ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ МОН ДНР
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.А. Галкина

Терехов С.В.
Варюхин В.Н.
Юрченко В.М.

ТОМ 3. НАНОТЕХНОЛОГИИ

Том 2. НАНОМАТЕРИАЛЫ

Том 1. ФИЗИКА НАНООБЪЕКТОВ

"Продвижение технологии может прекратить или продолжить жизнь, но оно также может изменить ее качество. Продукты, основанные на нанотехнологии, будут проникать в повседневную жизнь людей, которые захотят их использовать. Некоторые последствия будут тривиальными; другие могут быть глубокими. Некоторые продукты будут иметь действия такие обычные, как упрощение ведения домашнего хозяйства (и такие существенные, как сокращение причин домашних ссор)…"

Эрик Дрекслер

Цифровая типография
Донецк-2018

УДК 530.182, 530.417: 535: 536.7: 539.2: 539.21: 541.1: 541.18.046.8: 541.182: 539.2: 544: 620.18: 621.3.049.77: 621.38: 621.794: 681.7.066: 658.51(075.3): 669.15: 778.38

PACS 61.43.Hv; 61.46.Fg; 61.46.+w; 61.48.+c; 61.50.−f; 65.80.+n; 74.25. −q; 75.75.+a

Т35 Терехов С.В. Нанотехнологии / С.В. Терехов, В.Н. Варюхин, В.М. Юрченко. – Донецк: ДонНУ, 2018. – 261 с.

В учебном пособии изложены основы знаний о методах и способах получения структур на масштабном уровне, где один из линейных размеров объекта лежит в пределах *от* ***1 нм*** *до* ***100 нм*** (***1 нм*** $= 10^{-9}$ ***м***). Рассмотрены технологические методы получения и контроля нанообъектов. Приведенный объем знаний является неотъемлемой составляющей профессиональной подготовки специалистов в области физики конденсированных сред, теоретической физики и нанотехнологий.

Для специалистов в области физики конденсированных сред, теоретической физики и нанотехнологий.

Ил. 142. Табл. 12. Библиогр.: с. 223-239 (189 назв.)

УДК 530.182, 530.417: 535: 536.7: 539.2: 539.21: 541.1: 541.18.046.8: 541.182: 539.2: 544: 620.18: 621.3.049.77: 621.38: 621.794: 681.7.066: 658.51(075.3): 669.15: 778.38
PACS 61.43.Hv; 61.46.Fg; 61.46.+w; 61.48.+c; 61.50.−f; 65.80.+n; 74.25. −q; 75.75.+a

Terekhov S.V. Nanotechnologies / S.V. Terekhov, V.N. Varyukhin, V.M. Yurchenko. – Donetsk: DonNU, 2018. – 261 p.

© Терехов С.В., Варюхин В.Н., Юрченко В.М., 2018

От авторов

Развитие нанотехнологий, т.е. манипулирование отдельными нанообъектами, расширяет не только технические возможности человечества, но и позволяет применить полученные знания в самых разных областях – от медицины до военного дела. При нанотехнологическом подходе удается получать материалы с наперед заданными свойствами; очищать конденсированные среды от ненужных примесей; строить суперминиатюрные вычислительные системы; создавать роботов, способных следить за здоровьем человека и вносить необходимые коррективы в деятельность внутренних органов или уничтожать вредоносные биоорганизмы; создавать сверхлегкие космические спутники с малым энергопотреблением и т.д.

Очевидно, что внедрение любых новых научно-технических идей сопряжено с определенным риском непредсказуемых последствий. Например, расщепление урана привело как к созданию атомных электростанций, так и к созданию атомной бомбы. Диапазон применения открытий всегда широк, но действия по принципу “отвергай все новое” лишь тормозят, но не останавливают эволюционное движение. Сопряжение риска с переходом на качественно новый уровень бытия приводит к ускоренному обновлению цивилизационных парадигм. Современный уровень развития науки и техники формирует новый технологический уклад, связанный с освоением масштабного уровня от ***1 nm*** до ***100 nm***.

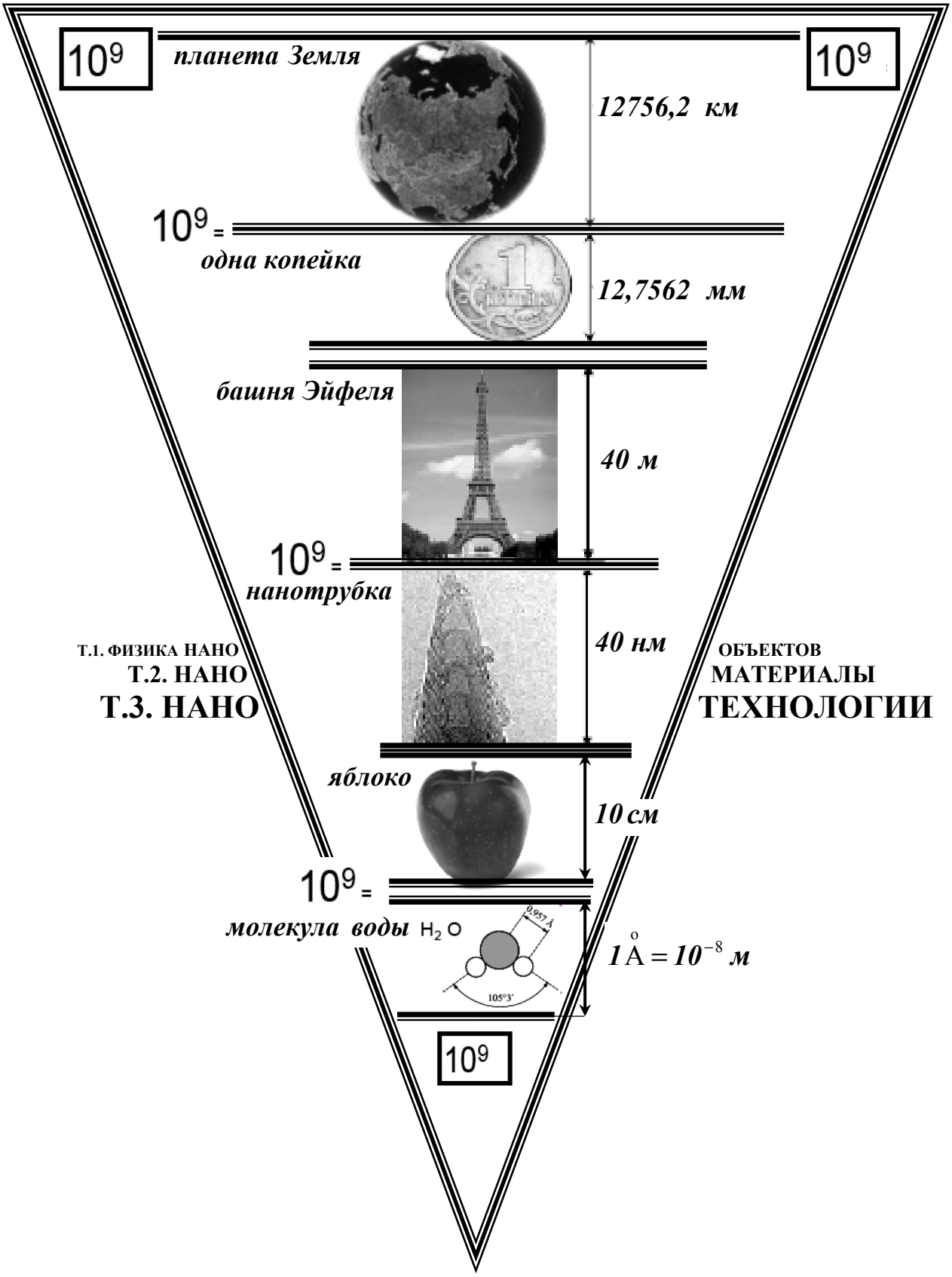
Новые принципы и подходы требуют от будущих специалистов:
− оригинального и независимого от внешних источников мышления;
− глубокого профессионального проникновения в суть природы того или иного процесса, явления, внутреннего устройства объекта исследования;
− настойчивого достижения поставленных целей для улучшения качества жизни и среды обитания, а не ее разрушения;
− уверенности в правильности выбранного пути и следования по нему;
− разумного сочетания личных интересов с общественными потребностями.

Авторы надеются, что нижеизложенный материал будет способствовать гармоническому развитию специалистов в области нанофизики и будет интересен другим читателям.

С.В. Терехов, *В.Н. Варюхин*, *В.М. Юрченко*

Терехов С.В., Варюхин В.Н., Юрченко В.М.

