიანობის მისაღწევად ელექტრონული სკანირებადი მიკროსკოპია მოითხოვს მაღალ ან ზემოდალ ვაკუუმს და დაბალ ტემპერატურებს ( $50 - 100\text{ K}$ ), გარდა ამისა, ის გამოსადეგია მხოლოდ ელექტროგამტარი მასალებისათვის. ამასთან ერთად, გარჩევისუნარიანობის მისაღწევად 1 ნმ-ის

დიაპაზონის ფარგლებში ეს მოთხოვნები სავალდებულო არ არის. ნახ. 7.3-ზე მაგალითის სახით მოყვანილია Pt-ის კვაზიპქსაგონალური რეკონსტრუირებული ზედაპირის ფოტოგრაფია.

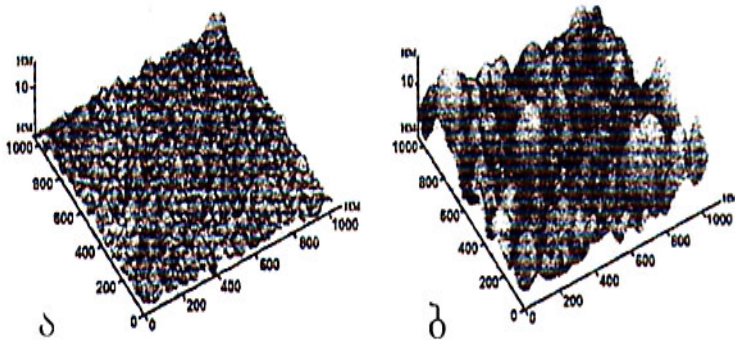


ნახ. 7.3. Pt-ის კვაზიპქსაგონალური რეკონსტრუირებული ზედაპირის ფოტოგრაფია

ატომურ - ძალური მიკროსკოპია. ამ შემთხვევაში რეგისტრირდება ზონდის (ნემსის) წვეროსა და ზედაპირს შორის ურთიერთქმედების ძალის ცვლილება. ნემსი განთავსებულია ცნობილი სიხისტის კონსოლური ძელის ბოლოზე, რომელსაც შეუძლია გადაიღუნოს მცირე ძალების გავლენით, რომლებიც წარმოიქმნება ნიმუშის ზედაპირსა და ზონდის წვეროს შორის. ეს ძალები მეთოდის სხვადასხვა ვარიანტში შეიძლება იყოს ვან-დერ-ვაალსის (მოლეკულური), ელექტროსტატიკური ან მაგნიტური ბუნების. ძელაკს ნემსთან ერთად ეწოდება კანტილევერი. მისი დეფორმაცია იზომება მის უკანა მხარეზე დაცემული ლაზერის სხივის გადახრით ან პიეზორეზისტული ეფექტით, რომელიც კანტილევერში ჩნდება გაღუნვისას.

ფუნდამენტური განსხვავება მასკანირებულ გვირაბულ მიკროსკოპსა და ატომურ-ძალურ მიკროსკოპს შორის ის არის, რომ პირველი ზომავს გვირაბულ დენს ზონდსა და ზედაპირს

შორის, ხოლო მეორე – მათ შორის ურთიერთქმედების ძალას. ორივე ამ მიკროსკოპს გააჩნია მუშაობის ორი რეჟიმი. ატომურ-ძალურ მიკროსკოპს შეუძლია იმუშაოს კონტაქტურ რეჟიმში ზედაპირთან, რომლის დროსაც ძირითად როლს თამაშობს ზონდისა და მასალის ზედაპირის ატომების ელექტრონული გარსის ურთიერთქმედებები “უკონტაქტო” რეჟიმშიც, როდესაც ზონდი დაშორებულია ზედაპირიდან. ამ დროს დომინირებს ვან-დერ-ვაალსის ძალები. ისევე, როგორც სკანირებადი გვირაბული მიკროსკოპის შემთხვევაში გამოიყენება პიეზოელექტრული სკანერი. სკანირების პროცესში ზონდის ვერტიკალური გადაადგილება შეიძლება გააკონტროლდეს ინტერფერენციული სურათის ცვლილებით. ნახ. 7.4-ზე მაგალითის სახით მოყვანილია ატომურ-ძალური მიკროსკოპით გადაღებული, იონურ-პლაზმური  $Ti - Al - N$ -ის დანაფარის სურათი. წვერის დიამეტრი შეადგენდა  $\sim 10$  ნმ-ს. გაზომვები ჩატარებულია ჰაერის ატმოსფეროში.



ნახ. 7.4. იონურ-პლაზმური მეთოდით მიღებული  $Ti - Al - N$ -ის დანაფარის ტოპოგრაფია: ა –  $U = 100$  ვ, ბ –  $U = 200$  ვ

ატომურ-ძალური მიკროსკოპის დადებითი მხრეა მისი გამოყენების შესაძლებლობა ნებისმიერი ტიპის ზედაპირისათვის: გამტარი, ნახევარგამტარი და დიელექტრიკი. თანამედროვე ხელსაწყოები საშუალებას იძლევიან გაზომილი იქნას ნემსის ხახუნის ძალა, გადაღებულ იქნას მასალის

შესასწავლი უბნების დრეკადობის რუკა, ჩატარებულ იქნას ცვეთამედგობის კვლევა გაკაწვრის მეთოდით ნახევარგამტარული ალმასის გამოყენებით. ალმასის ასეთი ნემსების გამოყენებით შესაძლებელია გაიზომოს ზედაპირის ტევადობა, ზედაპირული ფენის გამტარობა, მინარევების კონცენტრაცია. სიბრტყეზე ( $x$  და  $y$  კოორდინატები) გარჩევისუნარიანობა შეადგენს დაახლოებით 1 ნმ-ს, ხოლო სიმაღლეზე ( $z$  კოორდინატი) – 0.1 ნმ-მდე. მეთოდის სუსტი მხარეა ნემსის მასალის მედეგობა, მაგრამ საკვლევი მასალების უმრავლესობისათვის ალმასის ან ფულერენის სისაღე სრულებით საკმარისია. სამივე აღწერილი მასკანირებელი მიკროსკოპი იძლევა ინფორმაციას ტოპოგრაფიისა და სტრუქტურის დეფექტების შესახებ გარჩევისუნარიანობით, რომელიც ახლოსაა ატომის ზომებთან.

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი. ეს მეთოდი საშუალებას იძლევა ჩატარდეს თვისებრივი ფაზური ანალიზი, განისაზღვროს მესრის პარამეტრები, ატომური წანაცვლებები, გათვლილ იქნას კოჰერენტული გაბნევის უბნები, დადგინდეს მიკროდამახიჯებების სიდიდე მაღალი სიზუსტით. თუ რენტგენოდიფრაქტოგრამაზე გამოჩნდა ფაზები, რომელთა სტრუქტურის დადგენა ამ მეთოდით შეუძლებელია, მაშინ შესაძლებელია მოხდეს მათი იდენტიფიცირება დიფრაქციის  $\theta$  კუთხეების (ან სიბრტყეებს შორის მანძილების  $d_{hkl}$ ) შედარებით იმ ფაზების მონაცემებთან, რომლებიც შეიძლება გაჩნდნენ მოცემულ მასალაში. ამისათვის შეიძლება გამოყენებული იყოს ცნობარებში მოცემული სიბრტყეთაშორისი მონაცემები და PCDFWIN მონაცემების კომპიუტერული ბაზა. ბარათების (ცხრილების) უმრავლესობა შეიცავს სიბრტყეთა შორის და ინტენსივობების მონაცემების სპექტრს, რომლებიც დალაგებულია შემცირების მიხედვით. მათში მოცემულია  $d$ -ების სამი მონაცემი სიბრტყეებისათვის, რომლებსაც მაქსიმალური ინტენსივობა გააჩნიათ (ჩანაწერის თანმიმდევრობა შეესაბამება არეკვლის ინტენსივობის შემცირებას), ასევე – მეოთხე მნიშვნელობა, რომელიც შეესაბამება ყველაზე დიდ სიბრტყეთაშორის მანძილს მოცემულ ნივთიერებაში. გარდა ამისა, ბარათში მოყვანილია: მასალის დასახელება, ქიმიური ფორმულა, ელემენტარული უჯრედის პარამეტრები, კრისტალური სისტემა, სივრცითი ჯგუფი, და ზოგიერთი ფიზიკური მახასიათებლები. კართოტეკა

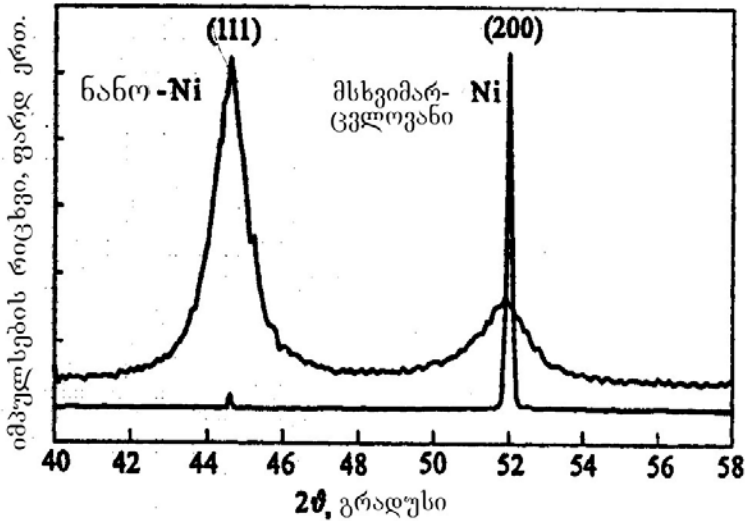
ASTM შეცავს ეტალონური სპექტრების 25 ათასზე მეტ მონაცემს და მას ყოველწლიურად ემატება 1500 – 2000 ეტალონი.

დიფრაქციული მეთოდით შესაძლებელია გათვლილ იქნას მარცვლის გასაშუალებული ზომები მთელი მასალის მოცულობაში, მაშინ როდესაც ელექტრონული მიკროსკოპია ლოკალური მეთოდია და განსაზღვრავს ობიექტის ზომას მხოლოდ დაკვირვების შემოსაზღვრულ უბანში. კოჰერენტული გაბნევის უბნის შესაფასებლად იყენებენ სხვადასხვა მეთოდს – აპროქსიმაციის მეთოდს, რომელიც მხოლოდ დიფრაქციული გაფართოების მიახლოებით მნიშვნელობას იძლევა; ასევე – სტოქსის მეთოდს, რომელიც საშუალებას იძლევა გამოიყოს დიფრაქციული გაფართოების მეთოდი ფუნქციების სახით, რომლებიც აღწერენ წირების პროფილს; და ჰარმონიული ანალიზის მეთოდს. ამ უკანასკნელით შესაძლებელია 10 – 15 ნმ სიდიდის ბლოკების განსაზღვრა და მიკროდამახინჯებების დამზერა, რომლებიც არ აღემატებიან  $4 \cdot 10^{-4}$ -ს.

ნახ. 7.5-ზე მაგალითის სახით მოყვანილია 2 – 10 მკმ ზომის მარცვლების მქონე ნიკელის და ნიკელის კომპაქტირებული ნანოკრისტალების ~ 20 ნმ ზომის მარცვლების რენტგენოგრაფები. როგორც ნახაზიდან ჩანს, ნანომდგომარეობაში გადასვლა იწვევს დიფრაქციული ხაზების მნიშვნელოვან გაფართოებას.

ზოგადად, რენტგენული დიფრაქცია არ არის ის მეთოდი, რომლითაც შეიძლება ზედაპირის სტრუქტურის შესახებ ინფორმაციის მოპოვება, ვინაიდან ზედაპირიდან აორთქლება ხუთი რიგით უფრო სუსტია ვიდრე მოცულობიდან. ამის გამო ზედაპირის სტრუქტურის შესახებ ინფორმაციის მოპოვება შეიძლება რენტგენული გამოსხივების სრიალის მეშვეობით, როცა დაცემის კუთხე ტოლია ან ნაკლებია ზღვრული შინაგანი არეკვლის კუთხეზე.

კვლევის სპექტრალური მეთოდები მყარი სხეულების ზედაპირის კვლევისათვის იყენებენ სპექტრალურ მეთოდებს, რომლებიც დამყარებულია შესასწავლი მასალის ელექტრონებით დასხივებისას არეკილი გამოსხივების ენერგეტიკული სპექტრის ანალიზზე. ცნობილია რამდენიმე ათეული ასეთი მეთოდი, მაგრამ ყოველი მათგანი არაა



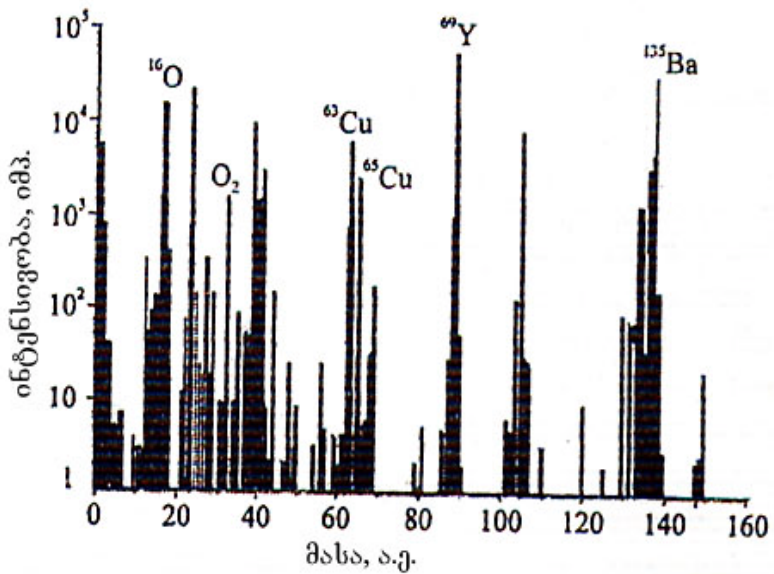
ნახ. 7.5. მსხვილმარცვლოვანი და კომპაქტირებული ნანოკრისტალური ნიკელის რენტგენოგრამების შედარება

გამოსადეგი ნანომასალების კვლევისათვის. ასე მაგალითად, მიკროანალიზის ცნობილი მეთოდით რაოდენობრივი ანალიზის ჩატარებისას, საანალიზებელი უბნის დიამეტრი არ აღემატება 1 – 2 მკმ-ს, ხოლო რენტგენული ფოტოელექტრონული სპექტროსკოპიისას – 2 – 10 მკმ-ს. ამის გამო ქვემოთ განხილული იქნება მეთოდები, რომლებიც ინტერესს წარმოადგენენ, ერთის მხრივ, სწორედ ნანომასალების შესასწავლად და, მეორეს მხრივ, საკმაოდ ხშირად გამოიყენებიან.

მეორადი იონური მას-სპექტროსკოპიის მეთოდი (მიომს). ეს მეთოდი მასალის ზედაპირის კვლევის ერთ-ერთი ფიზიკური მეთოდია. ის საშუალებას იძლევა სხვადასხვა მასალაში დაგენილ იქნას მინარევის რაოდენობრივი განაწილება სიღრმის მიხედვით და ზედაპირულ ფენაში. ნიმუშების ანალიზი ტარდება მაღალი ვაკუუმის პირობებში. მასალის ზედაპირის ბომბარდირება ხდება პირველადი იონების კონით, რომელთა ენერჯიაც შეადგენს 0.1 – 100 კეე-ს. ეჯახებიან რა ზედაპირს პირველადი იონები ამოაგდებენ მისგან მეორად



ნაწილაკებს, რომელთა ნაწილი (ჩვეულებრივ, 5 %) ტოვებს მასალის ზედაპირს იონიზირებულ მდგომარეობაში. ეს იონები ფოკუსირდებიან და ხვდებიან მას-ანალიზატორში, სადაც ხდება მათი დაყოფა მასისა და მუხტის მიხედვით. შემდეგ იონები ხვდებიან დეტექტორზე, რომელიც აფიქსირებს მეორადი იონების დენის ინტენსივობას და ინფორმაციას აწვდის კომპიუტერს. ნახ. 7.6-ზე მაგალითის სახით მოყვანილია ზეგამტარი მასალის  $YBa_2Cu_3O_7$ -ის მას-სპექტრი.

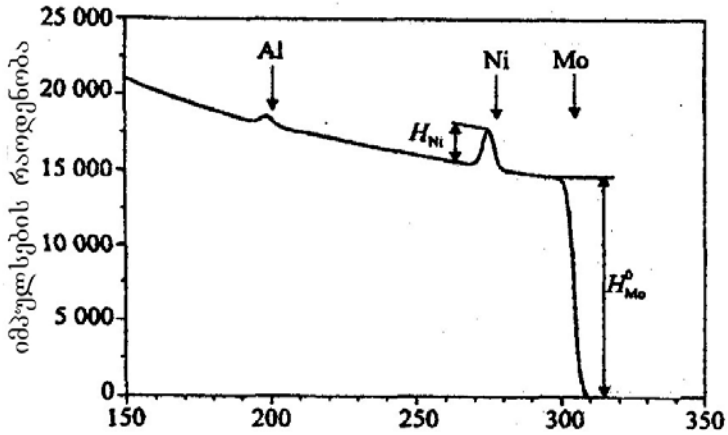


ნახ. 7.6. მაღალტემპერატურული ზეგამტარის  $YBa_2Cu_3O_7$ -ის მეორადი იონური კლასტერების მას-სპექტრი

ელექტრონული ოქე-სპექტროსკოპია (ეოს). აღნიშნული მეთოდი წარმოადგენს მასალის ზედაპირის ქიმიური შემადგელობის ანალიზის ერთ-ერთ ყველაზე გავრცელებულ სპექტროსკოპულ მეთოდს. ფენის სისქე, რომლის ანალიზიც შესაძლებელია ეოს მეთოდით, შეესაბამება ოქე-ელექტრონის

თავისუფალი განარბენის სიგრძეს. სიღრმე იცვლება ~ 0.5 ნმ-დან (ოქე-ელექტრონების 50 ევ ტოლი ენერგიისას) ~ 5 ნმ-მდე (500 ევ ენერგიისას). ამრიგად, სპექტრის ის ნაწილი, რომელიც იმყოფება დაბალენერგეტიკულ უბანში, ყველაზე მოსახერხებელია ზედაპირზე ნაწილაკების აღმოსაჩენად. ანალიზის მინიმალური ფართობი შემოსაზღვრულია ელექტრული კონის დიამეტრით და შეადგენს 0.01 – 0.1 მმ-ს. ოქე-მეთოდის მგრძობიარობა დამოკიდებულია აღმოსაჩენი ელემენტის გვარობაზე. პრაქტიკაში მახასიათებელი პიკები შეიძლება აღმოჩენილ იქნას, თუ ატომების ფარდობითი კონცენტრაცია შეადგენს 0.1 – 1 %-ს. რასტრული მეთოდის გამოყენება შესაძლებლობას იძლევა ჩატარებულ ზედაპირის ორგანოზომილებიანი ანალიზი, ხოლო იონური გაფრქვევის გამოყენებით – მასალის ზედაპირული ფენის სამგანზომილებიანი ანალიზიც.

რეზერვორდის უკუგაბნევის სპექტროსკოპია (POP). ეს მეთოდი მასალის ზედაპირის ელემენტური შემადგენლობის შესწავლის ერთ-ერთი ხშირად გამოყენებული მეთოდია. ის გამოიყენება მასალათა ძალიან ფართო კლასისათვის და შეიძლება გამოყენებულ იქნას ეტალონად ანალიზის სხვა მეთოდებისათვის. აღნიშნული მეთოდი განსაკუთრებით ზუსტ შედეგებს იძლევა ელემენტებისათვის, რომელთა ატომური მასა მეტია მატრიცის ატომის მასაზე. რეზერვორდის უკუგაბნევის მეთოდი დამყარებულია ნიმუშის დასხივებაზე 1 – 3 მეე ენერგიის იონებით (ჩვეულებრივ  $He^+$  ან  $H^+$ ). კონის დიამეტრი, როგორც წესი, იცვლება 10 მკმ-დან 1 მმ-მდე. მიღებული სპექტრი წარმოადგენს გრაფიკს. აბსცისთა ღერძზე გადაზომილია ენერგეტიკული არხის ნომერი ( $n_1$ ), რომელშიც ხვდება გარკვეული ენერგიის გაბნეული იონი, ხოლო ორდინატთა ღერძზე – ( $n_1$ ) არხში მოხვედრილი ( $H_1$ ) იონების რაოდენობა. ანალიზატორის ტიპისაგან დამოკიდებულებით (ნახევარგამტარული, მაგნიტური და ა.შ.) შესაძლებელია უკუგაბნეული ნაწილაკების სხვადასხვა მახასიათებლების გადაღება. უკუგაბნევის გამოსვლა ზედაპირიდან თავს იჩენს ზედაპირული პიკის სახით. ამ პიკის ინტენსივობის ანალიზი იძლევა ინფორმაციას ზედაპირის სტრუქტურის შესახებ. ნახ. 7.7-ზე მოყვანილია Al – Ni-ის მოლიბდენის ფუქემრეზე დაფენილი ფირის ჰელიუმის იონების (POP) სპექტრი.



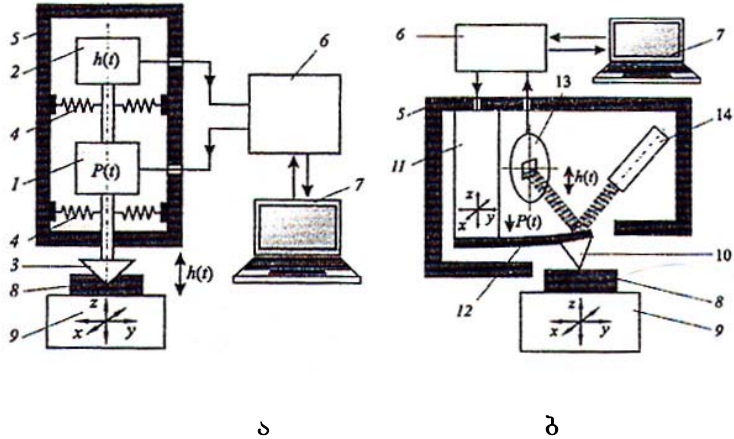
ნახ. 7.7. Al – Ni-ის მოლიბდენის ფუფქურეზე დაფენილი ფირის იონების POP-სპექტრი

ამ მეთოდით აწარმოებენ ნიმუშების თვისებრივ ელემენტურ ანალიზს, ადგენენ ზედაპირის შემადგენლობას, ფირის სისქეს, ელემენტის განაწილებას სიღრმეზე.

