

*Нанонауку можно определить как совокупность знаний об особенностях поведения вещества в нанометровом масштабе размеров, а нанотехнологии – как искусство создавать и оперировать объектами с размерами в диапазоне от долей до сотен нанометров.*

*Принципиальным фундаментом основных компонентов нанотехнологии является физика, химия и молекулярная биология искусственных и естественных объектов, состоящих из счетного числа атомов. В таких объектах в значительной степени проявляется сильная зависимость всех свойств от их размеров, дискретная атомно-молекулярная структура вещества и квантовые закономерности его поведения.*

УДК 621.793

### ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛ-СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

*д-р техн. наук, проф. Ж.А. МРОЧЕК, д-р физ.-мат. наук, проф. Л.И. ГРЕЧИХИН,  
д-р техн. наук, доц. С.А. ИВАЩЕНКО, канд. техн. наук, доц. И.С. ФРОЛОВ, В.М. ГОЛУШКО  
(Белорусский национальный технический университет, Минск)*

*Рассмотрена кинетика формирования кластерных структур кристобалита в  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациях и установлено наличие межкластерных пустот столбчатого типа. Показано, что заполнение пустот атомами титана приводит к образованию металл-силикатного слоя, на котором формируется покрытие из молекул нитрида титана.*

Кремнезем на основе диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), модифицированный различными металлами, представляет собой металл-силикаты, которые применяются в различных отраслях науки и техники. В машиностроении металл-силикаты широко используются в качестве конструкционной керамики. Процесс изготовления керамических изделий состоит из формовки керамической массы, сушки и отжига, а в настоящее время – это низкотемпературный золь-гель-метод [1].

Известно, что введение различных металлов в основу диоксида кремния затруднительно, поэтому для получения тонких металл-силикатных изделий предложено использовать вакуумно-плазменную технологию. Однако использование такой технологии потребовало разработать способ формирования металл-силикатов и различных композитов на их основе на атомно-молекулярном уровне с образованием кластерных структур и обоснованием их физико-механических свойств на наноуровне. В качестве примера был выбран кремнезем, модифицированный металлами. При этом последовательно рассматривалось образование двухатомных и многоатомных молекул, процесс формирования кластеров и межкластерной решеточной структуры, которые определяют физико-механические свойства конструкционных материалов.

**Образование двухатомных молекул.** В качестве примера рассматривалось образование двухатомных молекул  $\text{SiO}$  и  $\text{TiN}$  (таблица).

Основные исходные данные для атомов кремния, титана, кислорода и азота [2 – 4]

Основные величины	Вещество			
	кремний	титан	кислород	азот
Потенциал первой кратности ионизации, В	8,15	6,82	13,62	14,53
Потенциал второй кратности ионизации, В	16,3	13,6	35,1	29,6
Потенциал третьей кратности ионизации, В	33,5	27,5	54,9	47,4
Радиус нейтрального атома, Å	1,56	1,99	0,655	0,766
Радиус однократного иона, Å	1,31	1,74	0,582	0,656
Радиус двукратного иона, Å	1,05	1,49	0,526	0,593
Эффективный заряд нейтрального атома	0,882	0,942	0,618	0,771
Эффективный заряд однократного иона	1,477	1,643	1,417	1,347
Эффективный заряд двукратного иона	2,146	2,845	2,003	1,948
Ковалентный радиус, Å	1,18	1,45	0,60	0,65
Радиус кластера, Å	4,68	8,2	–	–
Эффективный заряд кластера	0,808	0,451	–	–
Потенциал ионизации кластера, В	2,49	1,042	–	–

Расстояние между ядрами ( $r_c$ ) в молекуле диоксида кремния составляет 1,51 Å. На таком малом удалении атомные орбитали настолько деформируются, что использовать для их описания суперпозицию