"Нано" – 10^{-9} (*от греч.* гном)



Оглавление

		Стр.
Введение.	***Нанотехнологии – методы получения нанообъектов, наноматериалов и объемных изделий с наноструктурой***……	7
Глава 1.	***Закономерности зарождения и роста нанообъектов***.....	11
	1.1. Гомогенное зародышеобразование…….	12
	1.2. Гетерогенное возникновение источника новой фазы.....	15
	1.3. Скорость нормального роста кристалла…….	17
	1.4. Рост ступенек на поверхности зародыша……...	19
	1.5. Причины различий размеров нанообъектов……...	22
	1.6. Теоретические модели кристаллизации……..	28
	1.6.1. Модель Колмогорова-Джонсона-Мэла-Аврами……	29
	1.6.2. Термодинамика «размытых» фазовых переходов……	32
	1.6.2.1. Модель идеальных фаз……..	33
	1.6.2.2. «Фаза пустоты» и «размытый» фазовый переход…..	41
Глава 2.	***Химический синтез нанопорошков и наноструктур***.....	49
	2.1. Золь-гель метод…….	52
	2.2. Гидро- и сольвотермальный синтез…….....	56
	2.3. Хемосорбционное наращивание слоев……...	61
	2.3.1. Метод молекулярного наслаивания……...	61
	2.3.2. Ионное наслаивание или «слой за слоем»……	63
	2.4. Синтез в микро- и нанореакторах……...	65
	2.5. Осаждение наночастиц из газовой фазы…….	71
	2.6. Плазмохимический метод получения нанообъектов…….	73
Глава 3.	***Физические и биохимические методы нанотехнологий***….....	77
	3.1. Методы распыления-осаждения……..……...	81
	3.2. Механическое измельчение материалов и механосинтез.....	86
	3.3. Компактирование нанопорошков…….....	89
	3.4. Интенсивная пластическая деформация..……...	95
	3.5. Сверхбыстрое охлаждение расплавов…….	99
	3.6. Стереолитография и обработка поверхности изделий……..	103
	3.7. Биоминерализация……	105
Глава 4.	***Методы получения поверхностных периодических структур***	109
	4.1. Литография и ее виды……...	110
	4.2. Формирование поверхностных периодических структур…..	113
	4.3. Плазменное травление.....	118
	4.4. Аспектное отношение наноструктур……...	122
	4.5. Диэлектрические слои субмикронных элементов…….....	124
	4.6. Самоорганизация нанокристаллов…….....	126

Стр.

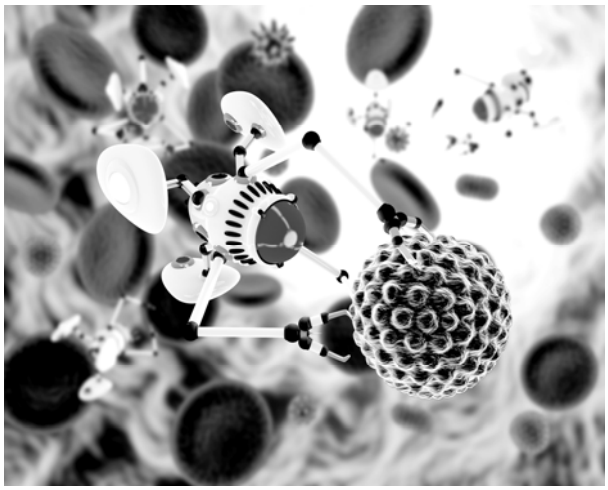
Глава 5. Приборы: микроскопия, спектроскопия, сканирование, измерение 133
5.1. Электронная микроскопия 135
5.2. Спектральный анализ 142
5.3. Сканирование поверхности 145
5.4. Микроскоп ближнего поля 153
5.5. Другие методы исследования нанообъектов 160

Глава 6. Наноскопические устройства, механизмы и машины 165
6.1. Наномеханические устройства 169
6.2. Электронные наноприборы 172
6.3. Наноэлектромеханические системы 177
6.4. Биологические нанотехнологии 183
6.5. Наномедицина 191

Глава 7. Будущее нанотехнологий: перспективы, проблемы, безопасность 197
7.1. Перспективы применения нанотехнологий 200
7.2. Нанотехнологии в аграрно-промышленном комплексе 206
7.3. Наноматериалы в строительстве 210
7.4. Биологическая безопасность 214
7.5. Крупнейшие научные центры нанотехнологий 220

Список использованных источников 223
Терминология 241
Справочные данные 253

Введение.
Нанотехнологии – методы получения нанообъектов, наноматериалов и объемных изделий с наноструктурой



Создание и промышленное производство технических приборов с малым потреблением энергии и элементами наномасштабного уровня требуют эволюционного преобразования существующих подходов к поиску и синтезу материалов с наперед заданными свойствами и характеристиками. Методы обработки исходных материалов с целью формирования условий самостоятельной или принудительной сборки атомов (молекул) в нанообъекты, наноструктуры или элементы наномасштабного уровня в материалах различного назначения называются *нанотехнологиями*.

Методы получения наноматериалов разделяют на диспергирующие (измельчающие, ***top-down*** – «*сверху-вниз*») и конденсационные (объединение ***botton-up*** – «*снизу-вверх*»). Среди известных нанотехнологий выделяют:

− *химические* (осаждение; золь-гель метод; термическое разложение или пиролиз; газофазные химические реакции; гидролиз; электроосаждение; криохимический синтез и т.д.);

− *механические* (различные способы измельчения; механосинтез; механическое легирование; компактирование наноструктурированных порошков; интенсивная пластическая деформация классических материалов и т.д.);

− *физические* (фазовые переходы типа испарение-конденсация, например, магнетронное распыление компонентов с последующим осаждением на подложку; контролируемая кристаллизация аморфных систем; синтез нанопорошков в заданных атмосфере и температурном диапазоне; электрический взрыв проволок и т.д.);

− *биологические* (внутри- и внеклеточные методы).

По типу образующихся структур нанотехнологии формируют такие объекты как:

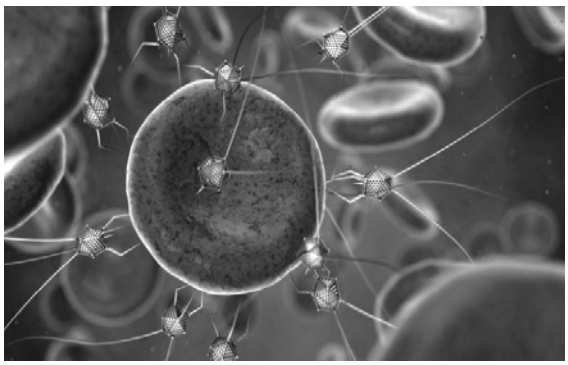
− наноточки, наночастицы (размерность ***0D***);

− вискеры, нанотрубки, нановолокна (***1D***);

− нанопленки, нанопокрытия (***2D***);

− нанопорошки, объемные наноматериалы (***3D***).

В зависимости от агрегатного состояния среды, в которой образуются нанообъекты, наноструктуры и наноэлементы, технологии делятся на твердофазные; жидкие; газообразные и плазменные.



При синтезе наночастиц и наноматериалов наиболее широко используют такие методы как: 1) газофазные реакции; 2) разложение нестабильных соединений; 3) криохимический синтез; 4) золь-гель метод; 5) сольво- и гидротермальный синтез; 6) микроэмульсионный метод; 7) осаждение из растворов; 8) жидкофазное восстановление; 9) ударно-волновой (детонационный) метод; 10) механосинтез; 11) диспергирование и компактирование нанопорошков; 12) деформацию; 13) самораспространяющийся высокотемпературный синтез (***СВС***); 14) плазмохимический метод; 15) левитационно-струйный метод; 16) испарение-конденсация; 17) электрический взрыв проводников; 18) электролитический метод; 19) радиационные и другие методы.

Большинство перспективных нанотехнологий использует свойство коллективной реакции атомов на внешнее воздействие. Такая самоорганизация частиц вещества лежит в основе всех методов, использующих технологии ***botton-up*** («*снизу-вверх*»). Основной проблемой таких подходов является создание таких условий, при которых происходит самопроизвольная или принудительная сборка атомов в нанообъекты (рис. В.1). Природным аналогом этого метода является формирование биосистем под влиянием ДНК-кода. Наличие такого «архитектора» и «строителя» в одном лице позволяет «воспроизводить» как природные, так и создавать новые объекты. Основными причинами «слипа-

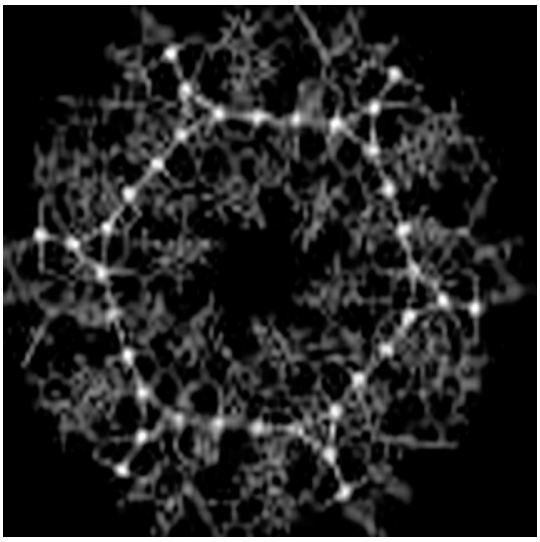


Рис. В.1. *Самосборка атомов в шестиугольную структуру*

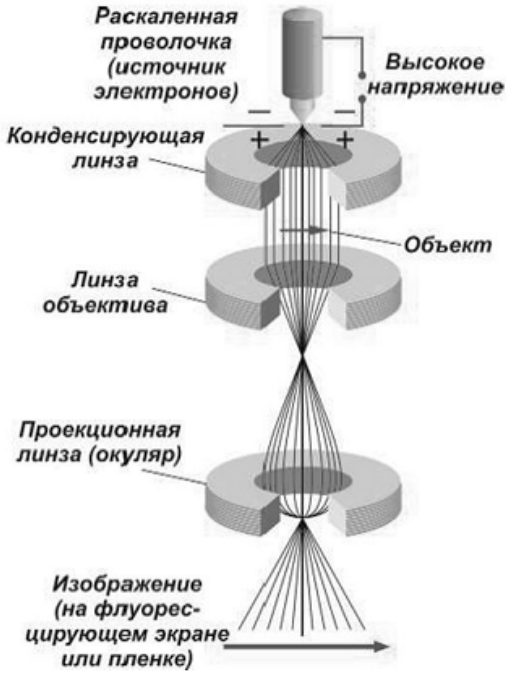


Рис. В.2. *Схема функционирования просвечивающего электронного микроскопа*

ния» частиц являются атомарные силы, которые стремятся уменьшить поверхностную энергию образующейся частицы. Следует отметить, что возникновение изотропных наночастиц приводит к формированию «правильных» многогранников, а анизотропных – к ориентационно-упорядоченным массивам. Реализация самосборки может происходить под влиянием внешних полей, за счет капиллярных сил или противоречий в физических или химических характеристиках атомов (молекул).