## 7.2. მყარი სხეულების გამოცდა ნანოსიმტიცეზე

მასალის ზედაპირის სტრუქტურა და თვისებები მნიშვნელოვნად განსაზღვრავს ნამზადის თვისებებს. ნანოტექნოლოგიის დანერგვა თანამედროვე ელექტრონიკაში მოითხოვს ფიზიკური, მექანიკური და ტრიბოლოგიური თვისებების გაზომვას სუბმიკრონულ და ნანომეტრულ დონეზე. ბოლო ხანებში მექანიკური თვისებების შესასწავლად – ზედაპირული სიმტიცე და დრეკადობის მოდული, გამოიყენება დაბალ დატვირთვებზე უწყვეტი ინდენტრების მეთოდი, რომელსაც ნანოინდენტრება ეწოდება, ვინაიდან ინდენტრის ჩაღრმავება ხდება რამდენიმე ათეულიდან რამდენიმე ასეულ ნანომეტრამდე. ნანოინდენტრებისა და მიკროინდენტრების მეთოდები საშუალებას იძლევა შესწავილი იქნას თხელი ფირებისა და დანაფარების მიკრომექანიკური და

სტრუქტურულად მგრძობიარე თვისებები. ნახ. 7.8-ზე მოყვანილია ნანონდენტომეტრის სქემა.



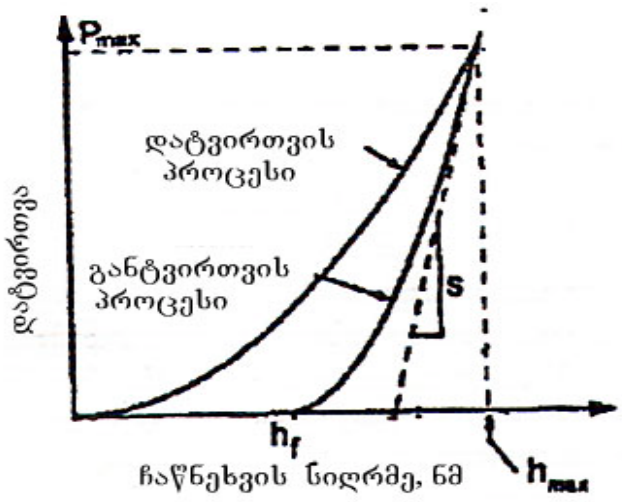
ნახ. 7.8. ნანონდენტორის (ა) და ატომურ-ძალური მიკროსკოპის (ბ) ბლოკ-სქემა: 1 – ძალოვანი უჯრედი, 2 – მოძრავი ინდენტორიანი შტოკის (3) გადაადგილების მარეგისტრირებელი გადამწოდი, 4 – ზამბარები, 5 – გამზომი თავაკის კორპუსი, 6 – კონტროლიორის ბლოკე, 7 – კომპიუტერი, 8 – ნიმუში, 9 – მაგიდა ნიმუშისათვის, 10 – ანოდი, 11 – პიზოელექტრული აქტუატორი, 12 – კონსოლური მიკრო-ძელი (კანტილვეერი, 13 – ოთხფანჯრიანი ფოტომიმლები (ზონდის გადაადგილების რეგისტრატორი), 14 – ლაზერი

კომპიუტერული პროგრამით მოიცემა გამოცდის პარამეტრები – დატვირთვა, დატვირთვის სიჩქარე, დრო, განტვირთვის დრო.

ხელსაწყო (ნახ. 7.8ა) შეიცავს დატვირთვის კვანძს (1), პრეცეპიულ გადამწოდს (2) ინდენტორის (3) გადაადგილების რეგისტრაციისათვის რბილ ზამბარებზე (4) – ყველაფერი ეს კონსტრუქციულად გაერთიანებულია ერთ გამზომ თავაკში (5), მაკონტროლებელ ბლოკს (6) და კომპიუტერს (7) პროგრამის

პაკეტით ყველა სამუშაო ციკლის მართვის, მონაცემების შეკრებისა და დამუშავებისათვის. შესასწავლი უბნის შერჩევა ხდება ოპტიკური მიკროსკოპით, ხოლო ნიმუშის (8) პოზიციონირება და გადაადგილება – ორ- ან სამკოორდინატიანი მაგიდით (9). ატომურ-ძალური მიკროსკოპის კვანძების წყობა, ფუნქცია და ურთიერთკავშირი ანალოგიურია (ნახ. 7.8ბ). ხშირად მათ აერთიანებენ ერთ კომპლექსში ან ზოგჯერ ერთ თავაკში, რაც საშუალებას იძლევა გაფართოვდეს ზონდური მეთოდების შესაძლებლობა.

ნახ. 7.9-ზე მოყვანილია უწყვეტი ინდენტრების ტიპური ექსპერიმენტული მრუდი და დატვირთვის დამოკიდებულება ჩაღმავეების სიღრმისაგან. ზედა მრუდი შეესაბამება დატვირთვას და ასახავს მასალის წინააღმდეგობას ინდენტორის ჩანერგვისადმი, ხოლო ქვედა აღწერს დეფორმაციის აღდგენას დატვირთვის მოხსნის შემდეგ და ახასიათებს მასალის დრეკად თვისებებს.



ნახ. 7.9. დატვირთვის დამოკიდებულება ჩაწნეხვის სიღრმისაგან

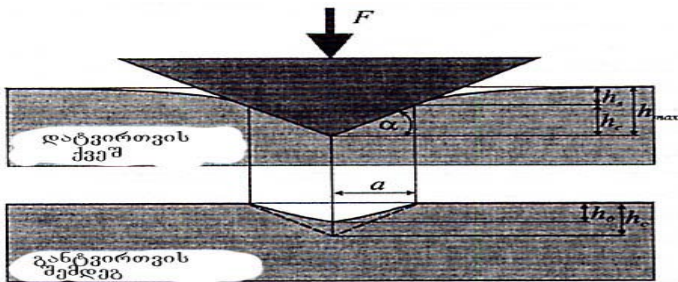
სიმტკიცის ჩვეულებრივი მეთოდით გაზომვის სიძნელე ძირითადად დაკავშირებულია მცირე დატვირთვებისას ანაბეჭდის ზომების ზუსტ დადგენასთან, მაშინ როდესაც

ნანონდენტორის მეთოდის რეალიზაციისას ანაბეჭდის სიღრმის დადგენისას ძირითადი პრობლემაა ინდენტორის ჩანერგვის ექსპერიმენტულად მიღებული დიაგრამის დამუშავება. სირთულეს წარმოადგენს ის, რომ ხელსაწყო ანაბეჭდის სიღრმეს კი არ ზომავს, არამედ – მხოლოდ ინდენტორის გადაადგილებას  $h_{მავს}$ , რომელიც რამდენიმე შესაერების ჯამს წარმოადგენს – კონტაქტის სიღრმე  $h_p$ , კონტაქტის საზღვარზე ზედაპირის დრეკადი ჩაღუნვა  $h_d$ . ნიმუშის ნანოსიმტეციისა და დრეკადობის მოდულის დასადგენად საჭიროა მაქსიმალური დატვირთვისას კონტაქტის  $h_p$  სიღრმის ცოდნა. ძირითადი სიძნელე დაკავშირებულია ზედაპირის დრეკადი ჩაღუნვის სიდიდის  $h_d$  მოძებნასთან კონტაქტის საზღვარზე (ნახ. 7.10).

დრეკადი მოდულის გაზომვა შეუძლებელია, ის შეიძლება მხოლოდ გამოთვლილ იქნას ოლივერისა და ფარის თანაფარდობით

$$h_d = \frac{\varepsilon P_{მავს}}{S}$$

სადაც კოეფიციენტი  $\varepsilon = 1$  ბრტყელი შტამპის შემთხვევაში;  $\varepsilon = 0.75$  ბრუნვითი პარაბოლოიდისა და სფეროს შემთხვევაში;  $\varepsilon = 0.72$  წაწვეტებული კონუსის ფორმის შემთხვევაში. კონტაქტის სისისტეს  $S = dp/dh$  პოულობენ ინდენტორის დატვირთვის მრუდის მეშვეობით (ნახ. 7.10).



ნახ. 7.10. ანაბეჭდის კვეთის სქემა

ოლივერისა და ფარის მეთოდიკაში ბერკოვინის ინდენტორის გამოყენებისას  $h_3$  დასადგენად  $\varepsilon = 0.75$ . ვიცით რა კონტაქტის სიღრმე, შესაძლებელია ვიპოვოთ ანაბეჭდის გეგმილის ფართობი

$$A = 24.56 h_3^2.$$

შემდეგ განისაზღვრება სიმტკიცე სიღრმის მიხედვით მაქსიმალური დატვირთვისას შემდეგი თანაფარდობით:

$$H = \frac{P_{\text{მაქს}}}{A}.$$

სივრცული ანალიზისა და საბოლოო ელემენტების მეთოდით შესაძლებელია გამოითვალოს პლასტიკურ დეფორმაციაზე დახარჯული მუშაობის ( $w_{\text{მთლ}} - w_{\text{დრეკ}}$ ) შეფარდება მთლიან მუშაობასთან  $w_{\text{მთლ}}$ . ეს შეფარდება ახასიათებს მასალის პლასტიკურ დეფორმაციას  $\lambda$ , რომელიც შეიძლება გათვლილი იქნას ინდენტორებისას მიღებული დატვირთვა-განტვირთვის მრუდის მეშვეობით, ინდენტორის მუშაობის გათვლით, როგორც შესაბამისი მრუდის ქვეშ მყოფი ფართი. სამართლიანია ფორმულა:

$$\lambda = \frac{w_{\text{მთლ}} - w_{\text{დრეკ}}}{w_{\text{მთლ}}}.$$

## თავი 8

### ნანოსტრუქტურული ფირებისა და

### დანაფარების სტრუქტურა და თვისებები

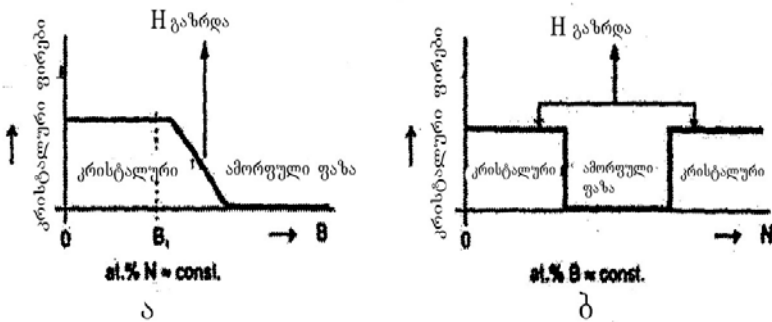
კონდენსირებული ნანოსტრუქტურული მასალების მიღების ხერხები მრავალფეროვანია, მაგრამ ყველა მათგანი არაა დამყარებული ფორმირების სამ სტადიაში ენერჯის ინტენსიურ დისოციაციაციაზე. პირველ სტადიაზე მიმდინარეობს ჩანასახის წარმოქმნის პროცესი, რომელიც შესაბამისი თერმოდინამიკური პირობების არ არსებობის გამო არ გადადის სრულმასშტაბიან კრისტალიზაციაში. მეორე სტადია მდგომარეობს ამორფული კლასტერების ნანოკრისტალური ჩანასახების ფორმირებაში, რომლებიც შემდეგ ერთიანდება კრისტალიტოშორის ფაზაში

(პირველი სტადია), დისიპატიური ნანოსტრუქტურის წარმოქმნით. ასეთი თერმოდინამიკურად მეტასტაბილური მდგომარეობის არსებობა მნიშვნელოვნად ართულებს კონდენსატების სტრუქტურულ-ფაზური მდგომარეობის პროგნოზირებად მოდელირებას, მაგრამ სამაგიეროდ სახავს სრულებით ახალ შესაძლებლობებს უნიკალური ფუნქციონალური თვისებების მქონე მასალების შექმნაში.

### 8.1. ნანოკრისტალური ფირების ფორმირება

ნანოკრისტალური ფირები ხასიათდებიან რენტგენის სხივების ფართო, დაბალინტენსიური არეკვლებით. არსებობს გარდამავალი მდგომარეობის სამი ჯგუფი:

- 1) კრისტალური ფაზიდან ამორფულ ფაზაში გადასვლა;
- 2) გადასვლა სხვადასხვა მასალის ორ კრისტალურ ფაზებს შორის;
- 3) გადასვლა ერთი და იგივე მასალის მარცვლის ორ ძირითად კრისტალოგრაფიულ ორიენტაციას შორის (ნახ. 8.1).



ნახ. 8.1. სამი გარდამავალი უბნის სქემატური გამოსახულება: ა - კრისტალურიდან ამორფულში გადასვლა, ბ - ორ კრისტალურ ფაზას შორის ან მარცვლის ორ უპირატეს კრისტალოგრაფიულ ორიენტაციას შორის გადასვლა



### 8.1.1. ნანოსტრუქტურული ფირების ფორმირების ფიზიკო-ტექნოლოგიური პარამეტრები

ცნობილია, რომ მეარი სხეულების თვისებებსა და სტრუქტურას შორის კავშირს გააჩნია ფუნდამენტური ხასიათი. მაგრამ ის, თუ რა სტრუქტურა ექნება ფირს, დამოკიდებულია ფირის ფორმირების პარამეტრებსა და ქიმიურ შემადგენლობაზე. პრობლემა იმაშია, რომ თითოეული ტექნოლოგიური პროცესი ხასიათდება მთელი რიგი ტექნოლოგიური პარამეტრებით, რომლებიც ერთმანეთთან მჭიდროდაა დაკავშირებული. მაგალითად, მაგნეტრონული გაფრქვევას ეს არის განმუხტვის დენი  $I_{\text{დ}}$  და ძაბვა  $U_{\text{დ}}$ , ფუძეშრის წანაცვლება  $U_{\text{წ}}$ , ფუძეშრის იონური დენის სიმკვრივე  $i$ , ფუძეშრის ტემპერატურა  $T_{\text{ფ}}$ , მანძილი ფუძეშრიდან სამიზნემდე  $d_{\text{ფ-ს}}$ , დაფენის სიჩქარე  $a_{\text{დ}}$ , გასაფრქვევი აირის ნაკადი  $\phi$ , რეაქტიული აირის პარციალური წნევა  $P_{\text{ა}}$ , გასაფრქვევი აირის სრული წნევა  $P_{\text{სრ}}$ , ვაკუუმური სისტემის ამოტუმბვის სიჩქარე, ძირითადი წნევა დაფენის კამერაში  $P_0$ , გასაფრქვევი აირის შესასვლელი ნახვრეტების განლაგება, მაგნეტრონის სამიზნისა და ფუძეშრის ზედაპირის ურთიერთგალაგება (მართობული თუ დახრილი დაფენა), უძრავი, მბრუნავი თუ წრფივად მოძრავი ფუძეშრე, პლაზმის გაძლიერება მაღალი ან ზემდაღალი სიხშირის განმუხტვებით ან პლაზმის მდგრადობის გაზრდა გარეშე მაგნიტური ველის მოქმედებით (ჰელმჰოლცის ელექტრომაგნიტური კოჭები, დაფენის კამერის გეომეტრია).

გაფრქვევის მეთოდით ფირის მიღებისას ყველაზე მნიშვნელოვანი ტექნოლოგიური პარამეტრებია:  $I_{\text{დ}}$ ,  $U_{\text{დ}}$ ,  $i$ ,  $T_{\text{ფ}}$ ,  $d_{\text{ფ-ს}}$ ,  $a_{\text{დ}}$ ,  $P_{\text{სრ}}$ ,  $P_{\text{ა}}$ . თითოეული ამ პარამეტრის კომბინაცია იძლევა მხოლოდ ერთ დისკრეტულ სტრუქტურას. ამიტომ შეუძლებელია, რომ ამ კომბინაციაში ერთი პარამეტრის ცვლილებით უწყვეტად შეიცვალოს ფირის სტრუქტურა ყოველივე ამის გამო პრაქტიკულად შეუძლებელია წინასწარ დასახული თვისებების ფირების მიღება. ამ პრობლემის გადაწყვეტის გასაღებია ფირის ზრდისას გასაზრდელი მასალის იონების  $E$  ენერჯის კონტროლი. ეს ენერჯია გაველენას ახდენს:

1) ფუძეშრის ტემპერატურაზე  $T_{\text{ფ}}$ ;

2) ფირის ფორმირებაზე, რომელიც კონტროლდება დაფენის ენერჯით  $E_p$  (იონების ენერჯია  $E_o$ , იონების ნაკადი  $\phi$ , დაფენის სიჩქარე  $a_d$ ) და სწრაფი განეიტრალებით  $E_B$  (დაფენა ატომების კონტროლირებადი  $P_p$  წნევით და  $v_1$  ფირის შემადგენელი ნაწილაკებით);

3) პლაზმოქიმიური რეაქციებზე და  $\Delta H$ -ზე, სადაც  $\Delta H$  წარმოადგენს შემადგენლობის ფორმირების ენერჯიას (ეგზოთერმულ რეაქციებში,  $\Delta H < 0$ , გამოიყოფა ენერჯია, ამ დროს სრული ენერჯია იზრდება და, პირიქით, ენდოთერმული რეაქციების დროს, როცა  $\Delta H > 0$ , სითბო მოიხმარება და სრული ენერჯია მცირდება).

სრული ენერჯიის თითოეული კომპონენტი ერთდროულად ახდენს გავლენას ფირის ზრდის პროცესზე. თუმცა ცალკეული კომპონენტების გავლენა შეიძლება ძალიან განსხვავებული იყოს. მაგალითად, სუფთა ლითონების დაფენისას ქიმიური რეაქციის წველი ნულის ტოლია. იონური გაფრქვევის დროს კი, როდესაც ფირის ფორმირება ხდება დაბალი ენერჯიის იონებით, ენერჯია  $E_1$  გადამწყვეტ როლს თამაშობს ფირის ზრდაში. ყოველივე ამის გამო ეს ენერჯია ხშირად გამოიყენება ფირის თვისებების სამართავად.

არადაჯახებადი განმუხტვისას ეს ენერჯია განისაზღვრება ფუძეშრებზე მოდებული ძაბვით  $U_1$ , ფუძეშრის იონური  $i$  დენის სიმკვრივით და დაფენის სიჩქარით  $a_d$ , შემდეგი ფორმულით:

$$E_1 = E_2 v_1 / v_2 = e(U_1 - U_2) v_1 / v_2 = e U_3 i_1 / a_1, \text{ როცა } T = \text{const}, \quad (8.1)$$

სადაც  $E_2$  იონების ენერჯიაა;  $v_1$  და  $v_2$  – მზარდი ფირის დამბომბავი და ატომების დამფარვი იონების ნაკადები შესაბამისად, ხოლო  $U_1$  პლაზმური პოტენციალია.  $U_2$ -ის ტიპური მნიშვნელობები მერყეობს მცურავი პოტენციალიდან  $U_3$ -დან მიახლოებით 200 ვ-მდე. ფირის მიკროსტრუქტურის ეფექტური კონტროლისათვის საჭიროა დაცული იყოს თანაფარდობა  $i \geq 1$  მს/სმ<sup>2</sup>.

ყოველ მასალას ახასიათებს  $E_1$  ენერჯიის გარკვეული კრიტიკული მნიშვნელობა. ფირები, რომლების გაზრდილია  $E_1 < E_2$  პირობებში, ფოროვანია, რბილი, გააჩნიათ მქრქალი ზედაპირი და დაჭიმულნი არიან. პირიქით  $E_1 > E_2$  პირობებში გაზრდილი ფირები კომპაქტურია, მკვრივია, გააჩნიათ გლუვი

ამრეკლი ზედაპირი, კარგად მუშაობენ კუმშვაზე.  $E_1 = E_2$  პირობებში გაზრდილ ფირებს გააჩნიათ ნულოვანი მიკროდაძაბულობა  $\sigma$ . მაგრამ  $E_1$  ერთი და იგივე მნიშვნელობა არ უნდა შეესაბამებოდეს ფირის ერთი და იმავე მიკროსტრუქტურას. (8.1) განტოლების შესაბამისად  $E_2$  ერთი და იგივე მნიშვნელობა შეიძლება მიღწეულ იქნას იონების ენერგიის სხვადასხვა კომბინაციით და თანაფარდობით  $v_1/v_2$ , ე.ი. პირობებში, როცა უპირატესია სხვადასხვა ფიზიკური პროცესები. ეს იმას ნიშნავს, რომ პარამეტრები  $E_1$  და  $v_1/v_2$  ფიზიკურად არაეკვივალენტურია.

დაჯახებადი განმუხტვისას დაფენილი ფირის ერთეულ მოცულობაში მიწოდებული ენერგია  $E_1$  შეიძლება გამოისახოს ფორმულით:

$$E_1(J/cm^2) = U_1(I_1/\alpha_1)N_1, \text{ როცა } T = const, (8.2)$$

სადაც  $N_1 = \exp(-L/\lambda)$  იმ იონების რაოდენობაა, რომლებიც ფუძეშრეს აღწევენ მაქსიმალური ენერგიით  $eU_1$ ;  $e$  ელექტრონის მუხტია,  $L$  – ფირის სისქე,  $\lambda$  – თავისუფალი განარბენის სიგრძე იონისათვის დაჯახებისათვის, რომელიც იწვევს ენერგიის დანაკარგს ფენაში. იონის თავისუფალი განარბენის სიგრძე შეიძლება გამოითვალოს დალტონის კანონით, როგორც  $\lambda \approx 0.4/P$ . მაღალი ძაბვის ( $U_1 \gg U_3$ ) გამტარის სისქე შეიძლება გამოითვალოს ჩარლზ–ლენგმიურის განტოლებიდან, სადაც  $U_3$  მცურავი პოტენციალია. ფირის სისქე  $L$  შეიძლება გამოითვალოს ფორმულით:

ა)  $dc$  ფენა დაჯახების გარეშე ფუძეშრესთან ახლოს ( $L/\lambda < 1$ ):

$$L = (0.44\varepsilon_0)^{1/2}(2e/m)^{1/4}U_3^{3/4}i^{1/2}, (8.3)$$

სადაც  $\varepsilon_0$  დიელექტრიკული შეღწევადობაა,  $m$  – იონური მასა;

ბ) დაჯახებადი  $dc$  ფენა ფუძეშრესთან ახლოს ( $L/\lambda > 1$ ):

$$L = (0.81\varepsilon_0)^{2/5}(2e/m)^{1/5}\lambda^{1/5}U_3^5i^5. (8.4)$$

ეს მარტივი ანალიზი აჩვენებს, რომ იონებით ბომბარდირებისას ფუძეშრემდე მიღწეული ენერგია ძლიერ დამოკიდებულია იმ პირობებზე, თუ რა პირობებში არის ჩატარებული მასალის აორთქლება.