волновых функций нейтрального атома не представляется возможным. Поэтому для такого бинарного взаимодействия следует использовать волновые функции в водородоподобном приближении в  $S$ -состоянии со своим эффективным зарядом и главным квантовым числом. Это позволило провести расчет ковалентной связи по методике, разработанной применительно к молекуле водорода [5 – 7]. Рассчитанная энергия ковалентной связи двух разных силовых центров (Si и O) составила 5,752 эВ, а интеграл перекрытия  $S$  равен 0,587. Энергия ионной связи [4]

$$E_{\text{ион}} = \frac{\Theta Se}{4\pi\epsilon_0 r_e} \approx 2,976 \text{ (эВ)}, \quad (1)$$

где  $\Theta$  – вероятность пребывания обоих валентных электронов у первого или второго силовых центров;  $S$  – интеграл перекрытия;  $r_e$  – расстояние между силовыми центрами;  $e$  – заряд электрона;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Результирующая энергия связи Si – O равна 8,73 эВ. Полученная величина является по существу энергией диссоциации. Экспериментальное значение энергии диссоциации равно 8,2 эВ [4]. Полное совпадение расчетной энергии диссоциации SiO с экспериментальной величиной имеет место при  $r_e = 1,54 \text{ \AA}$ . Разница полученных значений энергии диссоциации и межъядерного расстояния находится в пределах ошибок измерений и выполненных расчетов.

Дипольный электрический момент молекулы SiO равен  $6,088 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (1,827 Д); полученный экспериментально – 3,089 Д [4]. Чем обусловлено такое резкое отличие теоретически полученной величины от экспериментальной пока неясно. Поэтому в дальнейшем предпочтение было отдано экспериментальному значению дипольного электрического момента молекулы SiO. Энергия ионизации, определенная теоретически, равна 10,2 эВ; экспериментальное значение – 10,5 эВ [4]. Таким образом, можно заключить, что использование при расчете двухчастичной квантовой теории твердого тела [5 – 7] обеспечивает получение результатов, которые можно использовать для компьютерного моделирования.

Для молекулы TiN межъядерное расстояние неизвестно, поэтому определяли его экспериментально с учетом величины энергии диссоциации, равной 4,8 эВ. Полученная величина межъядерного расстояния 1,967 Å незначительно отличается от суммы ковалентных радиусов титана и азота (2,05 Å). Потенциал ионизации молекулы TiN составляет 7,71 В; дипольный электрический момент – 7,26 Д.

**Образование молекулы SiO<sub>2</sub>.** В молекуле SiO<sub>2</sub> взаимодействие атома кислорода с радикалом SiO определяется ковалентной и ионной связями (см. таблицу). Средний ковалентный радиус молекулы SiO<sub>2</sub> равен примерно 1,49 Å. Рассчитанная величина энергии ковалентной связи составила 0,743 эВ. Доля ионной связи, определенная по методу Коулсона [8], равна 71 %. Следовательно, энергия ионной связи имеет величину 4,898 эВ. Результирующая энергия разрыва связи O – SiO равна 5,64 эВ, а экспериментальная величина – 5,66 эВ [4]. По значению доли ионной связи системы O – SiO и среднего межъядерного удаления 2,09 Å получали дипольный электрический момент – 8,465 Д. Угол между связями кислорода в молекуле SiO<sub>2</sub> меняется от 130 до 160° с наиболее вероятным значением 144° [1]. На основании закона косинусов результирующая величина электрического дипольного момента SiO<sub>2</sub> для наиболее вероятного значения угла между связями атомов кислорода равна 6,236 Д. Энергия ионизации SiO<sub>2</sub> составляет 11,7 эВ [4].

**Образование кластеров из молекул SiO<sub>2</sub>.** Кластерные образования полностью увязаны с кристаллическим строением того или иного вещества. Для кристобалита в  $\alpha$ -модификации Бокий [9] предложил рассматривать расположение атомов кремния в кубической ячейке аналогично атомам углерода в структуре алмаза. В промежутке между атомами кремния были размещены атомы кислорода. Из рентгенограмм предположительно алмазоподобной структуры получается, что расстояние между ядрами кремния в элементарной ячейке равно 7,08 Å. Тогда вблизи каждой молекулы SiO<sub>2</sub> на удалении 3,035 Å; 4,957 Å и 6,077 Å находятся четыре молекулы. Ковалентная связь бинарного взаимодействия на этих удалениях соответственно равна 0,296; 0,001 и  $3 \cdot 10^{-5}$  эВ, а диполь-дипольное взаимодействие составляет на этих же удалениях 0,63; 0,433 и 0,076 эВ соответственно. Все 12 молекул формируют в такой структуре основной кластер с результирующей энергией 5,744 эВ. Таким образом, результирующая энергия связи в таком кластере равна энергии разрыва связи системы O – SiO в молекуле SiO<sub>2</sub>, что недопустимо. Кроме этого известно, что во всем объеме кварцевого стекла каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода в форме тетраэдра [1]. В алмазоподобной структуре атомы кислорода в тетраэдрической форме не пребывают. Поэтому следует отказаться от такого представления кристаллической структуры кварцевого стекла в  $\alpha$ -модификации.