Контроль за технологическим процессом может осуществляться с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. В.2). Так как электронный поток достаточно сильно поглощается веществом, то образец для контроля должен иметь толщину не более ***100 нм***, поэтому его изготовление является сложной технической задачей. Помимо просвечивающего электронного микроскопа применяют приборы сканирующей зондовой микроскопии. Они позволяют не только зафиксировать распределение частиц на поверхности исследуемого образца, но и открывают возможность их манипулированием для размещения в заданных местах. Для наблюдения атомов надо, чтобы игла микроскопа (зонд) могла перемещаться на расстояния не более диаметра частицы, на конце зонда должно умещаться не более одного атома и необходимо измерять силу вза-

имодействия. Вывод получаемой информации осуществляется на дисплей компьютера. Отметим, что для определения расположения атомов в нанообъектах, применяются и другие физические приборы (сканирующая зондовая микроскопия: атомно-силовая и туннельная; рентгеновские установки и другие).

Производство нанообъектов и наноматериалов приводит к порождению структур, удивительно похожих на природные ландшафты и технические механизмы (рис. В.3).

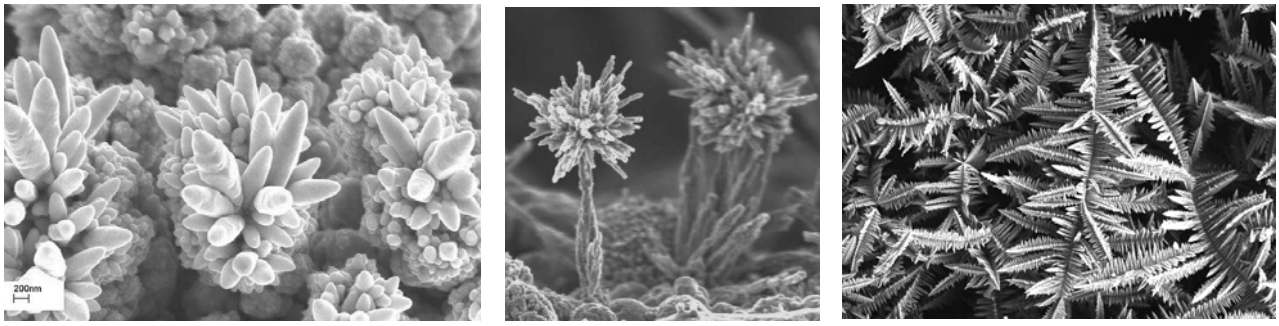


Рис. В.3. *Наномасштабная* «*природа*»

Развитие нанотехнологий открывает новые горизонты в освоении окружающей среды, в создании принципиально новых технических устройств и научных направлений, что потребует новых смелых идей и творческого подхода молодых ученых.

Глава 1.
Закономерности зарождения и роста нанообъектов

Достижение внешними условиями критических значений вынуждает систему (фаза α) изменять свою внутреннюю структуру, что проявляется в зарождении и росте новой фазы β. Это происходит потому, что система теряет устойчивость и осуществляет поиск нового энергетически более выгодного положения. Разности интенсивных величин в старом (фаза α) и новом (фаза β) устойчивых положениях являются движущими силами фазовых переходов. При постоянных значениях давления P и температуры T движущей силой фазового превращения является разность химических потенциалов компонентов в разных фазах, которая называется *пересыщением*:

$$\Delta\mu_i^{\alpha\to\beta} = \mu_i^{\beta}(P,T,c_j) - \mu_i^{\alpha}(P,T,c_j). \qquad (1.1)$$

Если при фазовом переходе отсутствует тепловой эффект, взаимодействие компонента i с другими компонентами невелико, а его концентрация в пересыщенном растворе равна c (в насыщенном растворе c_S), то *пересыщение* для одного моля раствора определяется по формуле

$$\Delta\mu^{\alpha\to\beta} = RT\ln\left(\frac{c}{c_S}\right), \qquad (1.2)$$

где $R = \boldsymbol{8{,}3145\ Дж/(моль\cdot К)}$ – универсальная газовая постоянная. Для вычисления *пересыщения* при переохлаждении жидкого раствора ниже температуры кристаллизации (как это обычно происходит при получении аморфных материалов) используют формулу

$$\Delta\mu^{\alpha\to\beta} = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m}, \qquad (1.3)$$

здесь ΔH_m и T_m – энтальпия и температура плавления, $\Delta T = T_m - T$ – переохлаждение.

Зарождение новой фазы внутри матрицы происходит в некоторых областях, которые называют *зародышами*. Рост зародышей новой фазы

увеличивает долю превращенного объема, а растворение зародышей в исходной матрице тормозит процесс преобразования. В зависимости от условий возникновения зародышей и их роста процессы образования новой фазы разделяют на: гомогенные, гетерогенные, изотермические, неизотермические и т.д.

1.1. Гомогенное зародышеобразование

Зародыши новой фазы образуются в результате флуктуаций структуры ближнего порядка при постоянной температуре и их рост (без изменения состава раствора) начинается при достижении сверхкритических размеров. Пересыщенная матрица является метастабильной фазой по отношению к возникновения в ней центров зарождения новой структуры. В ней происходит два процесса: зарождение (зародышеобразование, *нуклеация*) и рост области, занятой фазой β.

Появление новой фазы связано с преодолением энергетического барьера. Пусть состояние системы описывается характеристической функцией (потенциалом) Гиббса G. Тогда фазовое превращение происходит под действием разности значений энергий Гиббса для возникающей и исходной фаз

$$\Delta G^{\alpha\to\beta} = G^{\beta} - G^{\alpha} < 0. \qquad (1.4)$$

Например, при появлении кристаллического зародыша критического размера в жидкой фазе можно представить аддитивными членами, описывающими объемную и поверхностную составляющие

$$\Delta G^{\alpha\to\beta} = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma, \qquad (1.5)$$

где r – радиус зародыша, ΔG_V и $\gamma = \Delta G_S$ – соответственно объемная и поверхностная плотности изменения энергии Гиббса. Формула (1.5) записана в предположении сферической формы зародыша, который может содержать всего несколько атомов, но, тем не менее, рассматривается как некая подсистема исходной матрицы. Функция (1.5) имеет экстремум при некотором критическом значении радиуса r (рис. 1.1)

$$\frac{\mathrm{d}\Delta G^{\alpha\to\beta}}{\mathrm{d}r} = 4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r\gamma\big|_{r=r_c} = 0 \;\Rightarrow\; r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}, \qquad (1.6)$$

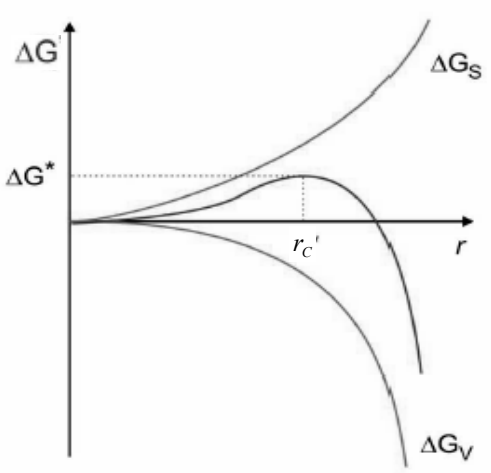


Рис. 1.1. *Зависимость изменения энергии Гиббса от радиуса зародыша при фазовом переходе*

а энергетический барьер равен

$$\Delta G^* = \frac{16}{3}\frac{\pi\gamma^3}{(\Delta G_V)^2}. \qquad (1.7)$$

Число зародышей, возникающих в единице объема за единицу времени, называют *скоростью зародышеобразования* I. Определим скорость зародышеобразования в приближении локального (детального) равновесия. Будем считать, что время установления термодинамического равновесия между зародышами разных размеров мало по сравнению со временем установления фазового равновесия в системе. Эти гипотезы означают, что между зародышами различных размеров установилось локальное термодинамическое равновесие.