მრავალი მკვლევარი (8.1) განტოლებას იყენებს, ფირების მიკროსტრუქტურასა და თვისებებზე დაბალი ენერჯის იონებით ბომბარდირების დასახასიათებლად.

მიუხედავად იმისა, რომ ფირების რეაქტიულ გაფრქვევას თან სდევს სამიზნის (კათოდის) მოწამვლა, რაც მკვეთრად ამცირებს ფირის დაფენის სიჩქარეს,  $a_1$ -ის ცვლილებები, რომლებიც გამოწვეულია რეაქციული აირების პარციალური წნევებით  $P_{\text{წ}}(N_2, O_2, CH_4$  და ა.შ.) დაფენის მუდმივი პირობების დროს არსებით გავლენას ახდენს  $E_1$  ენერჯიაზე, რომელიც მიეწოდება ფირს მისი ზრდის დროს. მაგალითად, ნიტრიდებისათვის  $a_1(Me) \approx 4a_1(MeN_x)$  და ოქსიდებისათვის  $a_1(Me) \approx (10 - 15)a_1(MeO_x)$ , სადაც  $Me$  ლითონია,  $MeN_x$  და  $MeO_x$  - შესაბამისად, ლითონის ნიტრიდი და ოქსიდი. ამიტომ აუცილებელია გავითვალისწინოთ, რომ რეაქტიული გაფრქვევით მიღებული ფირების თვისებების ცვლილება გამოწვეული იქნება ორი პარამეტრის ერთობლივი ცვლილებით:

1) ფირის ელემენტური და ქიმიური შემადგენლობა, განსაკუთრებით ფირში ჩანერგილი რეაქციული აირების ატომებით;

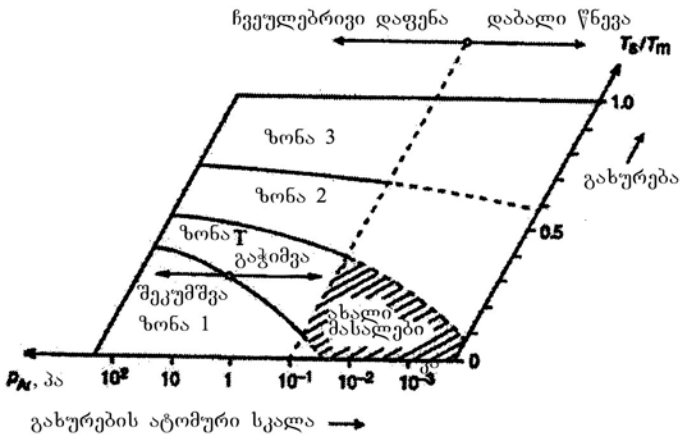
2)  $E_1$  ენერჯია ანუ პარამეტრები, რომლებიც დამოკიდებულია რეაქციული აირის პარციალურ წნევაზე. გაფრქვევის რეაქციულ რეჟიმში გაზრდილი  $E_1$  ენერჯის გავლენა, რაც გამოწვეულია  $a_1$ -ის შემცირებით  $P_{N_2}$ -ის გაზრდით, შეიძლება ძალიან ძლიერი იყოს (8.3).

ვარაუდობენ, რომ მხოლოდ  $a_2$ -ის შემცირება  $P_{\text{წ}}$ -ის გაზრდით პასუხიმგებელია ისეთი ერთფაზა მყარ ხსნარებზე დაფუძნებული ფირების კრისტალოგრაფიული ორიენტაციის ცვლილებაზე, როგორიცაა  $Ti(Fe)N$ .

$E_1$  ენერჯია ძლიერ მოქმედებს არა მარტო ფირის სტრუქტურაზე, არამედ მის ელემენტურ და ქიმიურ სტრუქტურაზეც, მაგალითად, ფირის ზედაპირიდან რეაქციული აირის დესორბციის გამო, აგრეთვე, მიკროდაძაბულობაზე  $\sigma$ , რომელიც ფირში გამოწვეულია იონებით დაბომბვით.

ცნობილია, რომ იონური ნაკადიდან ფირების ფორმირება ძლიერ არაწონასწორული პროცესია, რომელშიც იონები მთელ თავის კინეტიკურ ენერჯიას გადასცემენ მზარდ ფირს და ახურებენ მას ატომურ დონეზე. მისი განსხვავება ჩვეულებრივი გახურებისაგან ის არის, რომ მბომბავი იონების ენერჯია

გადაეცემა ატომური ზომის უბნებს და ხასიათდება ძალიან სწრაფი (დაახლოებით  $10^4$  K/წმ) გაცივებით. გარდა ამისა უნდა აღინიშნოს, რომ მზარდი კრისტალისათვის ჩვეულებრივი გახურებით მიწოდებული სითბო ( $T_{ფ}/T_{ღ}$ ) და ნაწილაკების ბომბარდირებით მიწოდებული ( $E_1$ ) ფიზიკურად ექვივალენტური არა არიან; აქ  $T_{ფ}$  ფუძემდებლის ტემპერატურაა,  $T_{ღ}$  – ფირის დნობის ტემპერატურა. ამ ფაქტის მიუხედავად ტორნტონის ზონალურ სტრუქტურაში  $T$  ზონის შესაბამისი ექსტრორდინალური თვისებების მქონე, მკვრივი ფირები შეიძლება მიღებულ იქნას, თუ გაფრქვევა განხორციელდება დაბალ წნევებზე, დაახლოებით 0.1 პა და უფრო დაბალი (ნახ. 8.4).



ნახ. 8.4. ტორნტონის სტრუქტურული ზონური მოდელი

$E_1$  ენერგია ფირის ფორმირებისას მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს მათ სტრუქტურაზე და შესაბამისად ფიზიკურ და ფუნქციონალურ თვისებებზე.

ყოველივე ზემოთ თქმული სამართლიანია მაგნეტრონული გაფრქვევისათვისაც, სადაც დალეკვადი ნაწილაკების ენერგია რეგულირდება მუშა აირის წნევით ვაკუუმურ კამერაში და ფუძემდებელ მანძილით, ასევე – ფუძემდებელ უარყოფითი პოტენციალის მიწოდებით.

ვაკუუმურ რკალური დაღეჭვის მეთოდში, ასევე, იონურ მეთოდებში ფუძემრეზე მიწოდებული ამანქარებელი პოტენციალის ცვლილებით შესაძლებელია დაღეჭვადი იონების ენერჯის ცვლილება ფართო ფარგლებში და ამდენად იონების ნაკადის სიმკვრივის მართვა დანაფარის ფორმირების პროცესში.

ამრიგად, იონურ-პლაზმურ კონდენსატებში, ფირის ფორმირების პროცესში დაღეჭვადი ნაწილაკების ენერჯის რეგულირებით შესაძლებელია შესაქმნელი მასალის სტრუქტურის და სუბსტრუქტურის მართვა.

## 8.2. ნანოსტრუქტურული დანაფარების ფორმირების თავისებურებები

ნანოკრისტალური ფირების და დანაფარების ფორმირებისათვის აუცილებელია ვისწავლოთ მზარდ სტრუქტურაში მარცვლების კრისტალოგრაფიული ორიენტაციისა და ზომების მართვა. ეს შესაძლებელია შემდეგი გზებით:

- 1) ენერჯის ვარირებით დანაფარის ფორმირებისას;
- 2) ძირითად მასალაში დამატებითი ელემენტების ჩანერგვით და, ერთდროულად, მარცვლის ზომების ზრდის შეზღუდვით;
- 3) ნანომეტრული სისქის მრავალფენიანი ფირების გამოღეჭვით;
- 4) ნანოკომპოზიტური დანაფარების ფორმირებით.

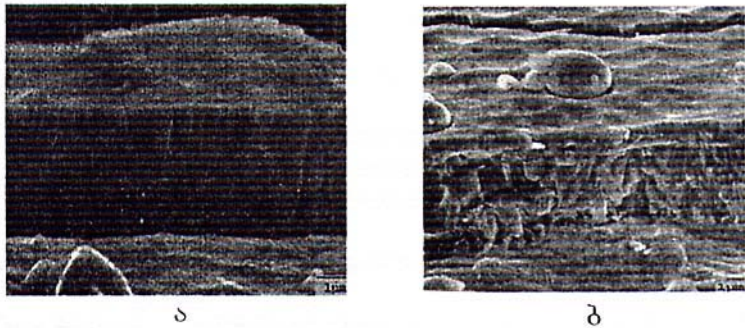
### 8.2.1. დაღეჭვადი ნაწილაკების ენერჯის გავლენა დანაფარის ფორმირებაზე

ცდებით დადგენილია, რომ დანაფარების მიკროსტრუქტურის და ფიზიკო-მექანიკური თვისებების ცვლილების ერთ-ერთი გზაა დანაფარის მიღება კონდენსატის მზარდი ზედაპირის იონებით ბომბარდირებით. იონებით ბომბარდირება იწვევს კრისტალიტების ზომის შემცირებას, მარცვლის ზომების შემჭიდროებას, რადიაციული დეფექტების განენას (ფრენკელის წყვილი და სხვა წერტილოვანი დეფექტები), მკუმშავი დეფორმაციების წარმოქმნას.

ასე მაგალითად, ვაკუუმურ-რკალური მეთოდით TiN-ის დანაფარის მიღებისას, თუ ფუძემრეზე მოდებული იქნება

1 – 7 კმც სისშირის 1 – 2 ვ-ის ტოლი უარყოფითი ძაბვის იმპულსები და მუდმივი 0 – 500 ვ ძაბვა, შესაძლებელია დანაფარში სტრუქტურული ელემენტების ზომების შემცირება. საილუსტრაციოდ ნახ. 8.5-ზე მოყვანილია  $TiN$ -ის დანაფარის ფრაქტოგრაფები. ნახაზიდან ჩანს, რომ მიღებულ დანაფარებს აქვთ სვეტოვანი სტრუქტურა, რაც დამახასიათებელია იონურ-პლაზმური დანაფარებისათვის.

რენტგენის ხაზების გაფართოების მეშვეობით დადგენილი მარცვლის ზომების შეფასება იძლევა დახლოებით 15 – 30 ნმ-ს, მაშინ როდესაც  $TiN$ -ის კრისტალიტების საშუალო ზომა იმპლანტაციის გარეშე წანაცვლების მუდმივი ძაბვის მოდებისას შეადგენს 100 – 200 ნმ-ს.



ნახ. 8.5.  $TiN$ -ის დანაფარის ფრაქტოგრაფია. დაფენა ჩატარებულია აზოტის 0.66 კა წნევის პირობებში:  
 ა – მუდმივი უარყოფითი წანაცვლების 230 ვ ძაბვის მოდებისას 2 კე-იანი იმპულსებით, ბ – მუდმივი უარყოფითი წანაცვლების 230 ვ ძაბვის მოდებისას

ამრიგად, იონური ბომბარდირების გამოყენება ფირების ფორმირების პროცესში შესაძლებლობას იძლევა შემცირებულ იქნას მარცვლის ზომები და, შესაბამისად, შეიცვალოს მასალის სტრუქტურა და თვისებები.

## 8.2.2. შერევის პროცესი

შერევის პროცესი გულისხმობს ძირითად ერთ ელემენტთან მასალაში ერთი ან რამდენიმე ელემენტის დამატებას.

მალეგირებელი მინარევის შეყვანა ხელს უშლის დანაფარის ზირითადი ფაზის მარცვლის ზომის ზრდას.

ფირის სტრუქტურის კონტროლის ძირითადი პარამეტრებია ფუძეშრის ტემპერატურა  $T_{ფ}$ , ენერგია  $E_0$  რომელიც მიეწოდება მზარდ ფირს მბომბავი იონებითა და სწრაფი ნეიტრალებით, ასევე დამატებული ელემენტების ტიპითა და რაოდენობით.

სხვა ფაქტორებს, რომლებიც ასევე მნიშვნელოვან როლს თამაშობენ ნანოკრისტალების ფორმირებაში, წარმოადგენს:

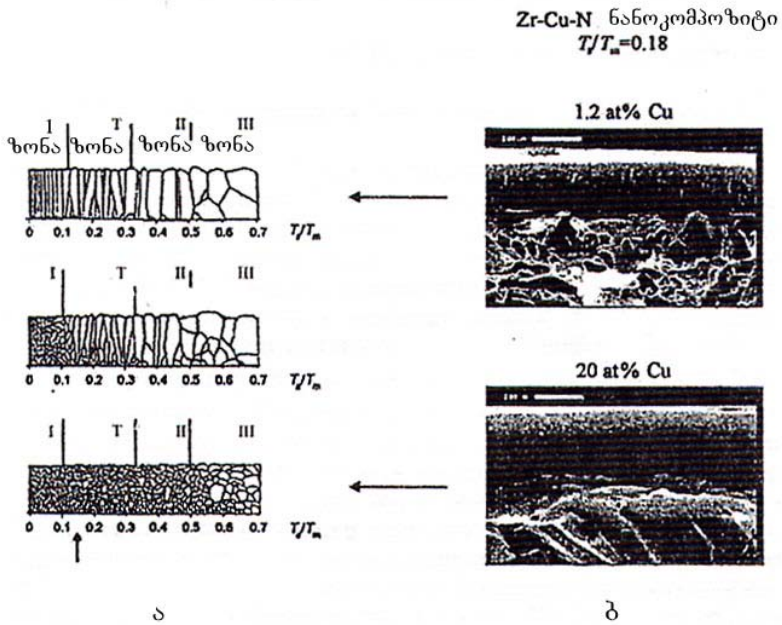
- 1) ფირის ელემენტების შერევადობა ან შეურევადობა;
- 2) ელემენტების უნარი შექმნან მყარი ხსნარები ან ინტერმეტალური შენაერთები;
- 3) შენადნის ფორმირების ენტალპია  $\Delta H_0$  (დადებითი ან უარყოფითი).

ფირის სტრუქტურა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული მრავალ ფაქტორსა და მათ კომბინაციაზე.

ასე მაგალითად, ერთფაზა ფირების მიკროსტრუქტურა კარგად აიწერება მოფხანის, დემინიშინის და ტორნტონის და სხვა ავტორების მიერ შემოთავაზებული მოდელით, მაგრამ ყველა ეს მოდელი ძლიერ იცვლება, როგორც კი ფირში შევიყვანთ მინარეველ ატომებს. მინარევის შეყვანა აჩერებს მარცვლის ზრდას და სტიმულს აძლევს მის გადაჯერებას ჩანასახებით. ეს მოვლენა იწვევს გლობულარული სტრუქტურის ფორმირებას,  $T_1/T_2$  სიდიდის გადიდებით დაბალიდან მაღალ მნიშვნელობამდე ფირში მალეგირებელი ელემენტის რაოდენობის ზრდასთან ერთად; აქ  $T_1$  - ფუძეშრის ტემპერატურაა, ხოლო  $T_2$  - ფირის მასალის ტემპერატურა (ნახ. 8.6). მინარევის რაოდენობის გაზრდით მთლიანად ისპობა სვეტოვანი სტრუქტურა. ეს ფაქტი კარგად აიწერება ბარნისა და ადამიკის მოდელით. ორფაზიანი ნანოკომპოზიტური ფირები ავლენენ მიკროსტრუქტურას, რომელიც იდენტურია ბარნისა და ადამიკის მოდელის (ნახ. 8.6ა). აქ მოყვანილი  $Zr - Cu - N$ -ის სპილენძის მინარევის დაბალი (1.2 ატ %) და მაღალი (20 ატ %) შემცველობის, ნანოკომპოზიტური ფირის მიკროსტრუქტურა კარგ შესაბამისობაშია აღნიშნულ მოდელთან. უნდა აღინიშნოს, რომ უკვე მინარევის 7 %-იანი შემცველობისას მიიღება წვრილმარცვლოვანი, მკვრივი  $Zr - Cu - N$ -ის ფირი სვეტოვანი მიკროსტრუქტურის გარეშე. ასეთი გარდაქმნა სვეტოვანიდან წრილმარცვლოვანამდე შეიძინევა  $TiN$ -ის  $Si$ -ის ატომის შემცველ ფირებში  $Ti - Si - N$ .



მრავალრიცხოვანი ექსპერიმენტებით დადგენილია, რომ მკვრივი წვრილმარცვლოვანი ფირების ფორმირება შესაძლებელია არა მარტო მინარევის და / ან დანამატის ჩანერგვით, არამედ დალექვის ისეთი პირობების შერჩევითაც, რომლებიც საშუალებას იძლევა ფორმირებულ იქნას ისეთი ფირები, რომლებიც შედგებიან სხვადასხვა მასალის სხვადასხვა კრისტალოგრაფიული ორიენტაციის და / ან



ნახ. 8.6. ბერნისა და ადამიკის მოდელის შედარება ექსპერიმენტთან: ა - მოდელი ორფაზიანი ფირისათვის, ბ - სპილენძის დაბალი (1.2 ატ %) და მაღალი (20 ატ %) შემცველობის Zr - Cu - N-ის ფირის განივკვეთი

სხვადასხვა სტრუქტურის მესრის და მარცვლის ძლიერ უპირატესად ორიენტირებული ობიექტებისაგან. ნანოსტრუქტურული ფირის ფორმირებაში გადამწყვეტ როლს თამაშობს ასევე ზრდისას მისთვის მიწოდებული ენერჯია.

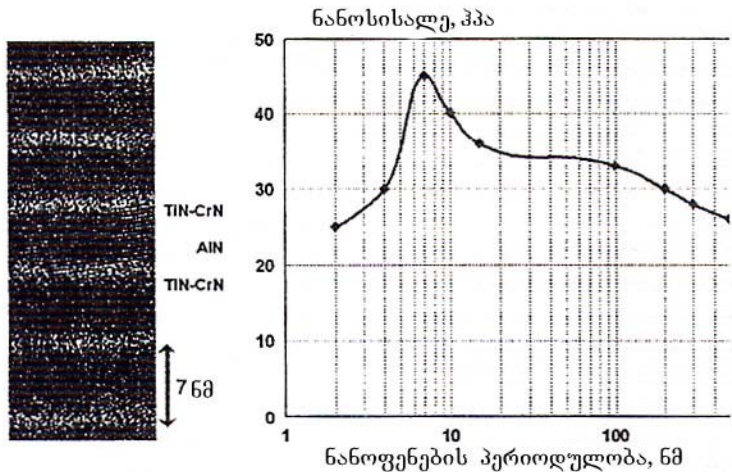
განხილულ პროცესში, იმ პროცესისაგან განსხვავებით, რომელშიც პრევალირებს გამოლექვა იონური ბომბარდირებით, შესაძლებელია ისეთი ფირების ფორმირება, რომლებიც შეიცავენ სხვადასხვა ნანოკრისტალურ მარცვლებს და, ასევე, უპირატესი ორიენტაციის ამორფულ ფირებს.

### 8.2.3. ნანოსტრუქტურის მქონე მრავალფენიანი დანაფარები

დანაფარის ზრდის მიმართულებით კრისტალიტების ზომის მართვის ეფექტური ხერხია მრავალფენიანი ნანოსტრუქტურების მიღება. დანაფარებში მრავალფენიანი აგებულება მიიღწევა წინასწარ დასახული სისქის ინდივიდუალური თხელი ფენების პერიოდული დაფენით. ამასთან, ნანომასალის სტრუქტურაში იზრდება დაყოფის საზღვრების ფაზათაშორისი ზედაპირის წილი, რაც ცხადია არსებით გავლენას ახდენს მრავალფენიანი დანაფარის თვისებებზე. მარცვლის ზომები წინააღმდეგობას უქმნის დისლოკაციებისა და ნაბზარის გადაადგილებას, რაც იწვევს მასალის სიმტკიცის ზრდას.

ნახ. 8.7-ზე მაგალითის სახით მოყვანილია  $TiN_x/Cr_x/AlN$  ნანოსტრუქტურული დანაფარის სიმტკიცის დამოკიდებულება ფენების პერიოდულობისაგან.

როგორც ნახაზიდან ჩანს ფენების მიმდევრობის რაღაც სისწორისას, ანუ ნანოფენის განსაზღვრული სისქისას, შესაძლებელია მაღალი სიმტკიცის მიღწევა. ფენების მცირე სისქეებისას (6 – 7 ნმ) სიმტკიცის შემცირება დაკავშირებულია ფენებს შორის საზღვრების მოშლაში. ასეთი ფენების მიღება და კვლევა წარმოადგენს მნიშვნელოვან სამეცნიერო და პრაქტიკულ ინტერესს.



ნახ. 8.7. მიკროსტრუქტურა. მრავალფენიანი დანაფარის სისალის დამოკიდებულება ნანოფენების პერიოდულობისაგან

#### 8.2.4. ნანოკომპოზიტური დანაფარები

ნანოკომპოზიტური დანაფარები წარმოადგენენ ნანომასალების ახალ გენერაციას. ნანოკომპოზიტები, რომელთა შესწავლაც ინტენსიურად დაიწყო მეოცე საუკუნის 90-იანი წლებიდან, ძლიერ განსხვავდება ჩვეულებრივი მასალებისაგან. ეს მასალები წარმოადგენენ მიმართულ-გრანულირებიან მასალებს, რომელთა მარცვლის ზომა  $d$  100 ნმ-ზე მეტია. მათი თვისებების გაუმჯობესება პირველ რიგში დამყარებულია ძირითადი მასალის ლეგირებაზე. ამ გზით მიღებულ იქნა სუპერშენადნები და სუპერკერამიკა. მარცვლის დიდი ზომების გამო ასეთ მასალებში დეფორმაციის პროცესები განპირობებულია დისლოკაციებით. სწორედ ეს პროცესები განსაზღვრავენ მოცულობითი მასალებისა და დანაფარების თვისებებს, მაგალითად სიმტკიცეს  $H$ , იუნგის მოდულს  $E$ , პლასტიკურ დეფორმაციას, დრეკად აღდგენას,

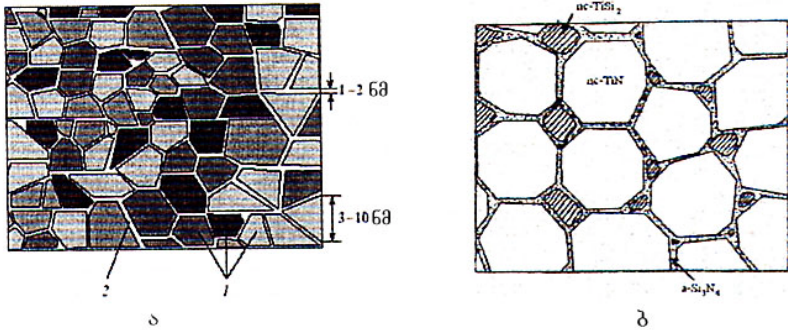
სიმტკიცეს (სიბლატე), წინააღმდეგობას გაბზარვის მიმართ, სითბურ მდგრადობას, მდგრადობას დაჟანგვისადმი.