Так как молекула SiO<sub>2</sub> обладает сравнительно большим дипольным электрическим моментом, то в конденсированном состоянии кристалл кристобалита в  $\alpha$ -модификации должен представлять собой ионный кристалл (рис. 1).

Дипольные электрические моменты в ионном кристалле из молекул SiO<sub>2</sub> способствуют размещению молекул так, что каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, которые образуют тетраэдрическую структуру. Такая структура подтверждается функцией радиального распределения атомов, полученной методом молекулярной динамики [1].

Исходя из структуры, энергия бинарной связи в вертикальном направлении (рис. 1, а):

$$E_{рез1} = E_{ков} + E_{ион} = 0,576 + 1,082 = 1,658 \text{ (эВ)};$$

в горизонтальном (рис. 1, б):

$$E_{рез2} = 0,513 + 0,541 = 1,054 \text{ (эВ)}.$$

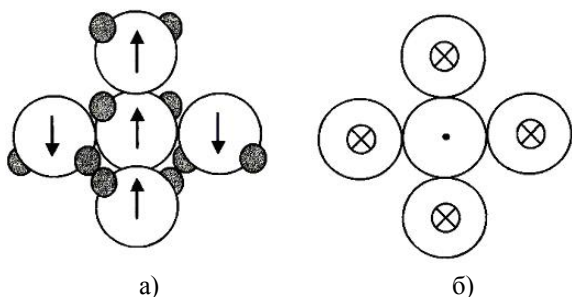


Рис. 1. Расположение молекул  $\text{SiO}_2$  в основном кластере кристалла ионного типа: а – в вертикальном направлении; б – в горизонтальном (стрелками показаны дипольные электрические моменты)

Результирующая энергия связи частиц в кластере ионного кристалла  $\text{SiO}_2$  равна 7,932 эВ. Вследствие значительной величины энергии связи кластеры кристобалита  $\alpha$ -модификации не должны распадаться даже при очень высоких температурах. Максимальная энергия связи в ионном кристалле при низких температурах определяется по формуле [7]:

$$E_{св} = \frac{8p_0^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \cdot \left(1 - \frac{0,5776}{2^{1,5}} + \frac{0,699}{3^{1,5}}\right) \approx 13,34 \text{ (эВ)}, \quad (2)$$

где  $R = 2,36 \text{ \AA}$  – двойной ковалентный радиус кремния, а бинарная ковалентная связь составляет 0,45 эВ и ионная связь – 0,09 эВ. Результирующая энергия ковалентной и ионной связей в ионном кристалле кристобалита в  $\alpha$ -модификации равна 3,25 эВ. В итоге общая энергия связи ионного кристалла составляет 16,59 эВ.

В природе редко встречаются кристаллы кварца. Преимущественно кремнеземное стекло (кварцевый песок) пребывает в виде  $\beta$ -модификации (рис. 2), которая представляет собой гексагональную структуру размером 4,913...5,405  $\text{\AA}$  [10]. Центральная молекула взаимодействует с шестью молекулами в горизонтальном и в вертикальном направлениях соответственно на удалениях 4,913  $\text{\AA}$  и 3,917  $\text{\AA}$ .