В равновесии число зародышей критического размера N_r связано с общим числом позиционных мест N, в которых могут появиться зародыши, распределением Больцмана

$$N_r = N\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right). \qquad (1.8)$$

Присоединение дополнительного атома к зародышу критического размера сдвигает равновесие в сторону зародышей бóльшего размера. Из курса химической кинетики известно, что по закону действующих масс Гульдберга-Вааге скорость этой реакции (скорость зародышеобразования I) будет пропорциональна произведению числа частиц на границе раздела фаз N_S на число критических зародышей N_r:

$$I = Z\frac{k_B T}{h} N_S N_r \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right), \qquad (1.9)$$

здесь Z – множитель Зельдовича, $k_B = 1{,}3807\cdot 10^{-23}$ ***Дж/К*** – постоянная

Больцмана, $h = 6{,}6261 \cdot 10^{-34}$ ***Дж·с*** – постоянная Планка, ΔG_A – энергия активации процесса переноса атома из фазы α в фазу β. Энергетические параметры ΔG^* и ΔG_A принято называть *термодинамическим* и *кинетическим* барьером, соответственно. В формуле (1.9) множитель Зельдовича учитывает тот факт, что в процессе перехода зародыша в закритическую область принимают участие все зародыши критического размера, энергия которых отличается от максимальной на величину не более теплового кванта $k_B T$ (рис. 1.2). Таким образом, коэффициент Зельдовича

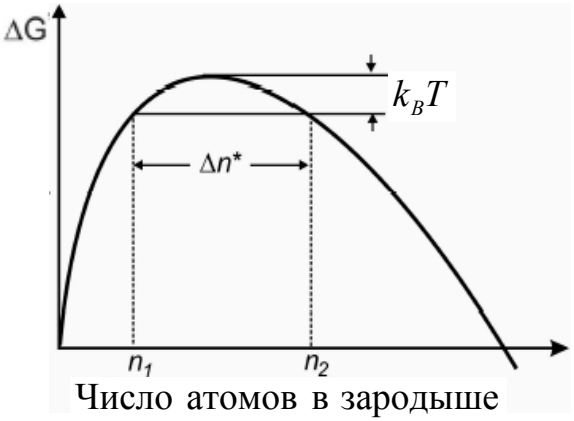


Рис. 1.2. *Число критических зародышей, чья энергия отлична от максимальной на величину не более теплового кванта*

$$Z = \Delta n^* = 2\sqrt{\frac{3k_B T\, n^{*3}}{\Delta G^*}}, \qquad (1.10)$$

где n^* – число частиц в зародыше критического размера.

Величина *термодинамического* барьера ΔG^* зависит от пересыщения и будет тем ниже, чем выше пересыщение. Поэтому при малых пересыщениях зародышеобразование является практически невозможным. *Кинетический* барьер ΔG_A препятствует перескоку атома из состояния равновесия в одной фазе в аналогичное состояние в другой фазе. Перескок осуществляется путем перемещения атома в вязкой среде, поэтому величину *кинетического* барьера принимают равной энергии активации вязкого течения ΔG_η. Например, кристаллизация из жидкой фазы при низких температурах происходит в достаточно вязкой среде, поэтому *кинетический* барьер является высоким. Для образования наноструктур в жидких и газовых средах при обычной или повышенной температуре кинетическая экспонента близка к единице, т.е. $\Delta G_A \approx 0$ и для появления нанообъекта требуется преодоление только *термодинамического* барьера.

Таким образом, для *гомогенного зародышеобразования* требуется высокое пересыщение (низкий *термодинамический* барьер) гомогенной системы с достаточно низкой вязкостью (низкий *кинетический* барьер), в которой отсутствуют посторонние примеси и границы, которые при определенных условиях могут стать центрами зарождения новой фазы.

1.2. Гетерогенное возникновение источника новой фазы

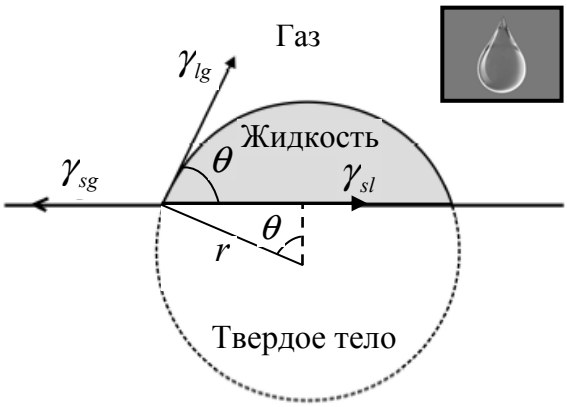


Рис. 1.3. *Растекание капли по твердой поверхности*

Прежде, чем перейти к рассмотрению закономерностей гетерогенного зародышеобразования, исследуем поведение микроскопической капли жидкости на твердой поверхности. При отсутствии внешних сил капля стремится принять форму сферы, а ее контакт с любой поверхностью видоизменяет эту форму за счет сил взаимодействия жидкой капли с поверхностью (рис. 1.3).

Обозначим через θ краевой угол смачивания (угол контакта) жидкостью в виде сферического сегмента с радиусом кривизны r твердой подложки. Удельные свободные поверхностные энергии γ на границах раздела фаз обозначим как: твёрдое тело-жидкость – γ_{sl} (индекс *sl – solid-liquid*); жидкость-газ – γ_{lg} (*lg – liquid-gas*); твёрдое тело-газ – γ_{sg} (*sg – solid-gas*), соответственно. Проекция радиуса кривизны на подложку равна $r\sin\theta$, а площади поверхности капли, контактирующей с газовой атмосферой –

$$S_{lg} = 2\pi r^2(1-\cos\theta) \tag{1.11}$$

и подложкой –

$$S_{sl} = \pi r^2 \sin^2\theta. \tag{1.12}$$

Следовательно, поверхностная энергия капли равна

$$\Phi = S_{lg}\gamma_{lg} + S_{sl}(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}). \quad (1.13)$$

Из рис. 1.3 видно, что условием равновесия является выполнение соотношения Юнга

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg}\cos\theta. \quad (1.14)$$

Объем шарового сегмента вычисляется по формуле

$$V_l \approx \frac{\pi r^3}{3}(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta). \quad (1.15)$$

Вне зависимости от того, как меняет свою форму капля жидкости, ее объем остается неизменным, поэтому выполняется равенство

$$dV_l = \left(\frac{\partial V_l}{\partial r}\right)_\theta dr + \left(\frac{\partial V_l}{\partial \theta}\right)_r d\theta = 0. \quad (1.16)$$

С учетом формулы (1.15) из равенство (1.16) найдем зависимость радиуса кривизны от угла смачивания

$$\frac{dr}{r} = -\frac{(1+\cos\theta)\sin\theta}{(1-\cos\theta)(2+\cos\theta)}d\theta. \quad (1.17)$$

Экстремум поверхностной энергии (1.13) удовлетворяет уравнению вида (1.15).

Если зародышеобразование происходит на поверхности, то изменение энергии Гиббса определяется по уравнению вида (1.5)

$$\Delta G^{\alpha\to\beta} = V_l\Delta G_V + \Phi, \quad (1.18)$$

здесь $\Delta G_V = N\Delta\mu / V_l = \Delta\mu / \nu_l$, ν_l – молярный объем вещества зародыша. Дифференцируя выражение (1.18) по переменной r и приравнивая ее к нулю, найдем радиус критического зародыша новой фазы

$$r_c = \frac{2\gamma_{lg}\nu_l}{\Delta\mu}. \quad (1.19)$$

Формула (1.19) демонстрирует независимость радиуса кривизны критического зародыша от контактного угла.

Подстановка найденных величин в выражение (1.18) дает следующее выражение для термодинамического барьера в случае гетерогенного зарождения новой фазы

$$\Delta G^*_{гет} = \Delta G^*_{гом}\varphi(\theta), \quad (1.20)$$

где энергетический барьер гомогенного зародышеобразования $\Delta G^*_{гом}$ вычисляется по формуле (1.7), а *функция смачивания*

$$\varphi(\theta) = \frac{1}{4}(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta). \qquad (1.21)$$

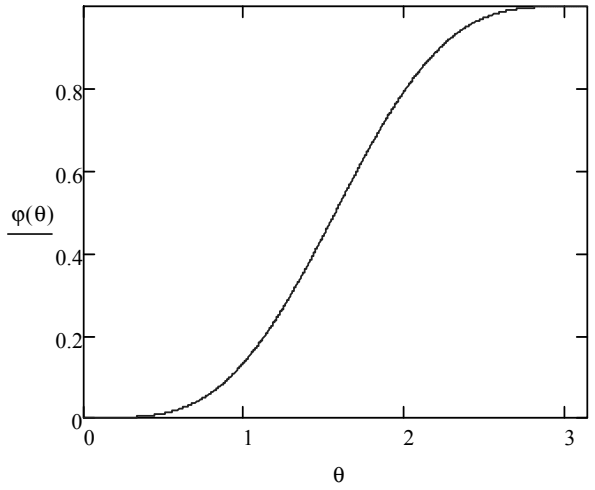


Рис. 1.4. *График функции смачивания*

Так как контактный угол изменяется в диапазоне от ***0*** до ***π***, то функция смачивания (рис. 1.4) принимает значения из интервала от ***0*** до ***1***. При полном смачивании ($\theta = 0$) термодинамический барьер гетерогенного зародышеобразования равен ***0***. При отсутствии смачивания ($\theta = \pi$) гомогенное и гетерогенное зарождения новой фазы подобны друг другу, так как поверхность не влияет на величину термодинамического барьера.