დისლოკაციური მდგრადობა წარმოადგენს იმის მიზეზს, რომ ჩვეულებრივი მასალების თვისებები, რომლებიც შედგებიან 100 ნმ-ზე მეტი ზომის მარცვლებისაგან, შეიძლება გაუმჯობესდეს მხოლოდ სხვა ელემენტებით ლეგირებით, მაგრამ არა რადიკალურად, როგორც ეს შეიძლება გაკეთდეს ნანოკომპოზიტურ მასალებში, რომელთა მარცვლების ზომებიც 100 ნმ-ზე ნაკლებია. ნანოკომპოზიტური მასალები ეს ისეთი მასალებია, რომლებიც შედგებიან არანაკლებ ორი სხვადასხვა, სახის 100 ნმ-ზე ნაკლები ზომის მარცვლის მქონე მასალებისაგან. დისლოკაციების გენერირება წყდება მარცვლებში, რომელთა ზომაც 10 ნმ-ის ტოლია. ეს იმას ნიშნავს, რომ როდესაც როცა მარცვლის ზომა მცირდება, დისლოკაციური აქტიურობა თანდათან იცვლება დეფორმაციის ახალი პროცესებით, კერძოდ, მარცვლის ზომების გამაგრებით, მარცვლის საზღვრის სრიალით და ა.შ. მარცვლების ატომებს შორის და / ან ატომებს შორის მოსაზღვრე უბნებში. ამასთან ერთად მარცვლის ზომების შემცირებით მნიშვნელოვნად მცირდება ფარდობა  $S/V$  ( $S$  მარცვლის ზედაპირის ფართობია, ხოლო  $V$  – მოცულობა), მცირდება ასევე ფარდობა  $N_b/N_d$  ( $N_b$  – ატომების რაოდენობაა მარცვლების შემომსაზღვრელ საზღვარზე, ხოლო  $N_d$  – ატომების რაოდენობაა მარცვლის მოცულობაში). ნანოკომპოზიტური მასალების თვისებები განპირობებულია მარცვლების ზომით და მარცვლის ირგვლივ საზღვრის ტოპოლოგიით. ესაა ის ძირითადი მიზეზები, რის გამოც ნანოკომპოზიტურ მასალებს გააჩნიათ უნიკალური ფიზიკური და ფუნქციონალური თვისებები.

ამჟამად ძალიან დიდი წარმატებებია მიღწეული სისტემებისათვის, რომლებიც ხასიათდებიან შემადგენელი ნაწილების სრული არ პრაქტიკულად სრული შეურევლობით, რომლებიც ისეთ მდგომარეობაში იმყოფებიან, რომ მყარი ნანოკრისტალიტები მთლიანად შემოსაზღვრულნი არიან ამორფულ ფაზაში მყოფი მასალებით. არსებობს მტკიცებულება, რომ ასეთი დანაფარები შედგებიან დისლოკაციისაგან თავისუფალი 3 – 10 ნმ ზომის ნანოკრისტალიტებისაგან, რომლებიც შემოსაზღვრულია 1 – 3 ნმ სისქის ამორფული ფაზით.

ნახ. 8.8ა-ზე ნაჩვენებია ზესალი ნანოკომპოზიტური დანაფარის მქონე ობიექტის იდეალიზირებული მოდელი, ხოლო

ნახ. 8.8ბ-ზე ნახვენებია  $Ti - Si - N$  ნანოკომპოზიტური სისტემის სქემატური გამოსახულება.



ნახ. 8.8. ნანოკომპოზიტების აგებულების სქემატური გამოსახულება: ა - იდეალიზირებული ნანოსტრუქტურირებული დანაფარი (1 - ნანოკრისტალიტი, 2 - ამორფული შუაფენა); ბ - ნანოკომპოზიტების  $nc - TiN/\alpha - Si_3N_4/nc - TiSi_4$  აგებულების გამოსახულება

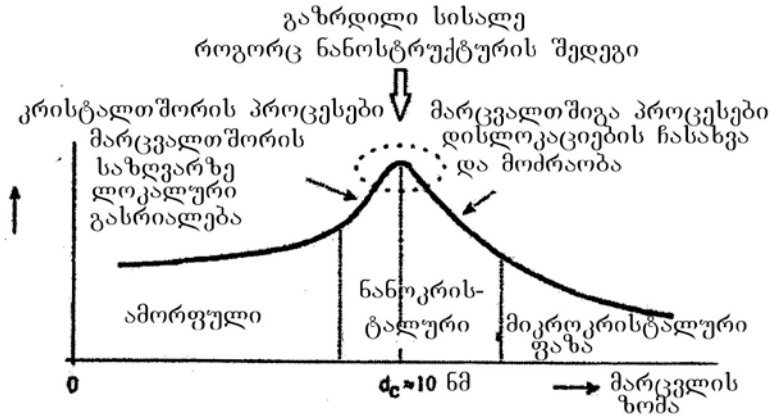
ამჟამად შესწავლილია რამდენიმე ნიტრიდული სისტემა, მათ შორის ყველაზე სრულად  $TiN - Si_3N_4$ .

კომპოზიციურმა მასალამ  $TiN - Si_3N_4$ , რომელიც მიღებული იყო მაგნეტრონული გაფრქვევით გამოლექვის საშუალო სიჩქარით  $0.2 - 0.3$  მმ/წმ და მუშა ატმოსფეროს წნევით  $P_{Ar+N} \approx 0.3 - 0.4$  პა, გამოავლინა დროში ძალიან სტაბილური სისაღე, საკმაოდ მაღალ -  $900$  K ტემპერატურებამდე. სისაღის ეს მნიშვნელობა ძალიან ახლოსაა ბორის ნიტრიდის სისაღესთან მასიურ მდგომარეობაში.

### 8.3. მაღალი სიმტკიცის ნანოკრისტალური დანაფარები

ფირის სისაღის  $H$  გაზრდაში ძირითად როლს თამაშობენ შემდეგი ფაქტორები: ა - პლასტიკური დეფორმაცია, რომელშიც დომინირებს დისლოკაცია; ბ - ატომებს შორის ბმის ძალები; გ - ნანოსტრუქტურა; დ - მკუმშავი მიკროძაბვა  $\sigma$ , რომელიც ფირში გენერირდება მისი ფორმირებისას.

სისაღის სიდიდე დამოკიდებულია დეფორმაციის პროცესებზე, რომლებიც მუშაობენ მარცვლის ზომის მოცმულ ინტერვალში (ნახ. 8.9).



ნახ. 8.9. მასაღის სისაღის  $H$  დამოკიდებულება მარცვლის ზომისაგან  $d$

მასაღის სისაღე მაქსიმუმს  $H_{max}$  აღწევს მაშინ, როდესაც მარცვლის ზომები უტოლდება  $\sim 10$  ნმ-ს.

ძნელდნობადი მასაღების ფუძეზე შექმნილი დანაფარების სიმტკიცის გაზრდა მათთვის ნანოსტრუქტურული მდგომარეობის მინიჭებით ძალიან რთული ამოცანაა.

მყარი კონდენსირებული ნანომასაღების ორი სახეობიდან – მრავალფენიანი და კომპოზიტური – ეს უკანასკნელი ავლენს სიმტკიცის მეტ ნაზრდს მასიურ მასაღებთან შედარებით. ამჟამად ცნობილია ნანოკომპოზიტური დანაფარების ორი ჯგუფი:

- 1)  $nc - MeN/$ რბილი ფაზა და  $nc - MeN/$ მყარი ფაზა;
- 2) ნანოკრისტალური და / ან ამორფული ფაზები, რომლებიც შედგებიან ორი კრისტალური ფაზისაგან. ესაა ერთი და იგივე მასაღის ორი კრისტალოგრაფიული ორიენტაციის მარცვლები, როცა ერთ-ერთი ფაზის მიკროსტრუქტურა ძალიან განსხვავდება მეორისაგან.

ნანოკომპოზიტური დანაფარები შეიძლება კლასიფიცირებულ იქნას სამი ძირითადი კრიტერიუმით: 1 –

სიმტკიცე; 2 – ფაზური მდგომარეობა; 3 – ნანოკომპოზიტის ფაზების ზომა.

1) კლასიფიკაცია სისხლის მიხედვით:

ა) მყარი დანაფარები  $H \leq 40$  კპა;

ბ) ზესალი დანაფარები  $H = 40 - 80$  კპა;

გ) ულტრასალი დანაფარები  $H > 80$  კპა;

2) კლასიფიკაცია ფაზების მიხედვით:

ა) ორი მყარი ფაზა და *nc-MeN*/მყარი ფაზა, მაგალითად,  $Si_3N_4, BN$ , და ა.შ.

ბ) ერთი მყარი ფაზა და ერთი რბილი ფაზა *nc-MeN*/რბილი ფაზა, მაგალითად, *Cu, Ag, Au, Ni, Y*, და ა.შ. *nc* ნიშნავს ნანოკრისტალურ ფაზას,  $Me = Ti, Zr, Ta, Mo, W, Cr, Al$  და ა.შ. სხვა ნიტრიდების შემქმნელი ელემენტები აღმოჩნდა, რომ ორივე კომპოზიტი ქმნის მაღალ სისხლეს;

3) კლასიფიკაცია ფაზების ზომის მიხედვით:

ა) 2D- (ორ)განზომილებიანი დანაფარები, ზემესრული დანაფარები;

ბ) 3D- (სამ)განზომილებიანი დანაფარები, ერთფენიანი ნანოკომპოზიტური დანაფარები.

ზემესრული დანაფარები შედგებიან მრავალი რიგრიგობით განლაგებული სხვადასხვა კომპოზიციისა და შემადგენლობის ორი ფენისაგან, რომელთაც ზემესრის პერიოდი ეწოდება. ზემესრის პერიოდი მერყეობს რამდენიმე ნანომეტრიდან 15 ნმ-მდე. სამგანზომილებიანი ერთფენიანი ნანოკომპოზიტური დანაფარები შედგებიან რამდენიმე მიკრომეტრამდე ზომის ნანომარცვლებისაგან (ფაზა 1), რომლებიც ჩანერგილია მატრიცაში ან დაფარული არიან თხელი, ძირითადი მასალის ეპივალენტური, ფენით (ფაზა 2). ამ ცოდნის გამოყენებით შეიქმნა ნანიკომპოზიტების შექმნის კონცეფცია, რომელიც დამყარებულია ნანოსტრუქტურების თავისებურებების გეომეტრიაზე, ანუ მარცვლების ზომისა და კრისტალიტების ფორმაზე. მაღალი სისხლის მქონე ნანოკომპოზიტებს შეიძლება ჰქონდეთ სხვადასხვა ნანოსტრუქტურა. არსებობს მიკროსტრუქტურის სამი სახე: ა) სვეტისმაგვარი; ბ) ნანომარცვლოვანი, რომლებიც გარშემორტყმულია ძირითადი მასალის ძალიან თხელი (1 – 2 მონოფენა) ფაზით; გ) ნანომარცვლოვანი ნარევი – სხვადასხვა კრისტალოგრაფიული ორიენტაციის ნანომარცვლების ნარევი (ნახ. 8.10).

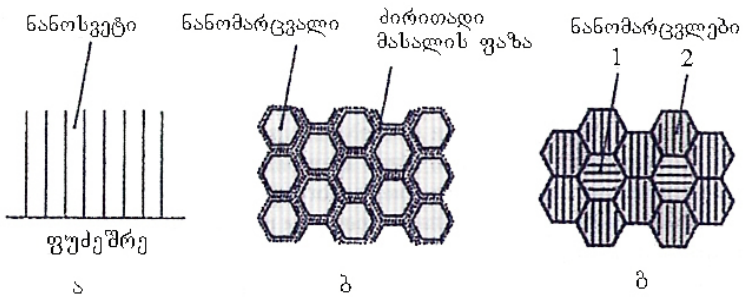
ფირის ნანოსტრუქტურის შესაბამისად გაზრდილი სისალის მქონე ნანოკომპოზიტები შეიძლება დაიყოს სამ ჯგუფად:

1) ნანოკომპოზიტები სვეტოვანი ნანოსტრუქტურით. ისინი შეერთებულნი არიან ნანოსვეტებად და ამასთან მეორე ფაზა (ძირითადი მასალის) არასაკმარისია ყველა მარცვლის დასაფარავად (ნახ. 8.10ა);

2) ნანოკომპოზიტები მკვრივი გლობულარული ნანოსტრუქტურით, რომელიც შედგება ძირითადი მასალის თხელი ფენით დაფარული ნანომარცვლებისაგან.

3) ნანოკომპოზიტები მკვრივი გლობულარული ნანოსტრუქტურით, რომლებიც შედგება სხვადასხვა მასალის ნანომარცვლებისაგან (ორფაზა მასალები) ან სხვადასხვა კრისტალოგრაფიული ორიენტაციის და მესრის სტრუქტურის მქონე ერთი და იმავე მასალის მარცვლებისაგან (ერთფაზა მასალები), ნახ. 8.10გ.

ზემოთ მოყვანილი კლასიფიკაცია დადასტურებულია ექსპერიმენტალურად. სისალის გაზრდა დაკავშირებულია ნანოკომპოზიტების შემადგენელი სტანდარტული ბლოკების ფორმისა და ზომებისაგან. გაზრდილი სისალე შეიძლება გამოიწვიონ დანაფარებმა, რომლებიც შედგებიან ერთი და



ნახ. 8.10. გაზრდილი სისალის მქონე სხვადასხვა ნანოკომპოზიტების სქემატური გამოსახულება: ა – სვეტოვანი, ბ – ძირითადი მასალის ფაზით გარშემორტყმული ნანომარცვლები, გ – ნანომარცვლების ნარევი

იმავე მასალის მარცვლებისაგან, რომელთაც გააჩნიათ სხვადასხვა კრისტალოგრაფიული ორიენტაცია და მესრული



სტრუქტურა. ამით აიხსნება ერთფაზა მასალების მაღალი სისხლე.

#### 8.4. ნანოკრისტალური დანაფარების მექანიკური თვისებები

ცნობილია სამი პარამეტრი, რომლებიც გავლენას ახდენენ ნანოკომპოზიტის სიმტკიცეზე:

1) მიკროძაბვა  $\sigma$ , რომელიც წარმოიქმნება დანაფარში მისი ზრდისას;

2) ნანოკომპოზიტის ნანოსტრუქტურა;

3) ატომებს შორის მოკლე კოვალენტური კავშირები, რომლებიც არსებობენ ისეთ დანაფარებში როგორებიცაა  $Si - C - N$ ,  $Si - C - B - N$ .

სიმტკიცის გაზრდა გამოწვეულია ამ ორი ან სამი პარამეტრის გაერთიანებული მოქმედებით. ეს ფაქტი ძალიან ართულებს სიმტკიცის გაზრდის რეალური მიზეზის დადგენას და შესაბამისად მაქსიმალური სიმტკიცის მისაღწევად საჭირო დაფენის ოპტიმალური რეჟიმის შერჩევას. ამიტომ სიმტკიცის გაზრდის მიზეზის დასადგენად საჭიროა ამ სამი პარამეტრიდან მოვაშოროთ ორი მათგანი და სიმტკიცე  $H$  გამოვიკვლიოთ, როგორც მხოლოდ ერთი პარამეტრის ფუნქცია. ძალიან ძლიერ მკუმშავ მიკროძაბვას  $\sigma$  შეუძლია ფირი მოაშოროს ფუძეშრეს, როდესაც ფირის სისქე  $h$  კრიტიკულზე მაღალია. ამიტომ უკიდურეს შემთხვევაში უნდა ვეცადოთ  $\sigma$ -ს შემცირებას. მაკროძაბვა ასევე შეიძლება გამოვრიცხოთ დანაფარის მიღების პროცესის გულდასმით კონტროლით.

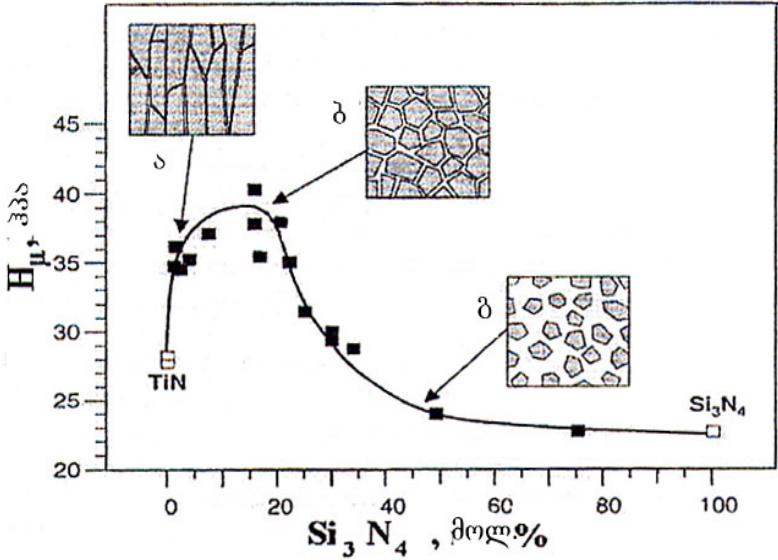
არსებული ექსპერიმენტული მონაცემების ანალიზი საშუალებას იძლევა დავადგინოთ, რომ მტკიცე მასალის დანაფარის სიმტკიცე შეიძლება გავზარდოთ ორი გზით: დანაფარის ( $TiN$ ,  $TiN/CrN$ ,  $TiN/MoN$ ) მიღების პროცესში ენერგიული იონური ბომბარდირებით, რომელიც იწვევს მარცვლის ზომების გამკვრივებას, კრისტალიტების ზომის შემცირებას; მაღალი მკუმშავი ორღერძა ძაბვის მოღებით; განსაზღვრული შემადგენლობის ნანოკომპოზიტის შექმნით, ანუ ისეთი შესაბამისი ნანოსტრუქტურის ფორმირებით, რომელიც ხელს უშლის მიკრონაბზარების და დისლოკაციების წარმომქმნელი მიკროძაბვების ზრდას, გამრავლებას და გავრცელებას.

ნახ. 8.11-ზე მოცემულია  $nc - TiN/\alpha - Si_3N_4$  დანაფარის სიმტკიცის დამოკიდებულება  $Si_3N_4$ -ის შემცველობაზე.

სხვადასხვა შემადგენლობისა და სიმტკიცის მქონე დანაფარების ელექტრონულმა მიკროსკოპიულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ ტიტანის ნიტრიდის დანაფარის სტრუქტურა სილიციუმის გარეშე, წარმოადგენს  $TiN$ -ის ცალკეულ კრისტალებს, რომელთა ზომაც ზრდის სიბრტყის მართობულად შეადგენს რამდენიმე ასეულ ნანომეტრს, ხოლო რამდენიმე ათეულ ნანომეტრს – ზრდის სიბრტყეში (ნახ. 8.11, ჩანართი ა). კონდენსაციის დროს სილიციუმის ნიტრიდის მცირე რაოდენობით შეყვანა იწვევს სისხლის მნიშვნელოვან ზრდას. ამასთან ტიტანის ნიტრიდის მარცვლის ნაწილობრივ დაფარვაც კი სილიციუმის ნიტრიდით ხელს უშლის ტიტანის ნიტრიდის მარცვლების ზრდას და ამრიგად ხელს უწყობს  $TiN$ -ის ახალი ჩანასახების წარმოქმნას და ზრდას.  $Si_3N_4$ -ის 15 – 20 მოლ % შემცველობისას  $TiN$ -ის მარცვლის ზომები არ აღემატება 7 ნმ-ს. ეს ზომა ძალიან მცირეა დისლოკაციების წყროს აქტივიზაციისათვის, რაც, თავის მხრივ, ამცირებს პლასტიკურობას და ზრდის სიმტკიცეს. მექანიკური დატვირთვისას ასეთმა მასალამ შეიძლება რელაქსირება გაუკეთოს მის მოქმედებას მხოლოდ მარცვლების ერთმანეთზე გასრიალების გზით (ანუ  $TiN$ -ის ცალკეული არადეფორმირებული ნანოკრისტალის ერთმანეთის მიმართ მოძრაობით). ეს პროცესი მოითხოვს უფრო მეტ ენერჯიეს, ვიდრე დისლოკაციების მოძრაობა და, შესაბამისად, იზრდება სიმტკიცეც. ტიტანის ნიტრიდის ცალკეულ მარცვლებს შორის საშუალო მანძილის შეფასებამ აჩვენა, რომ მაქსიმალური მექანიკური მახასიათებლების მისაღწევად  $TiN$ -ის ნანოკრისტალები გამოყოფილი უნდა იყვნენ სილიციუმის ნიტრიდის მხოლოდ რამდენიმე ნანოფენით (ნახ. 8.11, ჩანართი ბ). სილიციუმის ნიტრიდის დიდი შემცველობისას მარცვლებს შორის საშუალო მანძილი საკმარისი ხდება იმისათვის, რომ  $Si_3N_4$ -ის ფაზაში გაჩნდეს და შემდეგ განვითარდეს მიკრობზარები.

ამასთან, ამ დროს მასალის სისალე უახლოვდება მასიური  $Si_3N_4$ -ის სიმტკიცეს (ნახ. 8.11, ჩანართი გ).