При таких расстояниях для наиболее вероятного угла между связями атомов кислорода  $144^\circ$  с учетом структуры в вертикальном направлении (рис. 2, а):

$$E_{рез1} = 0,006 + 0,384 = 0,39 \text{ (эВ)};$$

в горизонтальном (рис. 2, б):

$$E_{рез2} = 0,001 + 0,205 = 0,206 \text{ (эВ)}.$$

Результирующая энергия связи частиц в таком кластере, т.е. энергия образования кластера, будет равна 3,576 эВ. Следовательно, при температуре  $1320^\circ\text{C}$  такой кластер начнет распадаться в горизонтальном направлении. При угле между связями атомов кислорода  $130^\circ$  результирующая энергия связи равна 4,024 эВ, и в этом случае кластер в горизонтальном направлении будет распадаться при температуре  $1680^\circ\text{C}$ .

При температуре распада кластеров кристобалита  $\beta$ -модификации происходит фазовый переход второго рода с превращением в  $\alpha$ -модификацию. По литературным данным, такая температура может составлять 1728, 1610 или  $1470^\circ\text{C}$ . Температура распада кластера, равная  $1470^\circ\text{C}$ , наиболее близка к середине диапазона угла между связями атомов кислорода в молекуле  $\text{SiO}_2$ .

В этом случае наиболее вероятная величина угла между связями атомов кислорода в  $\text{SiO}_2$  соответствует не  $144^\circ$ , а  $138^\circ$ , т.е. распределение этих углов не является равновероятным.

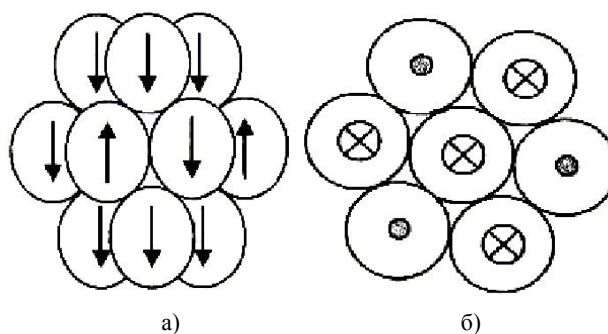


Рис. 2. Структура  $\beta$ -модификации кремнеземного стекла: а – вертикальное направление; б – горизонтальное направление

**Образование кластерной решеточной структуры  $\text{SiO}_2$ .** Молекулярные кластеры представляют собой макромолекулы, ковалентная и ионная связи между которыми пренебрежимо малы вследствие их больших размеров. Поэтому для большинства веществ, в том числе и для кремнезема, связь между кластерами определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием.

Ранее считалось [11], что между разнородными частицами преимущественно реализуется ковалентная связь, а каждый атом кремния окружен тремя атомами кислорода, что противоречит последним данным, по которым атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, образующими тетраэдрическую структуру. Кроме того, из-за влияния диполь-дипольного взаимодействия структура с тремя атомами кислорода является неустойчивой и склонной к разрушению.

Реально кристаллический кварц формируется межкластерным взаимодействием. Кластерная решеточная структура кварцевого стекла, построенная на основе минимума потенциальной энергии взаимодействия, изображена на рисунке 3. Для  $\alpha$ -модификации (см. рис. 3, а) в горизонтальном направлении энергия связи бинарного взаимодействия равна 0,861 эВ, а в вертикальном – энергия бинарной связи меняется в пределах от 1,847 до 3,43 эВ. Следовательно, при температуре около 3060 °С в горизонтальном направлении связь будет разрываться, что приведет к нитевидному расслоению кварцевого стекла.

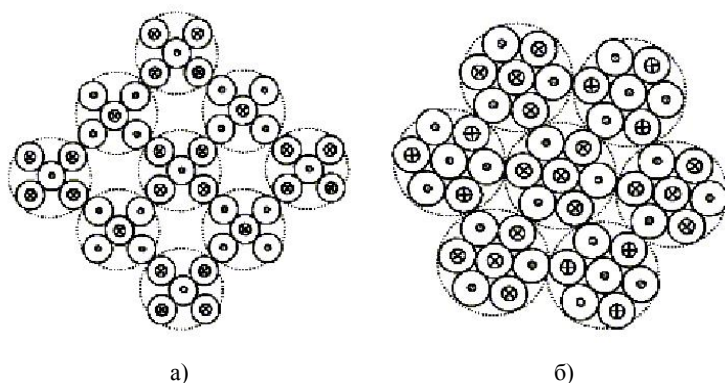


Рис. 3. Кластерная решеточная структура кварцевого стекла: а – кубическая; б – гексагональная