Переходы через термодинамический и кинетический энергетические барьеры способствуют росту зародыша новой фазы. Рассмотрим факторы, влияющие на скорость роста зародыша новой фазы.

1.3. Скорость нормального роста кристалла

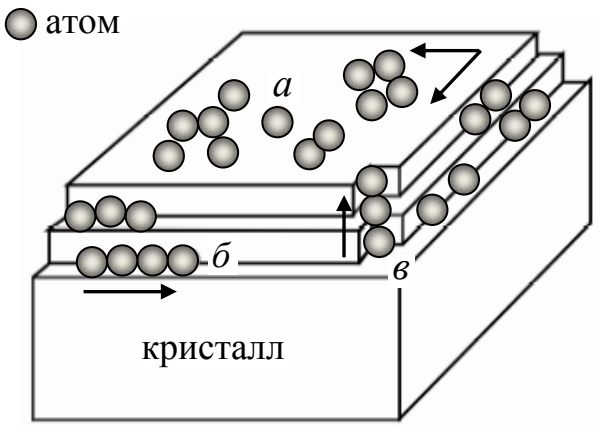


Рис. 1.5. *Места осаждения атомов*: *а – плоскость*; *б – ступенька*; *в – уступ*

Осаждение атомов на поверхности кристалла или на его ступенях и уступах приводит к росту твердой фазы. В зависимости от места адсорбции частицы выделяют места присоединения атома (рис. 1.5) к кристаллу: плоскость – атом занимает свободное место на поверхности; ступенька – он располагается вдоль ступеньки; уступ – частица заполняет вакантное место вдоль уступа.

А.А. Чернов писал: «Присоединение новых частиц к атомно шероховатым (диффузным) поверхностям происходит с микроскопической точки зрения в любом месте, так что поверхность в процессе роста смещается по нормали к самой себе в каждой своей точке. Такой рост называют *нормальным*. Атомно гладкие поверхности, напротив, растут путем последовательного отложения слоев, т.е. тангенциального перемещения ступеней. Такой рост называют *тангенциальным* или *послойным*».

Для роста следующего слоя атомов на плоскости должен появиться двумерный зародыш, присоединение частиц к которому является энергетически выгодным процессом. Существование такой плоскости возможно только при низких температурах, так как при высоких температурах начинаются случайные блуждания атомов, приводящие к искривлению плоскости. Рост поверхностей в виде ступенек и уступов не требует образования ***2D***-зародыша, но эти поверхности являются неустойчивыми при любых температурах. Отметим, что рост кристалла происходит в направлении нормали к поверхности зародыша, поэтому его называют *нормальным ростом*.

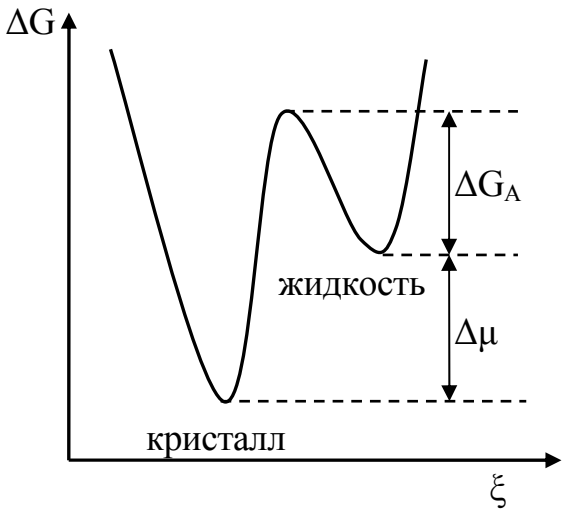


Рис. 1.6. *Зависимость разности энергий Гиббса* ΔG *сосуществующих фаз от полноты реакции превращения* ξ

При переходе из переохлажденной жидкости в кристалл (рис. 1.6) атом должен преодолеть энергетический барьер. Его появление обусловлено необходимостью разрыва связей между атомами в жидкой фазе при переходе частиц в твердое состояние. Скорость роста кристалла *u* пропорциональна разности между потоками атомов к поверхности (J_1) и от поверхности (J_2) зародыша:

$$u = a\left(\frac{a}{\delta}\right)^2 (J_1 - J_2), \qquad (1.22)$$

здесь a – диаметр частицы, $\left(\frac{a}{\delta}\right)^2$ – доля поверхности, на которую могут адсорбироваться атомы (молекулы), δ – среднее расстояние между позициями, в которых возможно присоединение атомов. Потоки J_1 и J_2 задаются формулами

$$J_1 = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_A + \Delta\mu}{RT}\right), \tag{1.23}$$

$$J_2 = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right), \tag{1.24}$$

где ν – частота колебаний частиц. Подстановка выражений (1.23) и (1.24) в формулу (1.22) для скорости нормального роста кристалла приводит к равенству

$$u = a\nu\left(\frac{a}{\delta}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right)\left(1-\exp\left(-\frac{\Delta\mu}{RT}\right)\right). \tag{1.25}$$

Уравнение (1.25) описывает процесс нормального роста кристалла, контролируемого диффузией на границе раздела, что происходит, когда составы фаз по обе стороны фронта одинаковы. Реальный процесс роста кристаллов может состоять из многих стадий: диффузионное перемещение частиц из матрицы к растущему кристаллу; диффузию частиц по поверхности зародыша как с учетом, так и без учета боковых (латеральных) взаимодействий; протекание химических реакций и т.п. Поэтому скорость роста кристалла определяется скоростью самой медленной стадии, которая называется *лимитирующей*.

1.4. Рост ступенек на поверхности зародыша

Адсорбция атомов на ступеньках и уступах является более вероятным событием, чем их осаждение на плоской поверхности кристалла. Кроме того, кристалл может расти за счет образования ступенек, среди которых выделяют наноступени (совпадают по размеру с адсорбирующимся атомом радиуса ***0,03…0,25 нм***) и макроступени. Вклад макроступеней в общую скорость роста зародыша невелик, так как для их развития требуется значительно большее время, чем эволюция наноступеней.

Рост ступенек существенно зависит от агрегатного состояния среды (газ, жидкость, раствор). В качестве примера рассмотрим рост кристалла в газовой атмосфере. Пусть на гладкой поверхности зародыша возникла наноступенька в виде ***2D***-мерного зародыша или выхода на поверхность винтовой дислокации. Процесс роста кристалла проходит три стадии (рис 1.7): 1) адсорбция атома между ступеньками; 2) адсорбция атома на поверхность зародыша и его диффузия по направлению к ступенькам; 3) осаждение атома в месте выхода ступени.

Поток атомов к поверхности кристалла определяется давлением P газа и температурой среды T

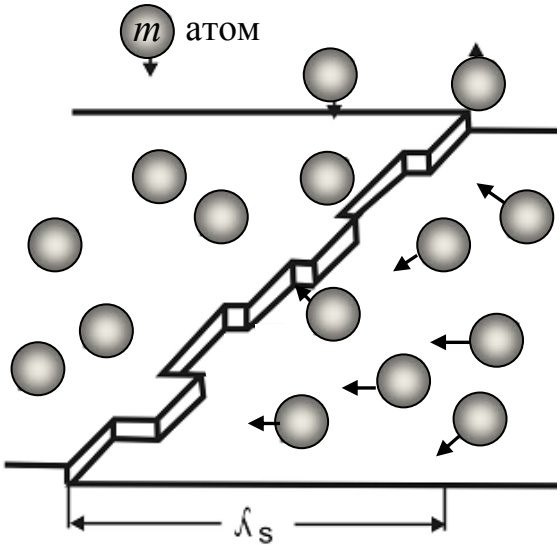


Рис. 1.7. *Рост кристалла при конденсации из газовой атмосферы*

$$J_{адс} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \qquad (1.26)$$

где m – масса частицы. Поток атомов, покидающих поверхность кристалла, равен отношению концентрации адсорбированных на поверхности атомов $c_{адс}$ к среднему времени τ_s их пребывания на ней. При динамическом равновесии эти потоки равны между собой, но направлены в разные стороны. Следовательно, равновесная концентрация атомов $c_{адс}^{равн}$ на поверхности кристалла вычисляется по формуле

$$c_{адс}^{равн} = \frac{P\tau_s}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \qquad (1.27)$$

причем среднее времени τ_s равно

$$\tau_s = \frac{1}{\nu}\exp\left(\frac{\Delta H_{дес}}{RT}\right), \qquad (1.28)$$

где ν – частота колебаний частиц, $\Delta H_{дес}$ – энтальпия десорбции атомов с поверхности зародыша. Если учесть, что при равновесии давление га-

за определяется выражением

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{исп}}{RT}\right), \tag{1.29}$$

здесь $\Delta H_{исп}$ – энтальпия испарения кристаллического вещества. Подстановка формул (1.28) и (1.29) в равенство (1.27) дает соотношение

$$c_{адс}^{равн} = c_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{исп} - \Delta H_{дес}}{RT}\right), \tag{1.30}$$

где величина $c_0 = \dfrac{P_0}{\nu\sqrt{2\pi m k_B T}}$. Разность энтальпий $\Delta H_{исп} - \Delta H_{дес}$ определяет энергию, необходимую для переноса атома от ступени к плоской поверхности.