სიმტკიცის ევოლუცია ნანოკომპოზიტში აჩვენებს, რომ ასეთი მასალების სიმტკიცის ზრდაში მნიშვნელოვანია ორი ფაქტორი: ჯერ ერთი კრისტალიტების ზომა ნაკლები უნდა



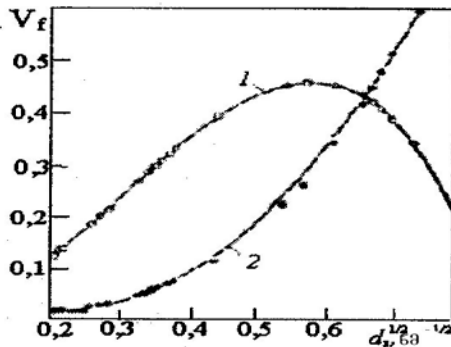
ნახ. 8.11. სილიციუმის ნიტრიდის შემცველობის გააღვანა  $nc - TiN/\alpha - Si_3N_4$  დანაფარის სიმტკიცეზე

იყოს 10 ნმ-ზე დეფორმაციის მიმართულებით, რათა ხელი შეუშალოს დისლოკაციის მოძრაობას; ხოლო, მეორეს მხრივ, საშუალო მანძილი მარცვლებს შორის არ უნდა აღემატებოდეს 0,5 ნმ-ს, რათა არ მოხდეს ნაბზარის ჩასახვა და გაზრდა.

ამ შემთხვევაში დიდ მნიშვნელობას იძენს მასალის მდგომარეობა მარცვალთშორის საზღვრებზე, რომელიც, ელექტრონული მიკროსკოპიის მონაცემებით, ძირითადად შეესაბამება არაწონასწორულ ამორფულის მაგვარ სტრუქტურას. არაწონასწორული საზღვრების ძაბვების შორს მოქმედი ველი ხასიათდება დეფორმაციის ტენზორით, რომლის კომპონენტებიც მარცვლის შიგნით პროპორციულია  $r^{-1/2}$ -ის ( $r$  მანძილია მარცვლის საზღვრამდე). ამის გამო დაძაბულობის ველი იწვევს დრეკადი დეფორმაციების გაჩენას, რომლებიც ამახინჯებენ კრისტალურ მესერს. გარდა ამისა, უღტრამცირე ზომის სამმაგი პირაპირები შეიძლება გახილულ იქნან როგორც დისლოკაციები. თავიანთი ბუნებით ასეთი

კრისტალები პარაკრისტალებია, რომლებიც იმყოფებიან შემთხვევით განლაგებული ატომების გარემოცვაში. ნახ. 6.12-ზე მოყვანილია. მარცხელის საზღვრების მოცულობითი წილის  $V_f$  (1) და სამმაგი პირაპირის (2) მარცვლის ზომისაგან გაანგარიშებული დამოკიდებულება.

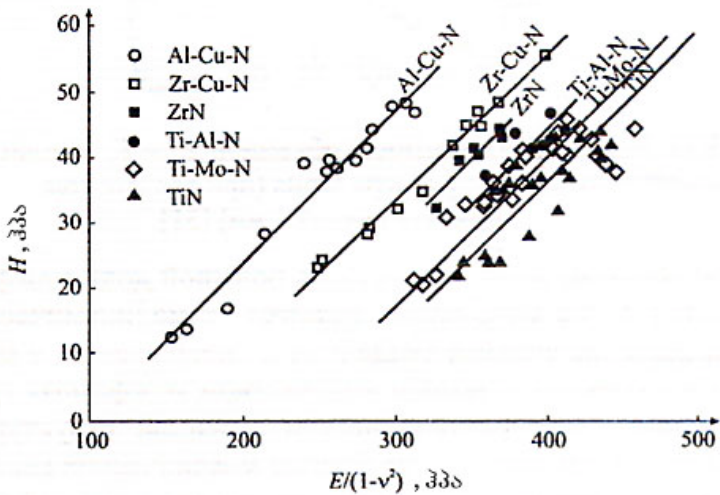
კონსტრუქციული მასალების ძირითადი მახასიათებლებია იუნგის მოდული, დენადობის ზღვარი, სიმტკიცის ზღვარი, დაღლილობის ზღვარი, ცვეთამდებობა, დაშლის სიბლანტე (ძაბვების ინტენსივობის კრიტიკული კოეფიციენტი წაწვეტებული კონცენტრატორებისა და ბზარებისათვის  $K$ ). იუნგის მოდულისაგან განსხვავებით, რომელიც პირველ მიახლოებაში არ არის დამოკიდებული მასალის სტრუქტურაზე, ყველა სხვა მახასიათებელი სტრუქტურულად მგრძობიარეა, ე.ი. შესაძლებელია მათი მართვა რეალური სტრუქტურის მიზანმიმართული ცვლილებით, კერძოდ, სტრუქტურული დეფექტების, მარცვლის ზომების უჯრედების და სხვა სუბსტრუქტურული ერთეულების ნომენკლატურის ცვლილებით.



ნახ. 8.12. მარცვლების საზღვრების მოცულობითი წილის  $V_f$  (1) და სამმაგი პირაპირის (2) მარცვლის ზომისაგან გაანგარიშებული დამოკიდებულება (ანგარიშისას საზღვრების სისქე აღებულია 1 ნმ-ის ტოლად)

ნახ. 8.13-ზე, ილუსტრირების მიზნით, მოყვანილია ნიტრიდების ფუძეზე შექმნილი დანაფარების  $H$  დამოკიდებულებები  $E$ -საგან. ნახაზიდან ჩანს, რომ მრავალკომპონენტიანი ნანოსტრუქტურული დანაფარების სიმტკიცე უფრო მაღალია, ვიდრე ნიტრიდების ფუძეზე შექმნილი ერთკომპონენტიანი დანაფარებისა. მიუხედავად სიმტკიცის გაზომვის შედარებითი სიმარტივისა, საჭიროა ყურადღება მიექცეს გამოყენებული დატვირთვის ინტერვალს, ფირის სისქეს, ზედაპირის ტოპოგრაფიას, ნარჩენ ძაბვებს და სხვა ფაქტორებს, რომლებიც გავლენას ახდენენ სიმტკიცეზე.

უმეტეს შემთხვევაში, ერთის მხრივ, სტრუქტურული ელემენტების და ფენის სისქის შემცირება ნანოზომებამდე აუმჯობესებს დანაფარების მექანიკურ თვისებებს, ხოლო, მეორეს მხრივ, გავლენას ახდენს დანაფარების თერმულ და დროით მდგრადობაზე. ვინაიდან იონური გამოლექვით დანაფარის ფორმირებისას ადგილი აქვს არამარტო მარცვლის



ნახ. 8.13. მაგნეტრონული გაფრქვევით მიღებული ზესალი მასალების  $H$ -ის დამოკიდებულება  $E$ -საგან

ზომების შემცირებას არამედ, დეფექტების სიმკვრივის გაზრდასაც და მკუმშავი ძაბვების ფორმირებას, ამიტომ

შეიმჩნევა სიმტკიცის და, შესაბამისად, სტაბილურობის შემცირება.

ყოველივე ამის გამო ხარისხიანი ნანოსტრუქტურების მისაღებად საჭიროა შემადგენლობის ოპტიმიზაცია: მრავალ-კომპონენტური და ნანოკომპოზიტური დანაფარებისათვის უნდა შეირჩეს მასალის ოპტიმალური თანაფარდობა, მაღლეირებელი ელემენტი და მისი რაოდენობა; მრავალფენიანისათვის – ასევე ფენის მასალები და მათი სისქე.

გამოლექილი იონების ენერჯის რეგულირებით, ფუძემდებლის ტემპერატურის ოპტიმიზაციით, რეაქციის აირის წნევისა და შემადგენლობის შერჩევით სრულიად შესაძლებელია სტაბილური დანაფარების შექმნა.

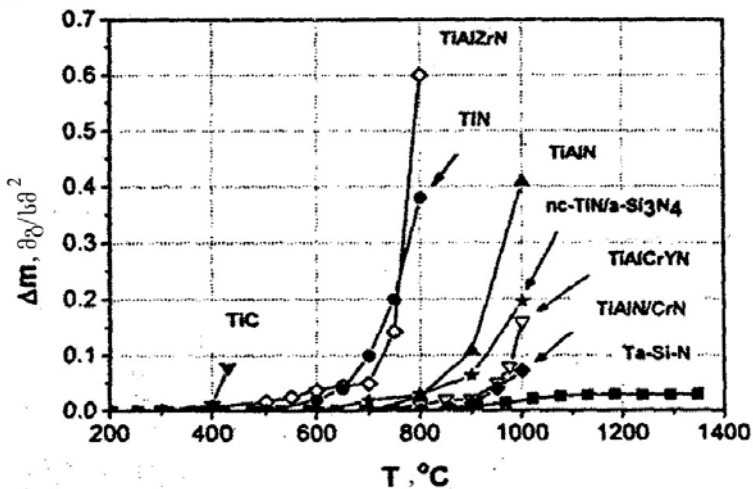
#### 8.5. ტემპერატურის გავლენა ნანოკრისტალური დანაფარების თვისებებზე

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ნანოკრისტალური ფირების ფიზიკო-მექანიკური თვისებები განპირობებულია მათი ნანოსტრუქტურით. ნანოსტრუქტურა კი მეტასტაბილური ფაზაა, ამიტომ თუ ტემპერატურა, რომელზედაც ფორმირდება ფირი, ტოლია ან მეტი კრისტალიზაციის ტემპერატურაზე  $T_{gr}$ , მასალა იწყებს კრისტალიზაციას. ეს კი არღვევს მის ნანოსტრუქტურას და იწყებს ახალი კრისტალური ფაზების წარმოქმნას, რის გამოც აღნიშნულ ტემპერატურებზე ნანოკომპოზიტური ფირები კარგავენ თავიანთ უნიკალურ თვისებებს. კრისტალიზაციის ტემპერატურა  $T_{gr}$  (როდესაც ნანოკომპოზიტური ფირის ნანოსტრუქტურა ირღვევა და წარმოიქმნება ახალი კრისტალური ფაზები) განსაზღვრავს ნანოკომპოზიტური მასალის თერმულ მდგრადობას. კრისტალიზაციის  $T_{gr}$  ტემპერატურა თანამედროვე ნანოკომპოზიტური ფირებისათვის  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე ნაკლებია. მაგრამ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  დაბალი ტემპერატურაა, როგორც ექსპლოატაციის ტემპერატურა, ამიტომ მკვლევარების ყურადღება მიქცეულია ახალი ნანოკომპოზიტური მასალების შექმნისაკენ, რომლებიც თერმულად მდგრადი იქნებიან და არ დაიჟანგებიან  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე მაღალ ტემპერატურებზე.

დანაფარის დაჟანგვა განისაზღვრება, როგორც მისი მასის  $\Delta m$  ცვლილების დასაწყისი თერმული დაჟანგვის შემდეგ. როცა ოქსიდები მყარი ნაწილაკებია, შეიმჩნევა მასის ზრდა ( $\Delta m > 0$ ),

ხოლო როცა ფორმირდება აქროლადი ჟანგეულები ადგილი აქვს მასის დანაკარგს ( $\Delta m < 0$ ). ნახ. 8.14-ზე ნახვენებია მასის ნახრდი, როგორც გამოწვის  $T$  ტემპერატურის ფუნქცია.

ტემპერატურა, რომელიც შეესაბამება  $\Delta m$ -ის მკვეთრ ზრდას განისაზღვრება როგორც  $T_{მავს}$ , როგორც ტემპერატურა რომელზედაც დაჟანგვას ადგილი არა აქვს. დაჟანგვისადმი მდგრადობა მით უფრო მაღალია რაც მაღალია  $T_{მავს}$ . ნახ. 8.14-ზე მოყვანილია კრისტალური და ნანოკრისტალური ფირები, რომლებიც ხასიათდებიან  $\Delta m$ -ის მკვეთრი ზრდით. ყველა ამ ფირისათვის დაჟანგვისადმი მდგრადობა  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე დაბალია, ვინაიდან ისინი შედგებიან მარცვლებისაგან რომლებსაც ყოველთვის შეუძლიათ იკონტაქტონ ატმოსფეროსთან და ფუქეშრესთან მარცვლის საზღვრების

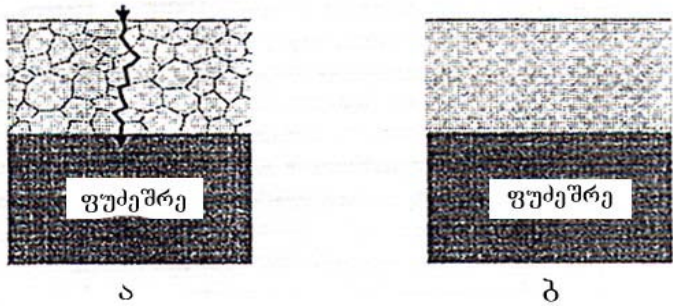


ნახ. 8.14. მყარი დანაფარების მდგრადობა დაჟანგვისადმი

მეშვეობით. ეს მოვლენები მნიშვნელოვნად ამცირებენ დაჟანგვისადმი მდგრადობას ფირის მოცულობაში და მის ბარიერულ შესაძლებლობებს. გარკვეული გაუმჯობესების მიღწევა მაინც შეიძლება თუ გამოვიყენებთ მაინტეგრირებელ მინისმაგვარ ფაზას. არსებობს მყარი დანაფარების დაჟანგვისადმი მდგრადობის გაუმჯობესების ერთი ეფექტური

ხერხი - გზის გადაკეცვა მარცვლების საზღვრების გასწვრივ დანაფარის ზედაპირიდან მთლიანი ფირის გავლით ფუქეშრისაკენ. თუმცა ამის მიღწევა მხოლოდ მაშინ ხერხდება, როდესაც ფირი ამორფულია (ნახ. 8.15).

ყოველივე ამის გამო მაღალ ტემპერატურაზე დაჟანგვისადმი მაღალი მდგრადობის უზრუნველსაყოფად აუცილებელია მიღწეულ იქნას ნანოკომპოზიტის ორივე ფაზის თერმული სტაბილურობა. მაგალითად, სილიციუმის ნიტრიდის გამოყენება კრისტალიზაციისა და მეტალო-ნიტრიდის დაშლის წინააღმდეგ. კონკრეტულ მაგალითად გამოდგება კომპოზიტების ოჯახი,  $\alpha - Si_3N_4/MeN_x \alpha - Si_3N_4$  ფაზის მაღალი შემცველობით ( $\geq 50$  მოც %). მოცემული დანაფარები ამორფულია და გააჩნიათ სისაღე 20 - 40 გპა ფარგლებში, ანუ



ნახ. 8.15. ფუქეშრის გარეშე ატმოსფეროსთან, მყარი ნანოკომპოზიტური ფენის გავლით, კონტაქტის სქემატური გამოსახულება: ა - ფირი, ბ - ამორფული ფენა

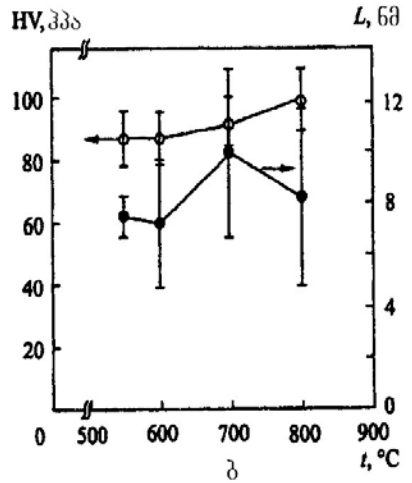
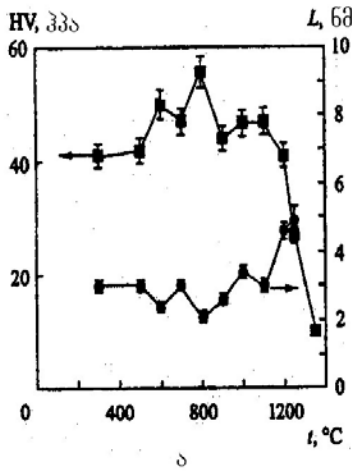
ისინი საკმარისად სალია, რათა გამოყენებულ იქნან როგორც დამცავი დანაფარები მჭრელ ინსტრუმენტებში.

პეტეროფაზურ ნანოკომპოზიტურ დანაფარებს  $nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/\alpha - Si_3N_4$  და  $TiN/\alpha - Si_3N_4/TiS_2$  გააჩნიათ მაღალი თერმული მედეგობა, რაც განპირობებულია იდეალური ერთგვაროვანი სტრუქტურით, რომელიც ფორმირდება სპინიდალური დაშლისა და ამორფული ნიტრიდების კრისტალიზაციისას. ნანოკომპოზიტის კომპონენტები



იდეალურად ერევა ერთმანეთს, ხოლო კრისტალური ფაზების ჩანასხვა ხდება ერთდროულად, მნიშვნელოვანი ზრდის გარეშე. ფაზათაშორის კავშირებიც მაღალია, რაც, როგორც ჩანს, აკავებს შიგა მაღალ დაძაბულობებს.

ნახ. 8.16ა-დან ჩანს, რომ  $(Ti_{1-x}Al_x)N/\alpha - Si_3N_4$  ნანოკომპოზიტის მარცვლის ზომები უცვლელია და დაახლოებით ტოლია 3 ნმ-ის 1000 °C-მდე. ნანოკომპოზიტში  $TiN/\alpha - Si_3N_4/TiS_2$  (ნახ. 8.16ბ) ის უმნიშვნელოდ იზრდება 10.5-დან 12 ნმ-მდე 800 °C ტემპერატურაზე. ამასთან, უნდა აღინიშნოს, რომ ამ სისტემებში შეიმჩნევა სიმტკიცის გარკვეული გაზრდა ტემპერატურის მომატებით. ამასთან, მარცვლის ზომების ზრდა იწვევს თვისებების მკვეთრ გაურესებას.



ნახ. 8.16. ნანოკომპოზიტების დანაფარების სისალის და კრისტალიტების ზომების ცვლილების დამოკიდებულება გამოწვის ტემპერატურისაგან: ა -  $(Ti_{1-x}Al_x)N/\alpha - Si_3N_4$ ,  
ბ -  $TiN/\alpha - Si_3N_4/TiS_2$

## თავი 9

### ნანომასალების გამოყენება ტექნიკაში

#### 9.1. ნანოკრისტალური დანაფარები წარმოებაში

დღეისათვის პრაქტიკულად რეალიზებულია მხოლოდ რამოდენიმე ტიპის ნანომასალა – ნანოსტრუქტურული ნანოკილიტა, მაგნიტორბილი შენადნი “ფაინმენტი”, მრავალფენიანი ნახევარგამტარული ჰეტეროსტრუქტურები, ზესალი ნიტრიდული ფირები და სხვა.

რთული შემაღვდენლობის მრავალფენიანმა ფირებმა კუბური  $BN$ ,  $C_3N_4$ ,  $TiC$ ,  $TiN$ ,  $Ti(Al, N)$ -ის ფუძეზე, რომლებსაც გააჩნიათ ზემაღალი (70 ჰპა-მდე) სისაღე, კარგად გამოიჩინეს თავი სრიალის ხახუნზე მუშაობისას. თვითგამოს დანაფარებად კოსმოსურ ტექნიკაში გამოიყენება ნანოსტრუქტურული დანაფარები  $TiB_2 - MoS_2$  ფუძეზე სისაღით 20 ჰპა და სრიალის ხახუნის კოეფიციენტით 0.05. მანქანათა ნაწილებში მოხახუნე ზედაპირების აღსადგენად ძრავის ზეთს უმატებენ ლითონურ ნანონაწილაკებს.

ნანოსტრუქტურული დანაფარები პერსპექტიული მასალებია სანავიგაციო ხელსაწყოებში, ელექტრომაგნიტური დაცვის ფართოზოლიან სისტემებში, ასევე მაღალტემპერატურული თბური ელემენტების შესაქმნელად და ა.შ.  $Ti - Si - C$  სისტემის ნანოსტრუქტურული დანაფარების, რომლებიც დატანილია კომპრესორების ფრთებზე, მუშაობისუნარიანობის შეფასებამ აჩვენა, რომ ისინი უზრუნველყოფენ უფრო მაღალ თერმომდეგობას, ვიდრე მრავალფენიანი დანაფარები.

#### 9.2. ნანოსტრუქტურების გამოყენება ხელსაყოების ელემენტებად

უახლოეს ათწლეულში მოსალოდნელია წარმოების ახალ მეთოდებზე გადასვლა, განსაკუთრებით გადასვლა მეთოდზე, რომელსაც პირობითად ეწოდება “ქვემოდან ზემოთ” და დაფუძნებულია ატომების ან მოლეკულების წყობაზე. ამჟამად ელექტრონიკა ვითარდება სამი ძირითადი მიმართულებით:

- 1) კონსტრუქციული (მზიდი კონსტრუქციების სიმტკიცის მახასიათებლების გაზრდა და სხვა);
- 2) ფუნქციონალური (ნანოტექნოლოგიის ძალებით უკვე არსებულის ან ახალი ხელსაწყოების გაუმჯობესება);
- 3) კომბინირებული.