а в вертикальном направлении – при температуре 3100 °С. Межкластерные пустоты являются столбообразными и представляют собой чередующиеся ромбоэдрические пирамиды размером у основания 7,08 Å с усеченными вершинами до 4,26 Å. Внешняя поверхность такого кристалла состоит из чередующихся гексагональных пирамид со знакопеременными электрическими зарядами дипольных электрических моментов.

Если заполнить столбообразные пустоты другими атомами, молекулами или кластерами, то кремнеземное стекло резко улучшит свои механические свойства. В этой связи ранее предполагали, что введение в стекло модифицирующих окислов приводит к разрыву связей Si – O – Si. Наиболее сильный и наиболее очевидный эффект такого рода должен проявляться при введении в расплав кремнезема оксидов щелочных металлов, например Na<sub>2</sub>O [12]. Однако такая трактовка строения натриевосиликатного стекла не состоятельна, так как разорвать связи внутри кластера SiO<sub>2</sub> этим способом невозможно. Молекулы Na<sub>2</sub>O по своим размерам в состоянии плотно заполнить столбообразные пустоты в кремнеземном стекле и для этого нет необходимости разрывать межкластерные связи. Вследствие этого может быть рассмотрена возможность заполнения столбообразных пустот посредством нанесения вакуумно-плазменных покрытий.

**Вакуумно-плазменный метод упрочнения кремнеземного стекла.** В процессе вакуумно-плазменного осаждения титана на основу из кремнезема вначале происходит заполнение межкластерных пустот, а затем на поверхности вследствие конденсации происходит формирование сплошной пленки из атомов титана. Последующий напуск в вакуумную камеру реакционного газа (азота) приводит к образованию молекул нитрида титана.

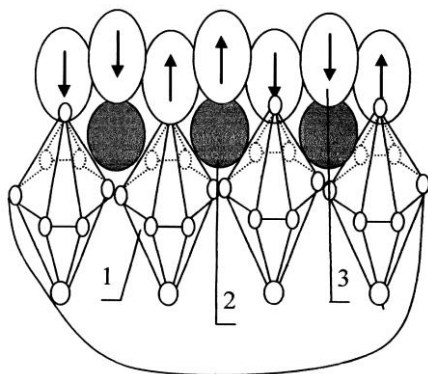


Рис. 4. Структура кристаллита  $\beta$ -модификации после осаждения покрытия TiN вакуумно-плазменным методом: 1 – кластеры SiO<sub>2</sub>; 2 – атомы титана; 3 – молекулы TiN

Межкластерные пустоты для  $\alpha$ -модификации – столбообразные с чередующимися битетраэдными пирамидами размером в основании 7,08 Å и урезанными вершинами до 3,34 Å. Внешняя поверхность кристалла представляет собой чередующиеся тетраэдные пирамиды со знакопеременными электрическими зарядами дипольных электрических моментов.

В случае  $\beta$ -модификации (рис. 3, б) бинарная связь в горизонтальном направлении составляет 0,355 эВ, а в вертикальном – 0,879 эВ. В результате кластерная решеточная структура в горизонтальном направлении будет распадаться при температуре 1100 °С,

Технология вакуумно-плазменного осаждения покрытий позволяет преобразовать моноатомную пленку титана в моноатомную пленку нитрида титана. В результате можно обеспечить заполнение межкластерных пустот на поверхности атомами титана, а затем нанести моноатомную пленку титана и преобразовать ее в моноатомную пленку нитрида титана.

Структура такого модифицированного поверхностного слоя изображена на рисунке 4.

Титан, заполняя углубления между пирамидами, в  $\alpha$ -модификации одновременно взаимодействует с четырьмя кластерами, а в  $\beta$ -модификации – с тремя кластерами SiO<sub>2</sub>.