Среднее расстояние λ_s (рис. 1.7), которое должен пройти адсорбированный атом по поверхности кристалла, определяется его подвижностью (коэффициентом поверхностной диффузии D_s)

$$\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}\,. \tag{1.31}$$

По закону Аррениуса величина

$$D_s = D_{s0} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{RT}\right), \tag{1.32}$$

где $D_{s0} = a^2\nu$, a – диаметр частицы, ν – частота колебаний атома вблизи места адсорбции, ΔE_D – энергия активации диффузионного процесса. Подставив формулы (1.28) и (1.32) в (1.31), получим

$$\lambda_s = a \exp\left(\frac{\Delta H_{дес} - \Delta E_D}{2RT}\right). \tag{1.33}$$

Так как теплота десорбции превышает энергию активации диффузии, то длина диффузии λ_s значительно превосходит диаметр атома a.

Скорость роста отдельной ступеньки определяется разностью потоков частиц к углублению ступени и от него (положения энергетических минимумов подобны изображенным на рис. 1.6). Потоки j_1 и j_2 задаются формулами

$$j_1 = \nu \exp\left(-\frac{\Delta Q + \Delta\mu}{RT}\right), \tag{1.34}$$

$$j_2 = \nu a^2 n_{стац} \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right), \quad (1.35)$$

где ν – частота колебаний частиц, ΔQ – энергетический барьер, пересыщение $\Delta\mu$ определяется разностью теплот испарения и десорбции. Скорость роста ступеньки (δ – среднее расстояние между ступенями)

$$u_c = a\left(\frac{a}{\delta}\right)(j_1 - j_2). \quad (1.36)$$

При малом пересыщении ($\Delta\mu \approx 0$) скорость (1.36) вычисляется по формуле

$$u_c = 2a^2 \beta_{стац}(n_{стац} - n_{равн}), \quad (1.37)$$

где константа $\beta_{стац} = \nu a \frac{a}{\delta} \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right)$.

В качестве скорости диффузии можно принять среднюю скорость перемещения адсорбированного атома по поверхности кристалла

$$\frac{\lambda_s}{\tau_s} = \frac{D_s}{\lambda_s} = a\nu \exp\left(-\frac{\Delta H_{дес} - \Delta E_D}{2RT}\right). \quad (1.38)$$

Для того чтобы диффузия была лимитирующей стадией роста ступеньки, необходимо выполнение условия

$$\frac{D_s}{\lambda_s} << \beta_{стац}, \quad (1.39)$$

т.е. $\Delta H_{дес} - \Delta E_D > 2\Delta Q$. Торможение роста кристалла на той или иной стадии приводит к различию размеров формирующихся наночастиц.

1.5. Причины различий размеров нанообъектов

1) *Рост кристаллов из раствора*. Лимитирующей стадией роста нанообъекта может оказаться диффузия, особенно, если в растворе присутствует малая концентрация атомов кристаллизующегося вещества. В этом случае скорость роста сферической частицы радиуса r определяют формулой

$$\frac{dr}{dt} = D(c - c_s)\frac{V_m}{r}, \quad (1.40)$$

где D – коэффициент диффузии атомов кристаллизующегося вещества, c – их концентрация в растворе, c_s – концентрация вблизи поверхности кристалла, V_m – молярный объем зародыша. Решение уравнения (1.40) с начальным условием $r(0) = r_0$ (в приближении постоянства концентрации c кристаллизующегося вещества в растворе) имеет вид

$$r^2 = \frac{dr}{dt} = k_D t + r_0^2, \qquad (1.41)$$

здесь $k_D = 2D(c - c_s)V_m$.

Оценим распределение частиц по размерам при диффузионном росте нанообъекта (формула (1.41)). Пусть радиусы двух сферических объектов отличаются друг от друга на величину δr_0, тогда разность их радиусов в результате роста увеличится согласно уравнению

$$r\,\delta r = r_0 \delta r_0 . \qquad (1.42)$$

При учете формулы (1.41) оно запишется в виде

$$\delta r = \frac{r_0 \delta r_0}{\sqrt{k_D t + r_0^2}} . \qquad (1.43)$$

Из соотношения (1.43) видно, что различия в размерах нанообъектов уменьшаются с увеличением длительности технологического процесса и размера частиц, формирующих зародыш.

Если диффузия не является лимитирующей стадией роста кристалла, то она обеспечивает быстрый перенос атомов из материнской фазы к поверхности зародыша. В этом случае концентрации атомов вещества кристалла в объеме матрицы и вблизи поверхности растущего зародыша близки друг к другу (кристаллизация в концентрированных растворах или рост зародыша при адсорбции атомов из газовой атмосферы). При этом возможен послойный или спиральный рост зародыша.

2) *Послойный рост зародыша* (рис. 1.8) связан с образованием новых слоев, скорость появления которых пропорциональна площади зародыша. Она определяется формулой

$$\frac{dr}{dt} = k_m r^2, \qquad (1.44)$$

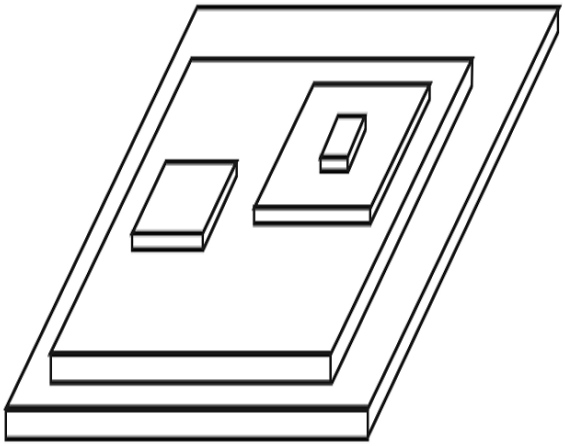


Рис. 1.8. *Послойный рост кристалла путем рождения двумерных зародышей*

здесь k_m – константа, зависящая от концентрации кристаллизующегося вещества и температуры. Решение уравнения (1.44) с начальным условием $r(0) = r_0$ при постоянстве других величин имеет вид

$$r^{-1} = r_0^{-1} - k_m t\,. \qquad (1.45)$$

Изменения различия в радиусах двух нанообъектов определяется формулой (с учетом равенства (1.45))

$$\delta r = \frac{r^2 \delta r_0}{r_0^2} = \frac{\delta r_0}{(1 - k_m r_0 t)^2}\,. \qquad (1.46)$$

Так как радиус кристалла не может быть бесконечным, то в формуле (1.46) величина $k_m r_0 t < 1$. Из этой формулы видно, что увеличение длительности процесса способствует бóльшему разбросу частиц по размерам. Поэтому послойный рост кристалла должен подавляться при производстве наночастиц с малыми отличиями по размерам.

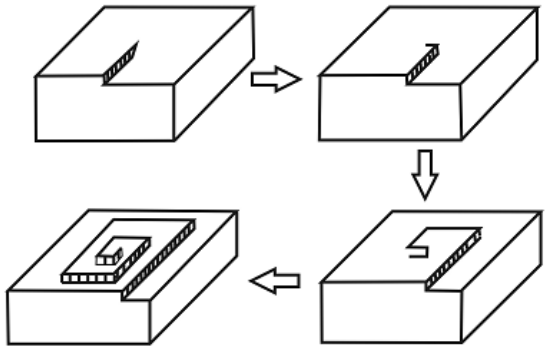


Рис. 1.9. *Стадии развития спирали при росте кристалла*

3) *Спиральный рост кристалла* (рис. 1.9) происходит при постоянстве числа мест, к которым присоединяются атомы. Поэтому скорость роста зародыша не зависит от его размеров, т.е.

$$\frac{dr}{dt} = k_p\,, \qquad (1.47)$$

где k_p – константа, зависящая только от температуры. Решение уравнения (1.47) с начальным условием $r(0) = r_0$ для изотермического процесса имеет вид

$$r = r_0 + k_p t\,. \qquad (1.48)$$

Формула (1.48) показывает, что размер кристалла растет со временем

по линейному закону. Разность размеров двух нанообъектов остается неизменной, т.е. выполняется равенство $\delta r = \delta r_0$. Это означает, что с ростом кристаллов относительное различие их размеров $\delta r / r$ уменьшается. Другими словами, спиральный рост кристаллов благоприятствует получению наночастиц с малым разбросом по размерам.

На рис. 1.10 схематически показано изменение относительного различия размеров двух нанообъектов в зависимости от механизма роста и времени. Из этого рисунка видно, что наиболее узкое распределение наночастиц по размерам реализуется при спиральном росте кристаллов. В реальных технологических процессах может происходить смена механизмов роста кристалла в силу многофакторности метода получения объекта. В зародышах достаточно малых размеров маловероятно зарождение винтовой дислокации, поэтому происходит *послойный рост*. Когда зародыши достигают определенного размера, то вблизи их поверхности наблюдается снижение концентрации атомов кристаллизирующегося вещества. Обеднение окружающего пространства атомами вещества зародыша указывает на смену лимитирующего процесса: им становится диффузия. Стадия роста кристалла, контролируемая диффузией, создает благоприятные условия для получения монодисперсных наночастиц. Регулировать процесс роста можно путем разбавления растворов вязкими полимерами, которые также уменьшают коэффициент диффузии основного вещества.