უკვე დღეს ნანოდანაფარები და ნანონაწილაკები გამოიყენებიან მასალის სიმტკიცის გასაზრდელად რამდენიმე ათეულჯერ და მეტჯერ; ცნობილია ნანოფოროვანი მასალების მფილტრაჟი, კატალიზური, აბსორბციული თვისებები. ნანონაწილაკებს ( $Co, Ni$ ), ნანოკრისტალურ ლითონურ ნიტრიდულ ფირებს  $ZrN, AlN, Nb/Fe, Nb/Ce$  და ულტრადისპერსულ ფხვნილებს გააჩნიათ უნიკალური მაგნიტური თვისებები. მათულის ფორმის  $Cu - Nb$  ნანოკომპოზიტების,  $TiN, TiB_2$  ტიპის გამტარ ნანოსტრუქტურულ ფირების, პოლიმერებში ლითონების ნაწილაკებისა და ნანომილების გამოყენება საშუალებას იძლევა გაუმჯობესდეს ელექტროგამტარობა და სიმტკიცე. თერმოელექტრული მასალები (ზემესრები კვანტური წერტილების ფუძეზე  $PbSeTe$ , კვანტური მათულები  $SiGe$  და კვანტური კედლები  $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$ ) მაღალი ვარგისობის გამო ითვლებიან პერსპექტიულ მასალებად მზის ენერჯის გარდამქმნელებად და კრიოდანადგარების შესაქმნელად. მაღალი დიელექტრიკული შეღწევადობის მქონე მასალები გამოიყენებიან მრავალფენიანი კონდენსატორების, თერმისტორების, ვარისტორების, მახსოვრობის ელემენტების, მგრძნობიარე გადამწოდების და სხვა ელემენტების შესაქმნელად. ნანოსტრუქტურები მეტალი-დიელექტრიკ-ნახევარგამტარი წარმოადგენენ ინეგრალური მიკროსქემების ბაზურ ელემენტებს. ნანო-ნახევარგამტარებზე გადასვლა იწვევს ლუმინესცენციის სპექტრის გადანაცვლებას მოკლე ტალღების მხარეს, აკრძალული ზონის სიგანის გაზრდას, რაც ზრდის მნიშვნელოვან ტექნიკურ პარამეტრებს. მონოკრისტალური ნაწილაკები პოლიმერულ მატრიცაში შესაძლებელია ეფექტური აღმოჩნდეს შუქდიოდებისა და ოპტიკური გადამრთველების დასამზადებლად.  $AlGaAs/GaAs$ -ის ტიპის კვანტური ორმოებისა და ზემესრების შემცველი ჰეტეროსტრუქტურების გამოყენება ნახევარგამტარულ ლაზერებში შეამცირებს ზღვრულ დენებს და შესაძლებელს გახდის გამოყენებულ იქნას უფრო მოკლე ტალღები, რაც გაზრდის სწავქმედებას და შეამცირებს

ოპტიკურბოჭკოვანი სისტემების ენერგომომარებას. ნანოგამტარები და, განსაკუთრებით, ნანომილები წარმოადგენენ ყველაზე პერსპექტიულ ობიექტებს ემიტერების, ტრანზისტორების და ახალი თაობის გადამრთველების შესაქმნელად. და ბოლოს, ნანომექანიკური სისტემები შექმნიან იმის საშუალებას, რომ ნანო- და მიკრო-სამყაროები შეერთდნენ ერთიან ელექტრონულ მოწყობილობაში. ნანოელექტრომექანიკური სისტემების გამოყენების სფეროებია: სენსორები, ელექტროძრავები, გარდამქმნელები, გადამწოდები, ვენტილები, სარქველები, კონდესატორები, რეზონატორები, გენერატორები და ა.შ. არსებობს ცნობები, რომ ნანოელექტრომექანიკური GaAs სისტემების ფუძეზე (3000 × 250 × 200 ნმ) ერთელექტრონულ ტრანზისტორთან ერთად შექმნილი გადამწოდის გამოყენებით შესაძლებელი გახდა გადაადგილების გაზომვა ნანომეტრის მეათასედის ტოლ დონეზე.

როგორც ცნობილია, ნებისმიერი ინტეგრალური სქემა ფაქტიურად წარმოადგენს მაღალორგანიზებულ კომპოზიტურ სტრუქტურას. ამიტომ ტექნიკური დამუშავების დასაწყისში მიკროელექტრონიკაში საჭირო მასალებს წარმოადგენდნენ მონოკრისტალები. მაგრამ აღმოჩნდა, რომ ხისტ შიგა წესრიგს მნიშვნელოვანი შეზღუდვები შეაქვს ინტეგრალური მიკროსქემების ფორმირების ტექნოლოგიურ პროცესებში. ამაზე ბუნებრივი რეაქცია იყო პლანარულ ტექნოლოგიებზე გადასვლა, ფიროვანი სტრუქტურების ფართო გამოყენება და ა.შ. ანუ ფაქტიურად უარის თქმა მოცულობით (სამგანზომილებიან) სისტემებზე. ამის შედეგად თანამედროვე მყარსხეულოვანი ელექტრონიკის ტექნოლოგიური საფუძველი გახდა პლანარული (2D) ტექნოლოგიები. ამასთან ერთად, ელემენტების სიმკვრივის შემდგომი გადიდებისათვის აუცილებელია გადასვლა ან სამგანზომილებიან (3D) ნანოსისტემებზე ან მოლეკულურ ელექტრონიკაზე.

თვითორგანიზების პრინციპზე დაფუძნებული ნანო-ხელსაწყოების ფორმირების ფიზიკო-ქიმიური მეთოდები, საშუალებას იძლევიან 3D სისტემებში მიღწეულ იქნას  $1 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{14}$  სმ<sup>-3</sup> ტოლი ელემენტების მოცულობითი სიმკვრივე (ელემენტების განივი ზომებისას რამდენიმე ათეულიდან ასეულ ნმ-მდე). ასეთი კომპოზიტები, სხვა დანარჩენთან ერთად, მუშაობენ დენის სიმკვრივეებზე,

რომელთა სიდიდეც 3 – 4 რიგით დაბალია, ვიდრე პლანარულ სისტემებში. მართალია, ლითოგრაფიის სხვადასხვა ხერხების გამოყენებით შესაძლებელი გახდა მნიშვნელოვანი წარმატების მიღწევა ნახევარგამტარული ელემენტების ზომების შემცირების საკითხში, მაგრამ პლანარული ტექნოლოგია საკმაოდ მიუახლოვდა თავის ფიზიკურ საზღვრებს და, შესაბამისად, აუცილებელი ხდება სამგანზომილებიან ნანოსისტემებზე გადასვლა (ნანოელექტრონიკა).

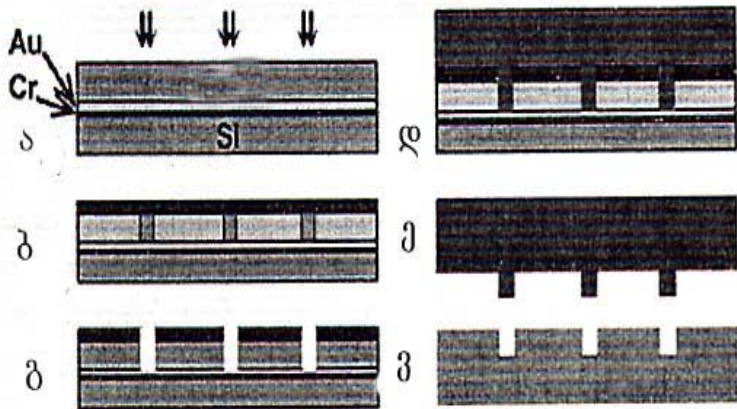
უკვე ახლა, შეიძლება გაკეთდეს პროგნოზი, რომ ნანოსტრუქტურული მასალების გამოყენება ტექნიკის ისეთ დარგებში, როგორცაა ოპტოელექტრონიკა, სინათლის ნაკადების გადაცემა და მართვა, კერძოდ, კავშირგაბმულობის ოპტიკურ-ბოჭკოვანი სისტემები, შესაძლებელს გახდის შეიქმნას ახალი თაობის ელემენტური ბაზა. ესაა ინფორმაციის გადაცემის სისტემები, დაბალზღვრული ლაზერები და გამამლიერებლები, ინტეგრალური ოპტიკა, და, რაც მთავარია, ოპტიკური კომპიუტერები, აგრეთვე, ინფორმაციის ჩაწერის, დამუშავებისა და ასახვის ოპტიკური მეთოდები.

### 9.3. დამუხტული ნაწილაკების ფოკუსირებული კონებით შექმნილი მიკრო- და ნანოსტრუქტურების გამოყენება

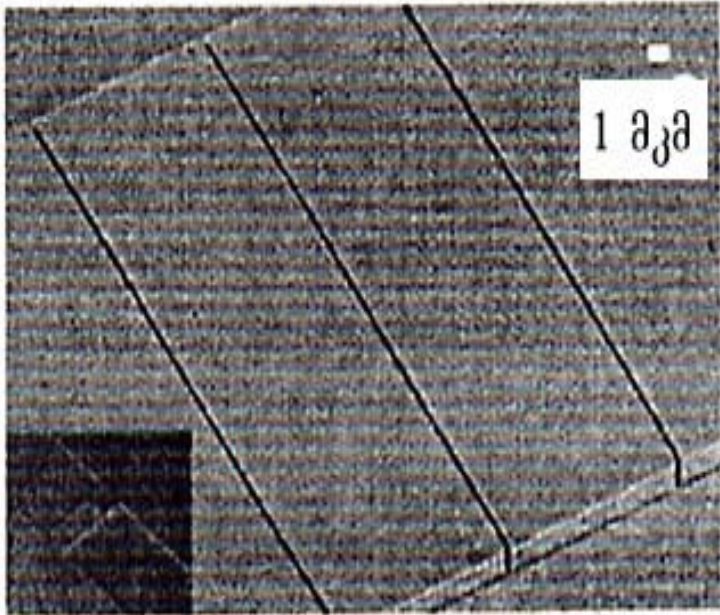
ნანოდაშტამპვა. დიდ ფართობზე მაღალი სიმკვრივით განთავსებული მცირე ზომის სტრუქტურების წარმოების ყველაზე გავრცელებული პროცესებია სინათლის პროექციული, რენტგენული ან იონური ლითოგრაფია. მაგრამ მზარდი ტექნიკური სიძნელები და 100 ნმ-ზე ნაკლები მახასიათებელი ზომის მქონე სტრუქტურების წარმოების ღირებულების ზრდა აუცილებელს ხდის ალტერნატიული გზების ძიებას. აქედან გამომდინარე, როგორც ეს სამეცნიერო ტექნიკური ლიტერატურიდან ჩანს, ლითოგრაფიული მეთოდები, ფოკუსირებული დამუხტული ნაწილაკების გამოყენებასა და ნანოდაშტამპვასთან ერთად კომბინაციაში ბევრ შემთხვევაში შეიძლება წარმატებული იყოს.

ნახ. 9.1-ზე მოყვანილია 3D Ni-ის შტამპების წარმოების პროცესის თანმიმდევრობა PWB ტექნოლოგიის და ნიკელის გაღვანური დანაფარის გამოყენებით. აქ Si(100)-ის ფუძემდებ ადგეზიის და ელექტროგამტარობის გაზრდის მიზნით ჯერ

ივარება Cr-ის (20 ნმ) და Au-ის (200 ნმ) ფენით, ხოლო შემდეგ ცენტრიფუგით ხდება რეზისტული მასალის PMMA დატანა, რომელიც შემდეგ დასხივდება 2 მკვ ენერჯის პროტონების ფოკუსირებული კონით (ნახ. 9.1ა). შემდეგ ზედა ზედაპირზე დაიტანება მეორე მეტალიზირებული ფენა, რომელიც თამაშობს ძირითადი შტამპის როლს და უზრუნველყოფს გამტარობას, რომელიც აუცილებელია გალვანური დაფარვისას (ნახ. 9.2ბ). გამამჟღავნებელით დამუშავების შემდეგ წარმოიქმნება სამგანზომილებიანი სტრუქტურა (ნახ. 9.1გ), შემდეგ გალვანური მეთოდით დაიტანება ნიკელის ფენა (ნახ. 9.1გ). ბოლოს ხდება შტამპის შაბლონისაგან მოცილება (ნახ. 9.1დ) და ნანოდაშტამპვა (ნახ. 9.1ე). ნახ. 9.2-ზე ნაჩვენებია ნიკელის შტამპის ანაბეჭდი 8 მკმ სისქის ფენაზე, რომელიც დატანილია ცენტრიფუგით სილიციუმის ფუძეშრეზე. კარგად ჩანს 100 ნმ სივანის და 2 მკმ სიღრმის არხები გლუვი ვერტიკალური კედლებით. ასეთი შტამპები შეიძლება გამოყენებული იყოს დაახლოებით 15-ჯერ პროდუქციის ხარისხის შესამჩნევი გაუარესების გარეშე.



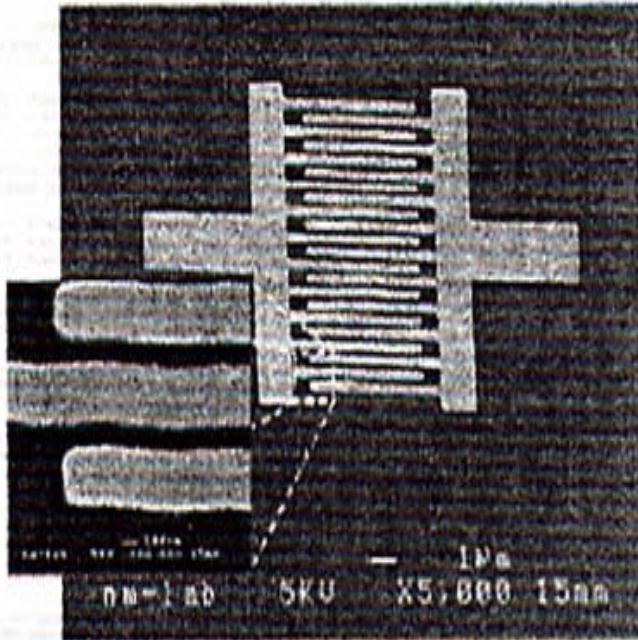
ნახ. 9.1. PWB ტექნოლოგიით შტამპის დამზადების პროცესის სქემატური წარმოდგენა



ნახ.9.2. 8 მკმ სისქის რეზისტული PMMA მასალაში ნიკელის შტამპის ანაბეჭდი. მარცხნივ ანაბეჭდი ნაკლები გამადიდებლობითაა ნაჩვენები

გამოყენება ბიომედიცინაში. PWB ტექნოლოგიით შექმნილი ვიწრო არხები, რომელთა სიგანეც რამდენიმე ნანომეტრის ტოლია, ხოლო სიმაღლე რამდენჯერმე მეტი შეიძლება იყოს სიგანეზე, შესაძლებლობას იძლევა გამოკვლეულ იქნას ბიომოლეკულები. ნახ. 9.3-ზე ნაჩვენებია ბიოსენსორული სტრუქტურის პროტოტიპი, რომელიც წარმოადგენს სავარცხლის ფორმის ერთმანეთთან შემხვედრ ელექტროდებს, რომელთა შორისაც ღრეწო შეადგენს ~ 85 ნმ-ს.

ბიომულეკულების გამოკვლევა ტარდება ელექტროდებს შორის სრული ელექტრული წინაღობის გაზომვით.

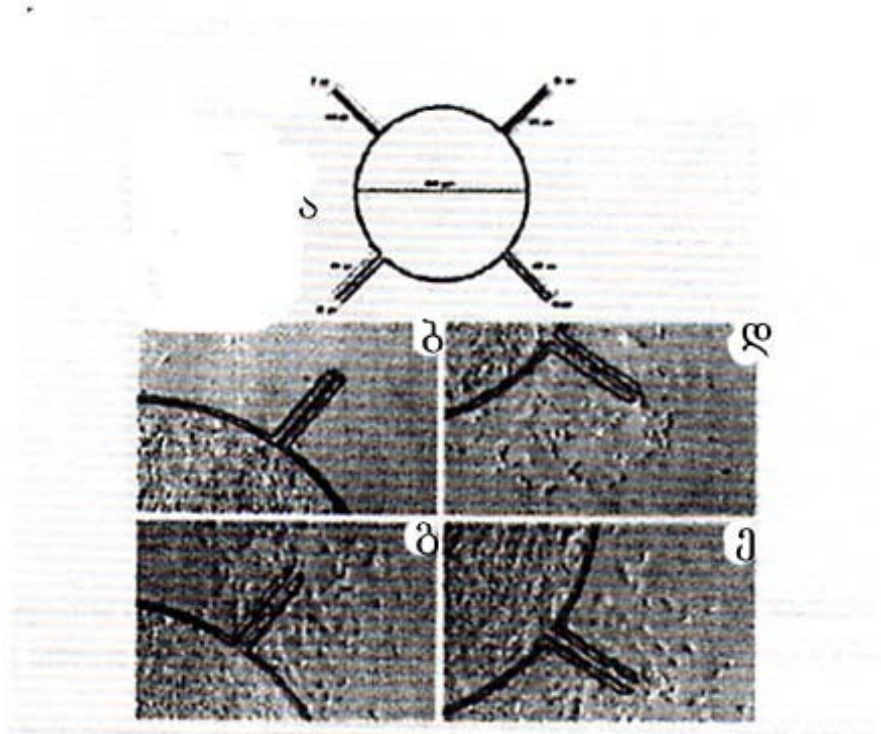


ნახ. 9.3. SEM ტექნოლოგიით მიღებული ნანობიოსენსორული სტრუქტურის გამოსახულება

ბიომულეკულის ყოველ სახეობას შეესაბამება გარკვეული ელექტროგამტარობა, რაც საშუალებას იძლევა ასეთი სენსორი გამოყენებული იყოს მრავალი ბიომულეკულის შესასწავლად, მაგალითად, ტოქსინების, დნმ-ის დიდი მოლეკულების და კორმონების, ფორმალდეჰიდის, ან უფრო სპეციფიკური მოლეკულებისა – შიდსის ანტისხეულების.



ნახ. 9.4-ზე მოყვანილია ფიბროპლასტის უჯრედების ქცევის გამოსაკვლევად საჭირო ქსოვილური ბოჭკოების შესაქმნელად 3D მიკროარხების გამოყენების სხვა მაგალითი.



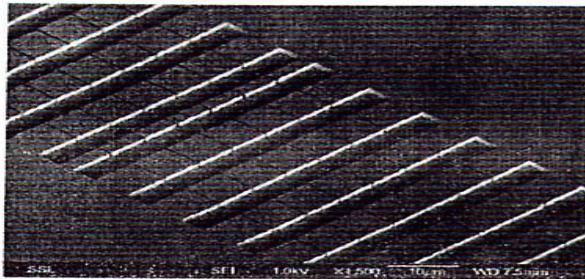
ნახ. 9.4. ა - ფიბროპლასტის სურათი, რომელიც 7 დღის განმავლობაში მიგრირებს წვრილ არხებში და გააღწევს მათი გავლით ინკუბაციური უბნების გარეთ. არხის სიგანე: ბ - 5, გ - 20, დ - 25, ე - 30 მკმ

აქ ნახვენებია 5, 20, 25 და 25 მკმ სიგანის ოთხი არხი, რომლებიც გარეშე არეს აერთებენ ჩაკეტილ ინკუბაციურ არესთან. ნახაზიდან ჩანს, რომ უჯრედები ვერ გააღწევენ

ნაკეტილი არის გარეთ 5 მკმ სისქის არხის გავლით, მაშინ როდესაც სხვა არხებში ისინი სრულიად თავისუფლად გადაადგილდებიან.

მიკროჭავლური სისტემები. სხვა, PBW ტექნოლოგიით PMMA ტიპის პოლიმერულ მასალებში შექმნილი მიკრო- და ნანოარხების გამოყენების შესაძლო გზებია მიკროჭავლური სისტემები. ასეთი სისტემები წარმოადგენენ ცოცხალი ორგანიზმების ქსოვილებში თხევადი ნაკადების მოძრაობის მოდელებს. უკანასკნელი ათი წლის განმავლობაში განსაკუთრებით გაიზარდა მიკროჭავლური სისტემების მასიური წარმოების მოთხოვნა, როგორც ქიმიისა და ბიოლოგიის ფუნდამენტური კვლევების, ასევე სამედიცინო მიზნებისათვის. მაგრამ მიკროჭავლური სისტემები შესწავლის სტადიაშია, ვინაიდან არხის სიგანე შეიძლება მოლეკულის ზომის ტოლი იყოს და ამიტომ საჭიროა მათი ქცევის შესწავლა ერთმოლეკულურ მასშტაბში. ნანოარხის კედელზე ზედაპირული მუხტის განაწილება, რაც გამოწვეულია მაგალითად  $OH^-$  ჯგუფის იონიზაციით, აგრეთვე, ქიმიური მიზიდვის ძალებით (ვან-დერ-ვაალსის ძალები), მნიშვნელოვნად ცვლიან ნანოჭავლურ სისტემებში სითხეების მოძრაობის კინეტიკას. ნანოარხში გამავალი სითხის მიერ მისი მოძრაობისადმი წინააღმდეგობის ძალების დაძლევის ერთ-ერთი ხერხია, ელექტროკინეტიკური გადატუმბვა.

ნახ. 9.5-ზე ნაჩვენებია 100 ნმ სიგანის არხებით შევრთებული რეზერვუარების სერია.

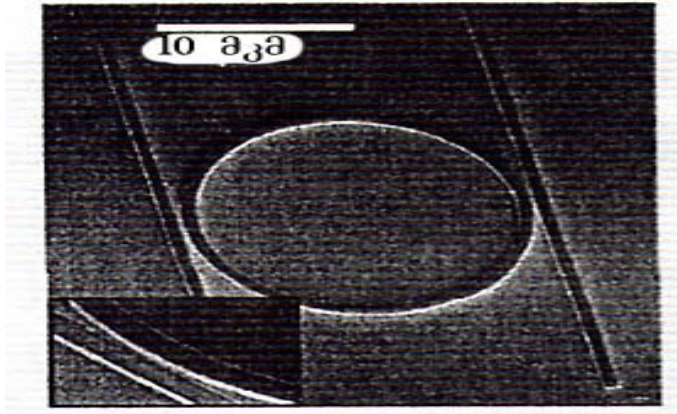


ნახ. 9.5. SEM-ით მიღებული, 100 ნმ სიგანის არხებით შევრთებული რეზერვუარების სურათი

როცა ელექტრული ველი მოდებულია არხების გასწვრივ, ისეთი მოდეკულები, როგორცაა დნმ, მიემართებიან ნანოარხების გასწვრივ სიჩქარით, რომელიც დამოკიდებულია დნმ ზომებსა და კონფიგურაციაზე. ასეთი ნანოარხული სისტემა წარმოადგენს თავისებურ ნანოჩიპს. ნანოარხების დამზადებისას არანაკლებ მნიშვნელოვანია მათი არხების კედლების სიგლუვე. ამჟამად მიღწეულია 3 ნმ-ზე ნაკლები ხორკლიანობა.

მიკროფოტონიკა. PBW ტექნოლოგიით შექმნილი მიკრო- და ნანოსტრუქტურების გამოყენების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი დარგებია მიკროოპტიკა და მიკროფოტონიკა. სინათლის სიგნალის დამუშავება შეიძლება განხორციელდეს ჩიპში ინტეგრირებული ოპტიკური ელემენტებით, ისეთებით როგორებიცაა გამომსხივებლები, ტალღგამტარები, დეტექტორები, მოდულატორები და მიკროლინზები, რომელთა გამოყენებამაც უნდა უზრუნველყოს ინფორმაციის სწრაფი დამუშავება.