Ковалентная связь в первом случае равна 0,017 эВ, а во втором –  $9 \cdot 10^{-4}$  эВ. Интеграл перекрытия соответственно равен  $1,9 \cdot 10^{-4}$  и  $1,3 \cdot 10^{-5}$ .

Используя метод Коулсона [8], получаем, что в обоих случаях доля ионной связи равна 82,5 %, а энергия ионной связи соответственно имеет величину 2,37 и 1,94 эВ. Результирующая энергия связи атомов титана с окружающими кластерами в  $\alpha$ -модификации  $\text{SiO}_2$  равна 9,548 эВ, а в  $\beta$ -модификации  $\text{SiO}_2$  – 5,823 эВ.

Таким образом, атомы титана, находящиеся в межкластерных углублениях, настолько прочно связаны с основой, что величина этой связи превосходит как связь молекул  $\text{SiO}_2$  внутри кластерного образования, так и связь между атомами внутри кластеров большинства металлов.

Молекулы TiN с атомами титана связаны ковалентной связью, имеющей величину энергии 0,129 эВ и ионной связью, энергия которой равна 3,163 эВ. Результирующая энергия связи составляет 3,292 эВ. Молекула TiN с кластером  $\alpha$ -модификации  $\text{SiO}_2$  связана только диполь-дипольным взаимодействием, энергия которого равна 0,979 эВ, а для кластера  $\beta$ -модификации  $\text{SiO}_2$  эта величина составляет 0,326 эВ. Латеральное взаимодействие молекул TiN соответственно для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций в мономолекулярном слое равно 0,261 и 0,143 эВ. Энергия связи между молекулами TiN в вертикальном направлении (см. рис. 4) составляет 0,978 эВ.

Таким образом, в направлении от поверхности покрытия к основе соблюдается принцип положительного градиента, что обеспечивает формирование износостойких металл-силикатных материалов.

**Выводы.** Полученные значения энергий связи для металл-силикатных композиций свидетельствуют о том, что использование вакуумно-плазменного метода упрочнения применительно к кварцевому стеклу приводит к заметному увеличению энергии связи частиц в поверхностном слое. Технология осаждения покрытия в этом случае обеспечивает сначала образование титан-силикатного монослоя, а затем путем напуска азота в вакуумную камеру формирование слоя из молекул TiN. При упрочнении кварцевого стекла  $\beta$ -модификации температура поверхности не должна превышать 1400 °С, так как при более высокой температуре  $\beta$ -модификация преобразуется в  $\alpha$ -модификацию с заметным увеличением энергии связи частиц на границе раздела. При этом механические и тепловые свойства упрочненного слоя улучшаются, но возникают значительные внутренние напряжения, что приводит к когезионному разрушению поверхностного слоя системы основа – покрытие.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шпак А.П., Кулицкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. – Киев: Академперіодика, 2001. – 588 с.
2. Справочник химика: В 6 т. / Гл. ред. Б.П. Никольский – М. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1: Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. – 1012 с.
3. Братцев В.Ф. Таблицы атомных волновых функций. – М. – Л.: Наука, 1966. – 192 с.
4. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980. – 240 с.
5. Повышение адгезионной связи оплавленных лазерным излучением газотермических покрытий / Л.И. Гречихин, А.Г. Василенко, Н.В. Спиридонов и др. // Физика и химия обработки материалов. – 1990. – № 3. – С. 76 – 81.
6. Гречихин Л.И., Иващенко С.А. Энергия взаимодействия частиц при формировании вакуумно-плазменных покрытий // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. фізіка-тэхнічных навук. – 2002. – № 4. – С. 11 – 17.
7. Гречихин Л.И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. – Мн.: Технопринт, 2004. – 399 с.
8. Коулсон Ч. Валентность. – М.: Мир, 1965. – 426 с.
9. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
10. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 623 с.
11. Zachariasen W.H. The atomic arrangement in glass // J. Amer. Chem. Soc. – 1932. – Vol. 54, № 10. – P. 3941 – 3951.
12. Warren V.E. Summary of Work on atomic arrangement in glass // J. Amer. Ceram. Soc. – 1941. – Vol. 24, № 8. – P. 256 – 261.