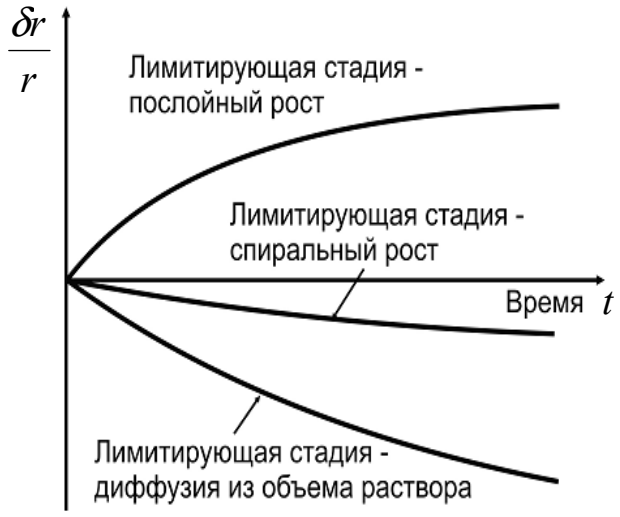


Рис. 1.10. *Изменение относительной разности размеров двух нанообъектов в зависимости от времени и механизма роста кристалла*

В случае полидисперсных систем для разделения наночастиц с диаметром ***1…100 нм*** используют метод размерно-селективного осаждения. Этот метод позволяет разделять частицы с разницей в размерах от

1,5 Å и получать монодисперсные коллоидные растворы. Он базируется на плавном уменьшении сродства частиц поверхностного слоя к растворителю. Если полярность раствора невелика, то вначале в осадок выпадают самые большие по размеру частицы. Для разделения наночастиц применяют осадители, которые приводят к изменению полярности раствора. Эффективными методами разделения нанообъектов по размерам являются методы, которые используют молекулярные сита (см. также ***п. 2.4 б***, ***Глава 2***, ***Том 3***). На рис. 1.11 показана схема и снимки адсорбента из мезопористого материала МСМ (оксид кремния).

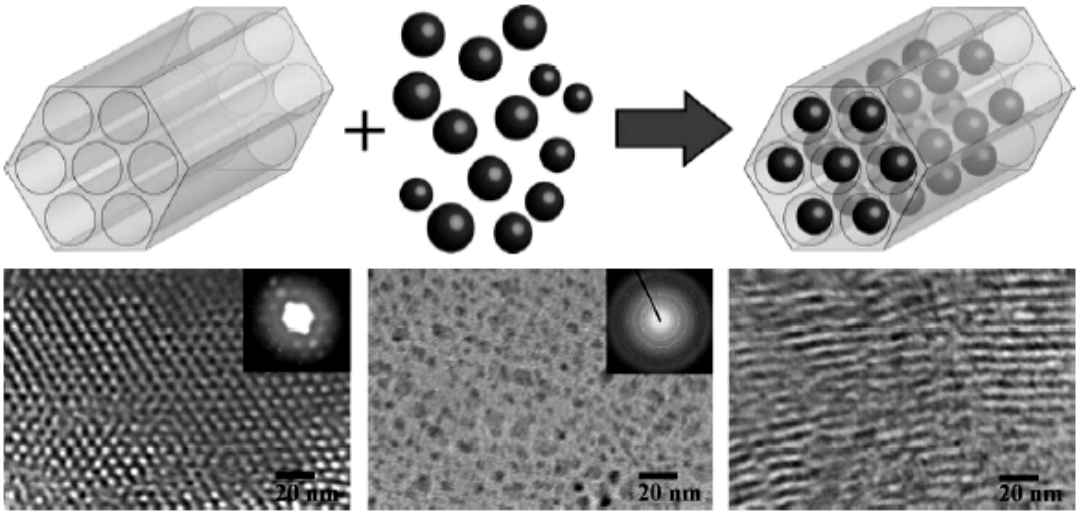


Рис. 1.11. *Схема размерно-селективного разделения наночастиц мезопористым оксидом кремния*

В целом, процесс зарождения новой фазы можно представить в виде появления зародышей критического размера (*процесс нуклеации*), способных к росту, и их дальнейший рост путем присоединения частиц из матрицы к зародышу. Скорости зарождения и роста новых фаз зависят от пересыщения $\Delta\mu$, что схематично показано на рис. 1.12. Из рис. 1.12 видно, что скорости нуклеации и роста по-разному зависят от пересыщения. Это дает возможность создания управляемой кристаллизации: скорость роста растет с увеличением пересыщения, а скорость нуклеации остается практически равной нулю до некоторого уровня пересыщения. Отметим, что растворению зародышей новой фазы отвечают отрицательные значения скорости роста.

Рис. 1.12. *Зависимость скоростей нуклеации и роста новой фазы от пересыщения* (*схематично*)

Существенную роль в формировании размера нанообъекта и его формы играет стадия нуклеации (см. рис. 1.12). По классической термодинамике достижение системой равновесного состояния сопровождается приобретением зародышем сферической формы. Однако кинетический подход указывает на зависимость формы от кристаллографической ориентации ростовых плоскостей, что приводит к формированию анизотропных наносистем. До достижения равновесия метастабильные формы нанокристаллов могут фиксироваться за счет условий в реакционных зонах. Например, контроль условий синтеза и правильный подбор компонентов растворов позволяет получать наночастицы селенида кадмия CdSe в виде нанострелок (рис. 1.13 *а*), «нанопропеллеров» (рис. 1.13 *б*), нанопрутов и «нанослезинок».

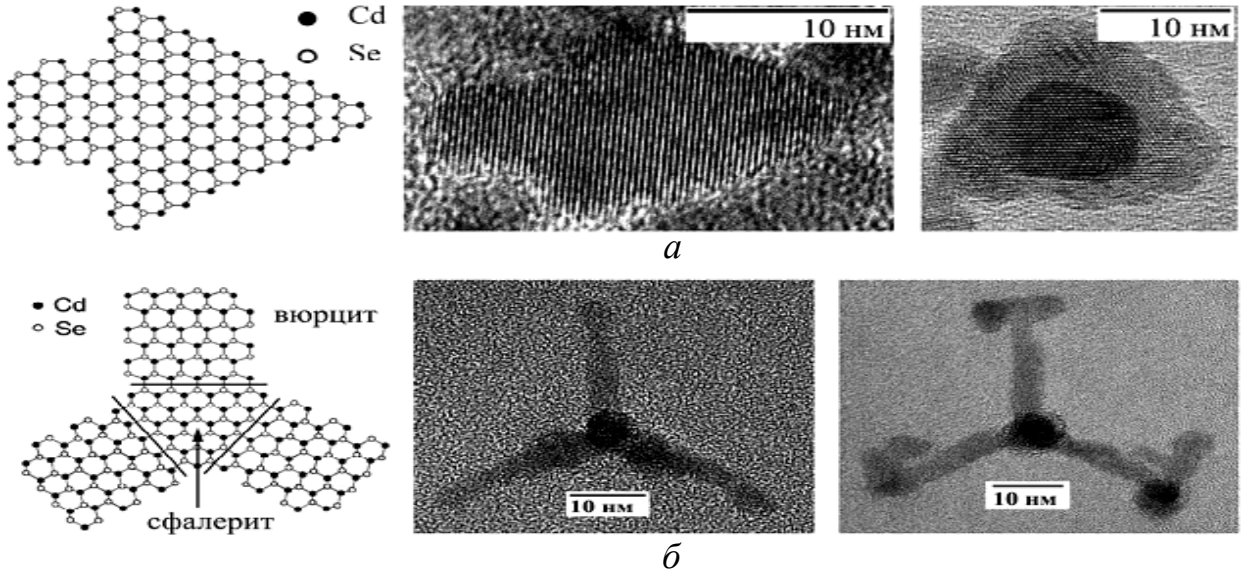


Рис. 1.13. *Виды нанообъектов селенида кадмия: а – стрелка*; *б* – «*пропеллер*»

Таким образом, выбор тех или иных технологических методов по-

лучения нанообъектов определяется требованиями, предъявляемыми к готовой продукции. *Основным условием формирования наноструктур в процессе кристаллизации является сочетание высокой скорости зарождения и низкой скорости роста. Другими словами, формированию нанокристаллов способствуют факторы, приводящие к увеличению скорости зарождения и снижению скорости роста кристаллов. Природа этих факторов определяется механизмами процессов зарождения и роста кристаллов.*

1.6. Теоретические модели кристаллизации

Феноменологические теории кристаллизации базируются на тех или иных гипотезах и предпосылках, обоснованием которых занимается кристаллофизика. Результатом таких моделей является получение различных характеристик зарождения и роста новой фазы, например, зависимость объемной доли кристаллической фазы от температуры T или времени t. Важным аспектом процесса является взаимодействие зародышей между собой и исходным раствором. В местах столкновения кристаллитов их рост прекращается, но продолжается внутрь питательной среды. Это приводит в конечном итоге к образованию кристаллического вещества, состоящего из множества зерен неправильной формы. Иной тип взаимодействия при столкновении двух зародышей наблюдается тогда, когда происходит их слияние без сохранения внутренних границ. Такими взаимодействиями будем пренебрегать при рассмотрении теоретических моделей кристаллизации.