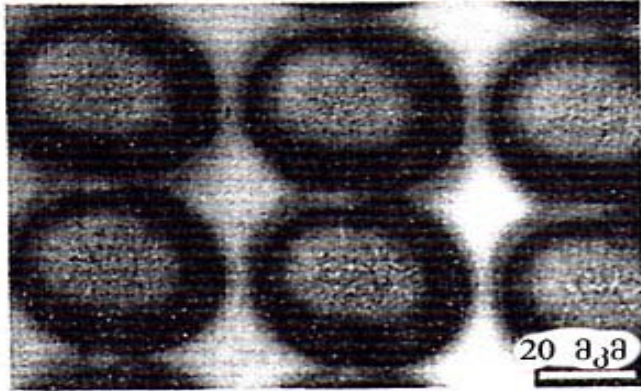
არსებობს ორი გზა, რომლის მიხედვითაც PBW ტექნოლოგია შეიძლება გამოყენებულ იქნას მიკროოპტიკასა და მიკროფოტონიკაში. პირველი მოიცავს უშუალოდ პოლიმერებისაგან მიკროზომების სტრუქტურების ფორმირებას, რომლებიც ცენტრიფუგით დაიტანება შესაბამის ფუქემრეზე. მაგალითად, მინაზე ან თერმულად დაჯანგული სილიციუმის ფირფიტაზე. ამასთან ფუქემრეს და დატანილ მასალას უნდა გააჩნდეს უფრო დაბალი გარდატეხის მაჩვენებელი, ვიდრე ოპტიკური ბოჭკოს გულს. რეზისტორული მასალა SU – 8 წარმოადგენს ყველაზე მისაღებ მასალას ტალღგამტარების დასამზადებლად, ვინაიდან მას გააჩნია ყველაზე მაღალი გამჭვირვალობა, დაბალი დანაკარგები და გლუვი კედლები (ნახ. 9.6). ამასთან, გარდატეხის მაჩვენებელი ცოტათი მაღალია, ვიდრე მინის ან სილიციუმის თერმული ოქსიდისაგან დამზადებული ფუქემრის მასალის გარდატეხის მაჩვენებელი. მიკროლინზური მასივები შეიძლება დამზადებული იყოს რეზისტორული მასალის სტრუქტურების გამოყენებით, რომლებიც ცენტრიფუგით დატანილია ისეთ მინაზე, რომელიც გამოიყენება სინათლის მიკროსკოპიაში. ამის შემდეგ ხდება საჭირო დიამეტრის მიკროლინზების შექმნა. გამჟღავნების შემდეგ მთელს სტრუქტურას ახურებენ ტემპერატურამდე,



ნახ. 9.6. სილიციუმის ფუქემრეზე რეზისტული SU – 8 მასალის ფენაში შექმნილი წრიული რეზონატორის ფოტოსურათი. გამოსახულებაზე მარჯვნივ გამოსახულია უბანი მახასიათებელი თავისებურებებით ზომით 200 ნმ

რომელიც ნაკლებია მინის ფაზური გადასვლის ტემპერატურაზე. ამ დროს პოლიმერი მოშორდება ფუქემრეს. ზედაპირული დაჭიმულობის ძალების გავლენით ფორმირდება ნახევარსფეროს ფორმის ლინზები (ნახ. 9.7). ფოკუსის სიდიდე განისაზღვრება ლინზის დიამეტრისა და რეზისტული მასალის სისქის კომბინაციით.

პოლიმერის ან კვარცის მინის მასიურ მოცულობაში ტალღამტარების ფორმირების მეორე მეთოდი PBW ტექნოლოგიის მეთოდის გამოყენებით მოიცავს იონურ-კონურ მოდიფიკაციას, გამჟღავნების ნაბიჯის გარეშე. ეს მიიღწევა იმ პროცესების გამოყენებით, რომლებსაც ადგილი აქვს ტალღამტარის ფარული არხის შექმნისას იონის მოძრაობის დროს. იონებს გააჩნიათ უნიკალური თვისება, რაც მდგომარეობს იმაში, რომ ენერგია რომელსაც ისინი ფუქემრეს გასცემენ სწრაფად იზრდება. ამიტომ იონის გზის ბოლოს აღბათობა იმისა, რომ იგი შექმნის ვაკანსიას, ასევე სწრაფად იზრდება. ამ მოვლენის ჯამური ეფექტია, დაზიანების ფარული



ნახ. 9.7. 15 მკმ სისქის რეზისტული მასალისაგან დამზადებული მიკროლინზური მასივის ოპტიკური გამოსახულება

უბნის წარმოქმნა, რომელიც საბოლოოდ იწვევს მასალის სიმკვრივის გაზრდას და ამის შედეგად გარდატეხის მანქანების ლოკალურ გადაიდებას. შემდგომში ეს დაზიანება თამაშობს ტალღამტარის ბირთვის როლს.

ზემოთ განხილული PBW ტექნოლოგიის სამი სახესხვაობიდან, რომლებიც გულისხმობენ ფოკუსირებული დამუხტული ნაწილაკების გამოყენებას, ყველაზე დიდი პოტენციური უპირატესობის მქონეა მსუბუქი იონების გამოყენება. მაგრამ ამჟამად საშუალო ენერჯის მსუბუქი იონების მაფოკუსირებელი მოწყობილობის – მიკროზონდის გარჩევისუნარიანობა მნიშვნელოვნად (ორი რიგით) ჩამორჩება დანარჩენ ორ სახესხვაობას. მეორეს მხრივ, არ არსებობს არავითარი ფიზიკური ხასიათის პრინციპული წინააღმდეგობა, რომ არ შეიძლებოდეს ბირთვული მიკროზონდის მასხასიათებლების გაუმჯობესება.

#### 9.4. ნახშირბადის ნანომილების გამოყენების პოტენციური შესაძლებლობები

ნახშირბადის ნანომილების (ნნმ) აღმოჩენის შემდეგ დიდი ყურადღება ექცევა მათ გამოყენებას სხვადასხვა მოწყობილობებში. განსაკუთრებით დიდი წარმატებებია

მოსალოდნელი მათ რეალიზაციაში ელექტრონული ემისიისათვის, ვინაიდან ისინი ხასიათდებიან ექსტრემალური ფიზიკური სიმტკიცით, ქიმიური სტაბილურობით, მაღალი ელექტროგამტარობით. ამჟამად ელექტრონიკის ყველაზე პერსპექტიულ მიმართულებად ითვლება დაბალვოლტიანი ველის ემისიის დისპლეის შექმნა ნნმ-ების ფუძეზე.

ჩვეულებრივ ემიტერებთან შედარებით, ნნმ-ებს გააჩნიათ უფრო დაბალი ზღვრული ელექტრული ველები, რაც კარგად ჩანს ცხრილიდან 9.1. ნნმ-ების დენის სიმკვრივეები გაცილებით მაღალია სხვა ჩვეულებრივი ემიტერების დენის სიმკვრივეებზე, რომლებიც ხასიათდებიან მწუობრიდან გამოსვლის ტენდენციით 30 მა/სმ<sup>2</sup>-ზე დაბალი სიმკვრივეებისათვის. ნნმ-ების ემიტერების გამოყენება განსაკუთრებით მიმზიდველია ვაკუუმური მიკროელექტრონიკისათვის და მიკროტალღოვანი გამამლიერებლებისათვის (დენის სიმკვრივე > 500 მა/სმ<sup>2</sup>).

ცხრილი 9.1. სხვადასხვა მასალის ზღვრული ელექტრული ველის სიდიდე ემისიის დენის 10 მა/სმ<sup>2</sup> სიმკვრივისას

მასალები	ზღვრული ელექტრული ველი (ვ/მკმ)
მოლიბდენის წვეტი	50 – 100
სილიციუმის წვეტი	50 – 100
p – ტიპის გამტარობის ალმასი	130
ამორფული ალმასი	20 – 40
დაფენილი ალმასი	20 – 30
გრაფიტის ფხვნილი (1 მმ-ზე ნაკლები ზომის)	17
ნანოსტრუქტურირებული ალმასი	3 – 5 (არასტაბილურია >30 მა/სმ <sup>2</sup> -ზე)
ნახშირბადის ნანომილი	1 – 3 (სტაბილურია 1 ა/სმ <sup>2</sup> -ზე)

სულ ბოლო გამოკვლევებმა აჩვენეს, რომ ნნმ-ები შეიძლება გამოყენებული იყოს, როგორც პერსპექტიული ქიმიური ან ბიოლოგიური გადამწოდები. ერთფენიანი ნნმ-ების ელექტროწინააღობა, როგორც გამოირკვა, მნიშვნელოვნად არის

დამოკიდებული გარემომცველ აირად გარემოზე, რომელიც შეიცავს  $NO_2$ ,  $NH_3$  და  $O_2$  ან ბიომოლეკულებს. შემწნეულ იქნა, რომ ნნმ-ების ფუძეზე შექმნილი სენსორების რეაქციის დრო უარეს შემთხვევაში ერთი რიგით მაღალია, ვიდრე ლითონის ოქსიდებზე და პოლიმერებზე შექმნილი სენსორების. ყველაზე ხშირად ქიმიურ სენსორებს ქმნიან ველის ტრანზისტორის ფუძეზე, რომელშიც ნნმ თამაშობს ხელსაწყოს არხის როლს.

ნნმ, “ნანოარხების სახით”, შეიძლება გამოყენებული იყოს აირების და სითხეების პრეციზიული მიწოდებისათვის. ნანომიღებში ტრანსპორტირების სინქარეები ერთი რიგით მაღალია, ვიდრე ცეოლიტებსა და სხვა ხელმისაწვდომ მიკროფოროვან მასალებში. ეს ფენომენალური შედეგი დაკავშირებულია ნნმ-ების შიგა კედლების სივსვესთან.

უნდა აღინიშნოს, რომ ნნმ-ები შეიძლება გამოყენებული იყოს, როგორც გამაძლიერებელი კომპონენტი, მრავალფენიან კომპოზიტურ მასალებში, ვინაიდან მათ გააჩნიათ მაღალი სიმტკიცე, დაბალი წონა და მაღალი თერმული მდგრადობა (მაგალითად, კოსმოსური ხომალდის კვანძებში, თვითმფრინავის ნაწილებში და ა.შ.). დადგენილია, რომ ნნმ-ების მცირე რაოდენობით შეყვანაც კი მნიშვნელოვნად ზრდის მატრიცული პოლიმერის სითბოგამტარობას.

ვინაიდან ნნმ-ებს გააჩნიათ შედარებით სწორი და წვრილი არხები, აღმოჩენისთანავე დაიწყო მათი სხვადასხვა მასალით შევსების შესაძლებლობის შესწავლა ერთგანზომილებიანი ნანომავთულების მიღების მიზნით. ნანომიღები გამოყენებული იყო როგორც შაბლონები სხვადასხვა შემადგენლობისა და სტრუქტურის ნანომავთულების მისაღებად, ლითონური და კერამიკული მასალების ჩათვლით. ახლახან გამოვლენილ იქნა ლითონით შევსებული ნანომიღების ნანოთერმომეტრად გამოყენების შესაძლებლობა. არსებობს გარკვეული წინამძღვრები იმისა, რომ გამოყენებულ იქნას ერთფენიანი ნანომიღების შიგა ცარიელი სივრცე ფიზიკაში, ქიმიაში, ელექტრონიკისა და ბიოლოგიაში. ექსპერიმენტებმა აჩვენა, რომ მრავალფენიან ნახშირბადის ნანომიღებში ელექტრონების გავლის თავისებურებების გამო შეიძლება ნნმ-ები გამოყენებულ იქნას ნანოზომის ელექტრონული ლაქის შესაქმნელად ელექტრონების ფოკუსირების გზით.

ამჟამად რეალიზებულია მრავალი მოწყობილობა ერთფენიანი ნნმ-ების ფუძეზე, მათ შორის, ველის ტრანზისტორის მრავალი სახეობა, ოთახის ტემპერატურაზე

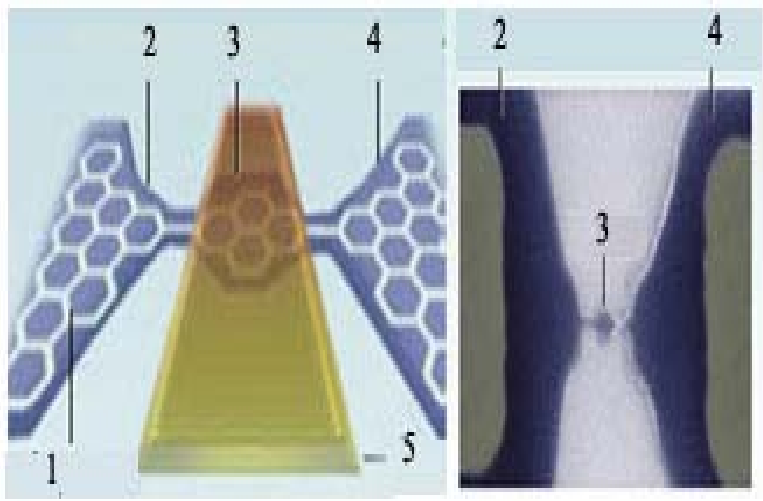
მომუშავე ერთელექტრონიანი ტრანზისტორები, ლოგიკური სქემები, ინვერტორები და ელექტრომექანიკური გადამრთველები. სულ ახლახან გამოჩნდა მონაცემები, რომ შექმნილია ფლემ-მახსოვრობა ერთფენიან ნნმ-ების ფუძეზე 400 გბიტ/სმ<sup>2</sup>-ზე მეტი მახსოვრობით.

## 9.5. გრაფენის გამოყენების შესაძლებლობები

გრაფენის პოპულარობა მკვლევარებსა და ინჟინრებს შორის დღითიდღე იზრდება, ვინაიდან მას გააჩნია არაჩვეულებრივი ოპტიკური, ელექტრული, მექანიკური და თერმული თვისებები. მრავალი ექსპერტის აზრით, უახლოეს მომავალში შესაძლებელი გახდება სილიციუმის ტრანზისტორის შეცვლა უფრო ეკონომიური და სწრაფმოქმედი გრაფენულით. ნახ. 9.8-ზე ნაჩვენებია ერთელექტრონიანი ტრანზისტორის რეალიზაციის შესაძლო სქემა გრაფენის ბაზაზე. მარცხნივ მოყვანილია ტრანზისტორის სქემა, რომელიც შედგება გრაფენის წყაროსა და ჩასადინარისაგან რომლებიც შეერთებულია კუნძულით გამტარი მასალისგან ან კვანტური წერტილისგან, რომლის სიგანეც მხოლოდ 100 ნმ-ია. მარჯვნივ ნაჩვენებია ტესტური ტრანზისტორი, რომლის გამოსახულებაც გადიდებულია 40000-ჯერ. ტრანზისტორის კუნძული იმდენად მცირეა, რომ მასზე ეტევა მხოლოდ ერთი ელექტრონი დროის მოცემულ მომენტში. თუ კუნძულს მიუახლოვდებიან ახალი ელექტრონები, ისინი უკუგდებულ იქნებიან ელექტროსტატიკური ძალებით. წყაროდან ნებისმიერი ელექტრონი კვანტურ-მექანიკურად ტუნელირებს (არსებობს ნულისაგან განსხვავებული ალბათობა იმისა, რომ ელექტრონი გადალახავს ენერგეტიკულ ბარიერს) კუნძულისაკენ, რის შემდეგაც იგი “გაქრება” – გაედინება ჩასადინარისკენ. მესამე ელექტროდზე – ჩამკეტზე მოდებული ძაბვა (სქემაზე ნაჩვენები არაა) მართავს ელექტრონის შესვლას და გამოსვლას კუნძულზე და, ამრიგად, არეგისტრირებს ნებისმიერ 0-ს (კუნძულზე ელექტრონი არაა) ან 1-ს (ელექტრონი კუნძულზეა).

საინტერესოა კორნელის უნივერსიტეტის თანამშრომელთა მიღწევა. მათ შექმნეს გრაფენის ფურცლისაგან მემბრანა, რომლის კედლის სისქეც მხოლოდ ერთი ნანშირბადის ატომის ტოლია და ის დაბერეს ისე, როგორც იბერება რეზინის ბურთი.



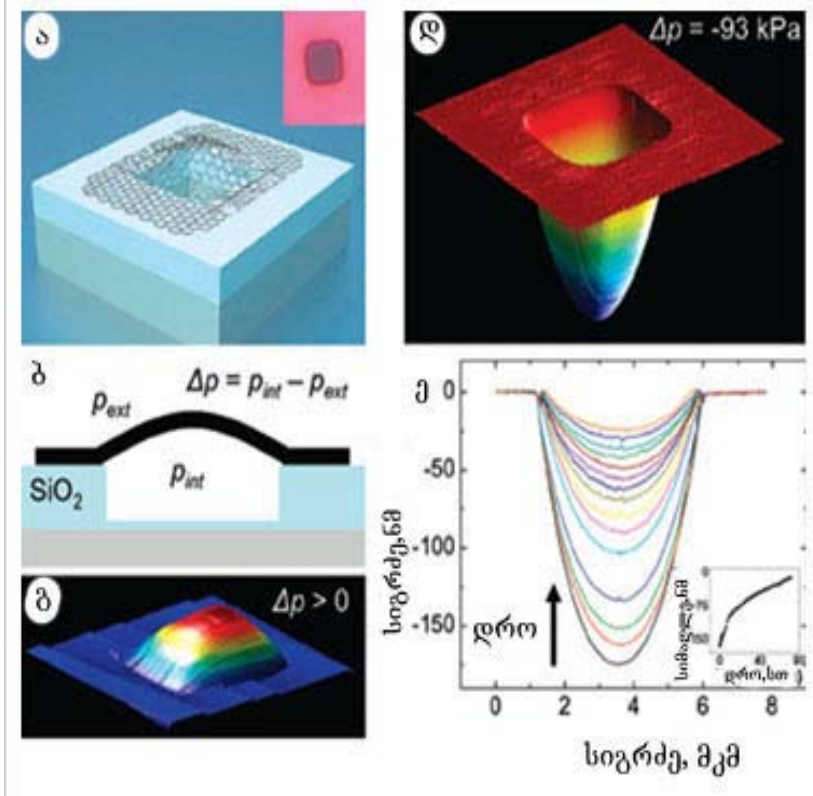


ნახ. 9.8. გრაფენული ტრანზისტორის შესაძლო სქემა: 1 – გრაფენი, 2 – წყარო, 3 – კუნძული, 4 – ჩასადინარი, 5 – კარი

ასეთმა მემბრანამ გაუძლო რამდენიმე ატმოსფეროს წნევას. ექსპერიმენტი მდგომარეობდა შემდეგში: ოქსიდირებული სილიციუმის ფუძეშერეზე, რომელზეც წინასწარ ამოჭმული იყო უჯრედები, მოათავსეს გრაფენის ფურცლები, რომლებიც ვან-დერ-ვაალსის ძალებით მჭიდროდ მიკერნენ სილიციუმის ზედაპირს (ნახ. 9.9ა). ამრიგად შეიქმნა მიკროკამერები, რომლებშიც შესაძლებელი გახდა აირის შეკავება. ამის შემდეგ მეცნიერებმა შექმნეს წნევათა სხვაობა კამერის შიგნით და გარეთ (ნახ. 9.9ბ). ატომურ-ძალური მიკროსკოპის გამოყენებით, რომელიც ზომავს გადამხრულ ძალას, რომელსაც კანტილევური ნემსით გრძნობს მემბრანის სკანირებისას მისი ზედაპირიდან სულ რაღაც რამდენიმე ნანომეტრის სიმაღლეზე, მკვლევარებმა შეძლეს დაკვირვება შეხნექვა-ამოხნექვის ხარისხზე (ნახ. 9.9გ-ე) წნევის რამდენიმე ატმოსფერომდე შეცვლისას. დადგენილ იქნა, რომ კვლიუმი მიკროკამერაში რჩება მაღალი წნევის პირობებშიც კი. მაგრამ ვინაიდან

გამოყენებული გრაფენის აგებულება იდეალური არ იყო (გააჩნდა კრისტალური მესრის დეფექტები), ჰელიუმმა დაიწყო გაუონვა კამერიდან. მთელი ექსპერიმენტის განმავლობაში, რომელიც გრძელდებოდა 70 საათის განმავლობაში შეიმჩნეოდა წნევის მუდმივი შემცირება (ნახ. 9.9). ექსპერიმენტის ავტორების აზრით, ასეთმა შემბრანებმა შეიძლება სხვადასხვა გამოყენება ჰპოვონ, მაგალითად, ხსნარში მოთავსებული ბიოლოგიური მასალების შესასწავლად. ამისათვის საკმარისია ასეთი მასალა დაიფაროს გრაფენით და დაკვირვება მოხდეს მიკროსკოპით ისე, რომ არ იყოს იმის შიში, რომ აორთქლდება ხსნარი, რომელიც ადამიანის სიცოცხლის უნარიანობას უზრუნველყოფს. ასევე შესაძლებელია შემბრანაში გაკეთდეს ატომის ზომის ნახვრეტი და მოხდეს დაკვირვება დიფუზიაზე, თუ როგორ გადაადგილდებიან ცალკეული ატომები ან იონები ნახვრეტში. თამამად შეიძლება ითქვას, რომ კორნელის უნივერსიტეტის თანამშრომლების მიერ გადადგმულია ძალიან მნიშვნელოვანი ნაბიჯი ერთატომიანი სენსორების შესაქმნელად. უნდა აღინიშნოს, რომ ძალიან დროული აღმოჩნდა კალიფორნიელი მეცნიერების ერთი მიღწევა, რომლებმაც ახლახან განაცხადეს, რომ მიადწიეს ელექტრონული მიკროსკოპის მაღალ გარჩევისუნარიანობას –  $1 \text{ \AA}$ , ელექტრონების დაბალი ენერგიით – 80 კე, რაც საშუალებას იძლევა დამზერილ იქნას გრაფენის მესერში ცალკეული ატომები და დეფექტები. მეცნიერებმა პირველად მსოფლიოში შეძლეს მიეღოთ გრაფენის სტრუქტურის მაღალი სიმკვეთრის გამოსახულება (ნახ. 9.10), რაც საშუალებას იძლევა საკუთარი თვალთ დავინახოთ გრაფენის ბადისებრი სტრუქტურა.

ამჟამად ყველაზე განხილვადი და პოპულარული პროექტია გრაფენის, როგორც მიკროელექტრონიკის “საფუძვლის” გამოყენება, რომელსაც ძირეულად შეუძლია შეცვალოს არსებული ტექნოლოგიები სილიციუმის, გერმანიუმის და გალიუმის არსენიდის ბაზაზე. მუხტის მატარებლების მაღალი ძვრადობა, ატომურ სისქესთან ერთად, მას წარმოადგენს იდეალურ მასალად პატარა და სწრაფი ველის ტრანზისტორების შესაქმნელად. ფირმა IBM-ის თანამშრომლებმა შესძლეს შეექმნათ გრაფენული ტრანზისტორი, რომელიც მუშაობს 100 გპც სიხშირეზე, რაც



ნახ. 9.9. გრაფენით “შექმნილი” მიკროკამერის სქემატური გამოსახულება (ა). მიკროკამერის განივიკვეთი (ბ). ამობურცული კამერის გამოსახულება, როდესაც გარე წნევა ნაკლებია შიგაზე (გ). მემბრანის ამოზნექილობის შემცირება დროის მიხედვით (დ). ყველაზე დაბალი სიღრმე შეესაბამება ექსპერიმენტის დასაწყისიდან 71.3 სთ-ს, ყველაზე დიდი – 40 წთ-ს (ექსპერიმენტის დასაწყისად ითვლება ის მომენტი, როცა მიკროკამერა გამოღებულ იქნა ვაკუუმური კამერიდან)

2.5-ჯერ აღემატება ამავე ზომის სილიციუმის ფუბეზე შექმნილი ტრანზისტორის სწრაფქმედებას.



ნახ. 9.10. გრაფენის მიკროსკოპული სურათი.  
მასშტაბური სახაზავის სიგრძეა 2 Å

მაღალი გამჭვირვალობის შეთავსებამ, კარგ გამტარობასთან და ელასტიურობასთან წარმოშვა აზრი, რომ გრაფენი შეიძლება გამოყენებული იყოს სენსორული დისპლეების და მზის ბატარეების ფოტოელემენტების შესაქმნელად. ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, რომ ამ სახის გრაფენის ფუძეზე შექმნილი მოწყობილობების მახასიათებლები უკეთესია, ვიდრე ამჟამად გამოყენებული ინდიუმ-კალის ოქსიდებზე დამზადებული მოწყობილობებისა.

იმისათვის, რომ ვაჩვენოთ თუ რამდენად პერსპექტიულია გრაფენის გამოყენება, მოვიყვანოთ არასრული ჩამონათვალი იმ დარგებისა, სადაც უკვე დაწყებულია მისი გამოყენება:

1) ესაა მასალა უზარმაზარი ტევადობის კონდენსატორების შესაქმნელად – 1 ფარადა და მეტი;

2) აირების მიკრომეტრული სენსორები, რომლებსაც შეუძლიათ “იგრძნონ” აირის ერთი მოლეკულაც კი;

3) ლაზერთან ერთად კომბინაციაში შესაძლებელია გრაფენი გამოყენებული იყოს კიბოს სამკურნალოდ.

სამართლიანობა მოითხოვს აღინიშნოს, რომ მოყვანილი მაგალითები წარმოადგენენ ერთეულ შემთხვევებს. ძირითადი სიძნელეები დაკავშირებულია მაღალი ხარისხის დიდი ფართობის სტაბილური ფორმის და იაფი გრაფენის ფურცლების ტექნოლოგიასთან. მიუხედავად ამისა, უკანასკნელი პუბლიკაციები იმედს იძლევა, რომ ეს წინააღმდეგობები დაძლეული იქნება. ჟურნალ Nature Nanotechnology-ში გამოჩნდა კორეელი, სინგაპურელი და იაპონელი ტექნოლოგების ნაშრომი, რომელშიც ისინი აღნიშნავენ რომ მიიღეს 30 დიუმიანი (72 სმ; შეადარეთ გრაფენის პირველი კრისტალების ზომას) გრაფენის ფურცელი მეთოდებით, რომლებიც შეიძლება სერიული გახდეს. გრაფენზე ექსპერიმენტების განუხრელი ზრდა გვიჩვენებს, რომ ის ძალიან პერსპექტიული მასალაა, ფართო გამოყენების თვალსაზრისით, მაგრამ ამისათვის საჭიროა მრავალი თეორიის შექმნა და არაერთი ექსპერიმენტის ჩატარება.

## 9.6. ბიო-ნანოტექნოლოგიები. ხელოვნური მასალები

უეჭველია, რომ ყველაზე რთულ და მრავალფუნქციურ ნანოსტრუქტურებს ამჟამად წარმოადგენენ და უახლოეს მომავალშიც ასეთი იქნებიან ბიოლოგიური სისტემების მარეგულირებელი და მაკონტროლირებელი მოლეკულური კომპლექსები. მაგალითად შეიძლება მოვიყვანოთ ცილები – ნანოზომის მოლეკულური კომპლექსები, რომლებიც მონაწილეობენ პრაქტიკულად ყველა ბიოლოგიურ პროცესში, რომლებიც დაკავშირებულია მოლეკულურ ტრანსპორტთან, მეტაბოლიზმთან, სენსორულ და ინფორმაციულ თვისებებთან.

ბიო-ნანოტექნოლოგია სწავლობს ბიოლოგიურ ნანოსტრუქტურებს მოლეკულურ დონეზე და მათ გამოყენებას. ამრიგად, ის იმყოფება ქიმიის, ბიოლოგიის და ფიზიკის საზღვარზე. ბიო-ნანოტექნოლოგიის ძირითადი მიმართულებებია დამხმარე, ბიოლოგიურად თავსებადი,

მასალების წარმოება და ტექნოლოგიის განვითარება შემდეგი მიმართულებებით:

1) ორგანიზმის მონიტორინგის საშუალებები უჯრედის და სუბუჯრედის დონეზე;

2) ახალი ბიოლოგიური სენსორები;

3) ახალი მედიკამენტები.

ბიო-ტექნოლოგიაში ძირითადი აქცენტი კეთდება მედიცინის დარგში კვლევებზე – ახალი მედიკამენტების დამუშავება, დიაგნოსტიკების გაუმჯობესება და მკურნალობა, ორგანიზმის მდგომარეობის მონიტორინგი ზემადწარმოებული გარემოსუნარიანობით (გაცილებით მაღალი, ვიდრე ამის საშუალებას იძლევა ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსი).

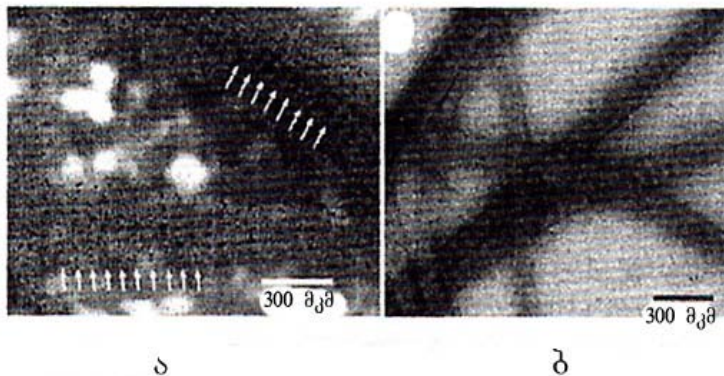
ნანოტექნოლოგიას გააჩნია ძალიან დიდი პოტენციური შესაძლებლობები, ორგანიზმის საჭირო უჯრედებისათვის წამლის მიწოდების თვალსაზრისით. იგულისხმება, რომ ამ მიზნით შეიძლება გამოყენებულ იქნას ფუნქციონალური ნანონაწილაკები, რომლებიც შეიცავენ თერაპიულ კომპონენტებს, ე.ი. წამლებს და სენსორულ კომპონენტს. წამალი უნდა დაიცალოს უჯრედზე და სენსორული კომპონენტი განსაზღვრავს, თუ რა მომენტში უნდა მოხდეს ეს დაცლა. ამჟამად დამუშავებულია ამ პროცესის სხვადასხვა სტადია (საჭირო უჯრედის მოძებნა და წამლის დაცლა), მაგრამ მთელი სტადია ჯერ კიდევ დამუშავების პროცესშია.

მაგალითად, კიბოს უჯრედების დაშლის არაქირურგიული ტექნოლოგია თირკმლის კიბოს მიზნობრივი რადიოთერაპიით დამუშავებულ იქნა გასული საუკუნის 80-იან წლებში. მიკროსფეროები, რომელთა შემადგენლობაში შედის  $^{80}\text{Y}$  ნუკლიდი არ არის რადიაქტიური, მისი აქტივიზირება ხდება ნეიტრონების ბომბარდირებით  $^{90}\text{Y}$ -მდე, ნახევარდაშლის პერიოდით 64.1 სთ. ამ მიკროსფეროების ინექცია ხდება თირკმლის არტერიით, სადაც ისინი ჩაიჭირებიან მცირე სისხლძარღვებით, რომლებიც ბლოკავენ სისხლის მიწოდებას დაზიანებულ ადგილამდე და უშუალოდ სხივებით ამუშავებენ ავთვისებიან უჯრედებს. ეს მიკროსფეროები ამჟამად გამოიყენება კანადის, აშშ-ის და ავსტრალიის კლინიკებში.

ამასთან დაკავშირებით ისეთი ნანოსისტემების დამუშავება, რომელთა მეშვეობითაც შესაძლებელია წამლის მიტანა დაზიანებულ ადგილებამდე, შესაძლებელია გახდეს მედიცინაში ახალი მიმართულება – უჯრედშიგა თერაპია, ანუ მკურნალობა ქირურგიული ჩარევის გარეშე.

კოლაგენი. ეს ყველაზე მეტად გაქვრცელებული ცილაა ადამიანის ორგანიზმში, ის წარმოადგენს ადამიანის ორგანიზმის უჯრედების ბუნებრივ კარკასს და განსაზღვრავს მათი ზრდის დროს და მიმართულებას. აშშ-ში ჯონ ჰოპკინსის ინსტიტუტში აღმოჩენილ იქნა კოლაგენის იმიტატორი სინთეტური მოლეკულების ახლებური გამოყენების თვისებები.

ნანონაწილაკების გამოყენებისას, ამ მოლეკულას, რომელსაც კოლაგენის მსგავსი პეპტიდი (კპპ) ეწოდება, შეუძლია დაწვრილებითი ინფორმაციის გადაცემა ავთვისებიანი სიმსივნეების შესახებ, მაგალითად, სისხლძარღვების ცვლილების მიმართულება. მას შეუძლია, ასევე, წამლის მიწოდება უჯრედამდე, იმპლანტირებული ორგანოებისადმი სისხლის მიწოდების გაუმჯობესება. ნახ. 9.11-ზე მოყვანილია თავის კუდის I ტიპის კოლაგენის ბოჭკოს ხსნარის ფოტოგრაფია მისი ოქროს ნანონაწილაკებთან ინკუბაციის შემდეგ.



ნახ. 9.11. კოლაგენის ბოჭკოს ხსნარი

მედიცინაში სულ უფრო და უფრო ფართოდ გამოიყენებიან ნანომასალები იმპლანტანტებისა და პროტეზების სახით. ეს გამოწვეულია ადამიანის დაზიანებული ორგანოების საიმედო მასალებით შეცვლის აუცილებლობით. თანამედროვე ქირურგიას და სტომატოლოგიას სჭირდება ლითონები და

შენადნები, რომლებიც ხასიათდებიან მაღალი ქიმიური ინერტულობით და ამასთან ერთად მაღალი მექანიკური სიმტკიცით. ბოლო ხანებში ამ მიზნით გამოიყენება ნანოსტრუქტურული ტიტანის შენადნები და სუფთა ტიტანი. ტიტანის გამოყენების პერსპექტიულობა გამოწვეულია მისი და ზოგიერთი მისი შენადნის, პრაქტიკულად სრული, სხვა მასალებისაგან განსხვავებით, ბიოლოგიური შეთავსებადობით ცოცხალ ქსოვილთან. უჟანგავი ფოლადისა და კობალტის შენადნებისაგან განსხვავებით, რომლებიც ფართოდ გამოიყენებიან მედიცინაში, ტიტანის გამოყენება არ იწვევს ალერგიულ რეაქციას, ის ძალიან მცირედ იონიზდება ფიზიოლოგიურ ხსნარში, მისი პროდუქტები არაა ტოქსიკური და არ ვერცელებს მთელს ორგანიზმში, არამედ კონცენტრირდება იმპლანტანტის ახლოს.

კვლევებმა აჩვენეს, რომ კმპ-ს შეუძლია შეუმჩნევლად ჩაინერგოს კოლაგენის სწორედ იმ სივრცულ ინტერვალებში, რომლებშიც ისინი ყველაზე სუსტადაა დაკავშირებული. მრავალრიცხოვანი ექსპერიმენტებით დადასტურებულია, რომ კმპ კავშირს ამყარებს მხოლოდ კოლაგენთან და ამ დროს არ ეხება არცერთ სხვა ცილას. კმპ-ს უნარი აქვს შეაღწიოს ისეთ უბნებში რომელთა ზომებიც 20-ჯერ ნაკლებია იმ ზომებზე, რომლებშიც შეუძლიათ შეღწევა ანტისხეულებს. ნახ. 9.12-ზე ნაჩვენებია გამოსახულება, რომელიც გვიჩვენებს კოლაგენის დაგროვებას იქ, სადაც ის არ უნდა იყოს.

ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, რომ 37 °C-მდე (ადამიანის სხეულის ტემპერატურა) გახურებისას კმპ სწრაფად კარგავს კოლაგენთან მსგავსებას და ის სწრაფად გამოთავისუფლდება. მაგრამ კმპ-ის ჯაჭვის სიგრძის ცვლილებით შეიძლება კმპ-ის კოლაგენთან დაკავშირებულ მდგომარეობაში ყოფნის დროის ვარირება. რაც უფრო გრძელია ჯაჭვის სიგრძე, მით უფრო დიდხანს რჩება კმპ ადგილზე.

კმპ-ის ეს თვისება საშუალებას იძლევა ის გამოყენებულ იქნას თერაპიული და დიაგნოსტიკური მიზნებისათვის – მოკლე მოლეკულები სწრაფი კვლევებისათვის, ხოლო გრძელები – უფრო ხანგრძლივი კვლევებისათვის. კმპ-ის პოტენციური გამოყენება შეზღუდულია მხოლოდ იმ მოლეკულების ტიპით, რომელთანაც ის კავშირს ქმნის. კმპ-ის მოლეკულები, ნანონაწილაკებთან და ნანოგარსებთან კომპლექსში, შეიძლება გამოყენებულ იქნან დაავადებული





ნახ. 9.12. კოლაგენის გროვის გამოსახულება

ადგილების დასადგენად და, შესაბამისად, ამ ადგილებზე წამლების მისაწოდებლად.

ამჟამად მიმდინარეობს მუშაობა იმაზე, რომ ერთმანეთს ოპტიმალურად შეუხამდეს მაქსიმალური ბიოლოგიური შეთავსებადობა და მასალის სიმტკიცე. ამ პრობლემის გადაწყვეტის ერთ-ერთ პერსპექტიული გზაა ნანოსტრუქტურული ტიტანის გამოყენება. მასიურ მდგომარეობასთან შედარებით ნანოსტრუქტურულ ტიტანს გააჩნია 1.5-ჯერ მეტი მიკროსისაღე, 2.5-ჯერ მეტი სიმტკიცის ზღვარი, რეკორდული – თითქმის ორჯერ მეტი სიმტკიცე დადლილობისადმი. ამ დროს შენარჩუნებულია პლასტიკურობა, დენადობა და დრეკადობის დაბალი მოდული. ნანოსტრუქტურული ტიტანის თვისებების ეს შესამება ძალზე ხელსაყრელია ორთოპედიული და სტომატოლოგიური მიზნებისათვის.

ასევე ძალზე პერსპექტიულია ნანოსტრუქტურული ალუმინის შენადნების გამოყენება, მაგალითად, ძვლებისა და მისი ფრაგმენტების გარეთა ფიქსაციისათვის, როგორც ტრავმატოლოგიური აპარატურის მზიდი კონსტრუქციები და ა.შ.

მიღწეულია გარკვეული წარმატებები ხელოვნური ქსოვილების იმიტატორი ნანომასალების შექმნის საქმეში. ხელოვნური კანის შექმნა აქტუალურია დამწვრობის შედეგად დაზიანებული ქსოვილების აღსადგენად. იმპლანტანტებად გამოიყენება ზეთხელი აირგამტარი ფირები შეუვსებელი სილიკონური კაუჩუკისაგან.

ბიოლოგიური და სამედიცინო მასალათმცოდნეობა მეცნიერების შედარებით ახალი დარგია. მისი ინტენსიური განვითარება დაკავშირებულია ფუნქციონალური და უსაფრთხო მასალების დამუშავებას, მიღებასა და შეწავლასთან.

### 9.7. ნანოფილტრაცია, როგორც სასმელი წყლის გაწმენდის ახალი მეთოდი

დასავლეთის მრავალ ქვეყანაში სასმელი წყალი ძალიან მაღალი ხარისხისაა, მაგრამ სრული დამწვინების საფუძველი არ არსებობს. ვინაიდან სასმელი წყლის, და არა მარტო მისი, გამაჭუჭყიანებელი კომპონენტების რაოდენობა განუხრელად იზრდება. კლიმატური ცვლილებები იწვევენ წყალსაცავების ტემპერატურისა და მიკროორგანიზმების შემადგელობის ცვლილებას. ბევრ განვითარებად ქვეყანაში ხშირად სასმელად გამოიყენება გრუნტის წყლები, რომელიც შეიცავს ორგანულ გამაჭუჭყიანებლებს. შვეიცარიაში სასმელი წყლის 43 % აიღება ბუნებრივი წყაროებიდან, 40 % – მიწისქვეშა წყაროებიდან, 17 % – ტბებიდან. გასაკუთრებულ გაწმენდას მოითხოვენ ტბისა და წყაროს წყლები.

ტბის წყლის გასაწმენდად, წვრილი ქვიშის ნაცვლად, გამოიყენებულ იქნა ულტრამილტრაცი მემბრანები, რომელთა ფორების ზომა შეადგენს 10 ნმ-ს. ასეთი მემბრანული ფილტრები, ქვიშის ფილტრებისაგან განსხვავებით, წარმოადგენენ აბსოლუტურ ბარიერს მიკროორგანიზმებისთვისაც. აქტივიზირებული ნახშირის გამოყენებით ულტრაფილტრაციის კომბინაცია ერთად ფილტრაციასთან და ოზონირებასთან, რომელთაგან თითოეული გამოიყენება როგორც დამოუკიდებელი მეთოდი, იძლევა მიკრობიოლოგიურად უსაფრთხო სასმელ წყალს, ქლორირებისაგან განსხვავებით, რომელიც არაპოპულარულია მომხმარებლებში.

## ლიტერატურა

1. Gleiter H. Nanostructured materials. Basic concepts and microstructure. *Acta Materiala*. 2000, V.48, N.1, P.1–29.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М., Академия. 2005, 164 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., Физматлит, 2005, 416 с.
4. Рагуля А.В., Скороход В.В. Консолидированные наноструктурные материалы. К., Наукова думка, 2007, 374 с.
5. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Берсенева В.М. Структура и свойства твёрдых и сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий. *УФН*. 2009, Т.179, №1, С.35–64.
6. Ivanov S.V., Gladyshev A.G., Kamanin A.V., et al. Surface control of cooperative phenomena in nanostructural materials with quantum dots. *Phys. Stat. Sol.* 2005, V.2, No.6, P.1912–1916.
7. Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: A review. *Surf. Coat. Tech.* 2003, V.167, P.113–119.
8. Денисов Н.Е., Шорин В.А., Гонтарь И.Н. и др. Трибологическое материаловедение и трибология. Пенза, ПГУ, 2006, 239 с.
9. Sokolov S., Belld K., Stein A. Preparation and characterization of macroporous alpha-alumina. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2003, V.86, P.1481–1486.
10. Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов. М., МГИУ, 2007, 424 с.
11. Шевченко С.В., Стеценко Н.Н. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства. *УФМ*. 2004, С.219 – 255.
12. An K.H., Jeon K.K., Moon J.-M., et al. Transformation of single walled carbon nanotubes to multi-walled carbon nanotubes and onion-like structures by nitric acid treatment. *Synth. Metals*. 2004, V.149, N.1, P.1–8.
13. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. *УФН*. 2002, Т.172, №4, С.401–438.
14. Kuntz J.D., Zhan G.-D., Mukherjee A.K. Nanocrystalline-matrix ceramic composites for improved fracture toughness. *MRS Bulletin*. 2004, N.1, P.22–27.
15. Wilson J.L., et al. Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with emedded iron nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 2004, V.95, N.3, P.1439 – 1443.

16. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М. Методы анализа элементного состава поверхностных слоёв. Минск, БГУ, 2007, 167 с.
17. Oliver W.R., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* 2004, V.19, N.1, P.3–21.
18. Musil J., Vlasek J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties. *J. Surf. Coat. Technol.* 2001, V.142–144, P.557–566.
19. Musil J. Properties of hard nanocomposite thin films. In: *Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, Properties and Performance*, Ch.5 (Eds. Zhang S., Nazar A.). London, Imperial College Press, 2007, P.281–328.
20. Алфёров Ж.И. Двойные гетероструктуры: концепция применения в физике, электронике и технологии. Нобелевская лекция по физике. УФН. 2002, Т.172, №9, С.1068–1086.
21. Bersenev V.M., Pogrebniak A.D., Malikov L.V. Structure and tribological behavior of layered TiN–BrAZh 8–4 coatings obtained from metallic plasma flows. *J. Friction and Wear.* 2008, Vol.28, N.2, P.35–38.
22. Watt F., Breese M.B.H., Bettiol A.A., et al. Proton beam writing. *Materils Today.* 2007, V.10, N.6, P.20–29.
23. Wang A.Y., Foss C.A., Leong S. Collagen memetic peptid's binding / specificity to collagen in driven helical propensity. *Bio-Macromolecules.* 2008, N.9, P.1734–1753.
24. Li X., et al. Higly conducting grapheme sheets and langmiur Blodgett films. *Nature Nanotech.* 2008, V.3. P.538–542.
25. Hernandez Y., et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of grafite. *Nature Nanotech.* 2008, V.3, P.563–568.
26. Jannik C., Meyer et al. Direct Imaging of lattice atoms and topological defects in grafene membranes. *Nano Lett.* 2008, doi: 10.1021/nl801386m.
27. Geim A.K., Kim Ph. Carbon wonderland. *Scientific American.* 2008, N.4. P.90–97.
28. Гейм А., Ким Ф. Углерод страна чудес. В мире науки. 2008, №7.
27. Scott Bunch J., et al. Impemeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Letters.* 2008, V.8, No.8, P.2458–2462.
29. Novoselov K.S., Geim A. K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electrtric field effect in atomically thin carbon films. *Science.* 22 october 2004. V.306. P.666–669.