Основа статистической теории кристаллизации была заложена в короткой заметке А.Н. Колмогорова (1937), который использовал геометрико-вероятностной подход для решения поставленной задачи. В 1938-1939 г.г. Р. Мэл и В. Джонсон предложили модель, в которой центры зарождения новой фазы равномерно возникают в исходной фазе с постоянной скоростью, а растущие зародыши приобретают сферическую форму. Их модель была подвергнута критике со стороны М. Ав-

рами, который в 1939-1941 г.г. опубликовал цикл работ в «The Journal of Chemical Physics» по общей теории кристаллизации. В целом эти теоретические построения объединяются под общим названием «*модель Колмогорова-Джонсона-Мэла-Аврами*» (***модель КДМА***). Этой модели будет уделено основное внимание.

1.6.1. Модель Колмогорова-Джонсона-Мэла-Аврами

1) ***Модель Колмогорова*** построена на следующих предпосылках:
− *неограниченность объема*. Это означает, что влиянием стенок реального физического объема, в котором протекает кристаллизация, пренебрегают. Другими словами, объем образующихся зерен значительно меньше объема технологического реактора;
− *зарождение центров кристаллизации происходит в соответствии с законом Пуассона*, т.е. центры кристаллизации возникают в исходной среде случайно и равномерно в единице объема V матрицы за единицу времени dt с интенсивностью $\alpha(t)$ ($\boldsymbol{m}^{-3}\boldsymbol{s}^{-1}$). Иначе говоря, в произвольной области среды с объемом V в течение малого промежутка времени dt с вероятностью $\alpha(t)Vdt$ появляется один зародыш. Образование двух и более зародышей является бесконечно малой величиной более высокого порядка малости, чем временной интервал dt.
− *все зародыши геометрически подобны друг другу*. Это означает, что зародыши имеют выпуклую форму; растут в направлении l, которое сохраняет свою ориентацию с течением времени; геометрически подобны выпуклому эталонному зародышу (рис. 1.14), а потому могут характеризоваться радиусом R вдоль фиксированного направления l. Зародыши растут свободно до момента столкновения их границ. Если какая-то часть границы наталкивается на закристаллизовавшуюся массу, то дальнейший рост кристаллита

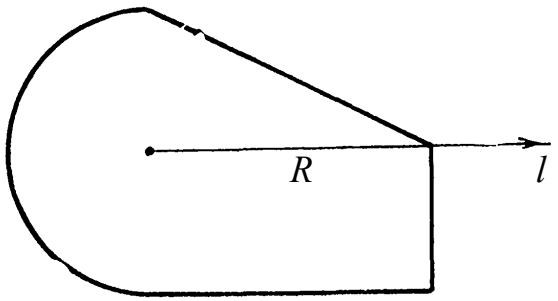


Рис. 1.14. *Одна из возможных форм эталонного зародыша*

происходит по направлению к исходной среде в полном соответствии с принципом геометрического подобия, который позволяет ввести понятие о линейной скорости роста $\partial R/\partial t = \dot{R}$.

– *единство скорости роста* свидетельствует о том, что в любой момент времени все зародыши растут с одной и той же скоростью $\dot{R}$, т.е. она является функцией только времени $\dot{R} = v(t)$ ($\boldsymbol{m}/\boldsymbol{s}$) и называется *скоростью роста кристаллитов*. При известной скорости роста кристаллитов легко находится радиус зародыша, появившегося в момент времени t_0, который в момент времени t будет равен ($t > t_0$)

$$R(t_0, t) = \int_{t_0}^{t} v(\tau)\, d\tau \ . \qquad (1.49)$$

Функция $R(t_0,t)$ называется *законом роста кристаллитов*. В силу того, что закон роста кристаллитов задается через определенный интеграл, то функция $R(t_0,t)$ описывает аддитивную величину:

$$R(t_1, t) = R(t_1, t_0) + R(t_0, t)\text{, для любых времен } t_1 < t_0 < t\,. \qquad (1.50)$$

Функция (1.49) называется *приведенным законом роста* при $t_0 = 0$.

Используя указанные гипотезы, Колмогоров получил формулу для объемной доли $q(t)$ исходной фазы

$$q(t) = \exp\left(-\int_{0}^{t} \alpha(\tau) V(R(\tau, t))\, d\tau \right), \qquad (1.51)$$

где $V(R)$ – объем изолированного зародыша радиуса R. Объемная доля закристализовавшегося вещества вычисляется из равенства

$$g(t) = 1 - q(t)\,. \qquad (1.52)$$

Функция $V(R)$ зависит от формы эталонного зародыша и для трехмерной кристаллизации определяется выражением

$$V(R) = cR^3\,, \qquad (1.53)$$

здесь c – геометрическая константа, связанная с формой эталонного зародыша: шар – $c = 4\pi/3$; куб – $c = 8$, если измерять радиус R вдоль направления, которое соединяет центр куба с центром одной из его граней; $c = 2\sqrt{2}$, если измерять радиус R вдоль направления от центра куба к одной из его вершин.

2) ***Модель Джонсона-Мэла*** построена на предпосылках, которые были высказаны в работах Таммана, Гелера, Закса и других авторов:

− *объем изложницы V_0 значительно превышает размер зерен*;

− *центры кристаллизации возникают в незатвердевшей части объема равномерно и случайно с постоянной интенсивностью α*;

− *все зародыши имеют сферическую форму и растут с постоянной скоростью v*.

Основная трудность расчетов в рамках данной модели состоит в учете столкновений границ растущих зародышей. Основные результаты теоретического построения получаются из модели Колмогорова, если положить $V(R)=\frac{4\pi}{3}R^3$, $\alpha(t)=\alpha=\text{const}$, $v(t)=v=\text{const}$. Тогда имеем по (1.49) – $R(t_0,t)=v(t-t_0)$; (1.51) – $\int_0^t \alpha(\tau)V(R(\tau,t))d\tau=\frac{\pi}{3}\alpha v^3 t^4$,

$$q(t)=\exp\left(-\frac{\pi}{3}\alpha v^3 t^4\right). \qquad (1.54)$$

и (1.52) –

$$g(t)=1-\exp\left(-\frac{\pi}{3}\alpha v^3 t^4\right). \qquad (1.55)$$

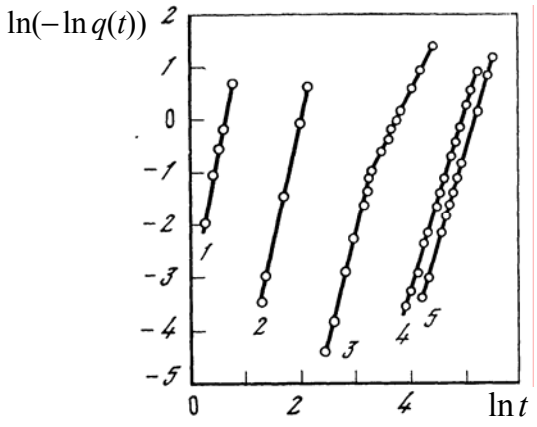


Рис. 1.15. *Экспериментальная проверка модели Колмогорова* (*изотермическая кристаллизация неочищенного бетола*: 1 – ***56 °C***; 2 – ***9 °C***; 3 – ***22 °C***; *очищенного бетола*: 4 – ***9 °C***; 5 – ***10 °C***)

Построение графика функции (1.54) $\ln(-\ln q(t))$ от аргумента $\ln t$:

$$\ln(-\ln q(t))=\ln\left(\frac{\pi}{3}\alpha v^3\right)+4\ln t \qquad (1.56)$$

позволяет сравнить теоретическую прямую с экспериментальными результатами (рис. 1.15) и сравнить ее угловой коэффициент со значением 4.

Центральным моментом модели Джонсона-Мэла является то, что она предполагает фиктивное зарождение кристаллов: центры могут возникать равномерно во всем объеме

V_0, а не только в исходной фазе. Кроме того, зародыши растут без столкновения их поверхностей, т.е. не замечая друг друга, словно поверхностные волны на воде. Очевидно, что при сделанных допущениях фиктивная кристаллизация описывается той же кинетикой, что и реальная.

3) ***Модель Аврами*** предполагает, что фактическая скорость зарождения центров кристаллизации, число которых явно зависит от времени по экспоненциальному закону

$$n(t) = n_0 \exp(-vt). \tag{1.57}$$

Он определил фактическую интенсивность зарождения формулой

$$\alpha(t) = n(t)/V_0 = \alpha_0 \exp(-vt). \tag{1.58}$$

Дальнейшие рассуждения приводят Аврами к формуле, внешне похожей на формулу (1.51)

$$q(t) = \exp\left(-\int_0^t \alpha(\tau) V(\tau, t)\, d\tau\right), \tag{1.59}$$

где $V(\tau, t)$ – объем зародыша, родившегося в момент времени τ, при достижении момента времени t.

Аврами вычислил интенсивность рождения центров кристаллизации на единицу полного реакционного объема V_0; допустил произвольность формы зародыша (она не обязательно должна быть выпуклой); ввел предположение о том, что зародыши разного возраста растут с разной скоростью и т.д. В научной литературе формула (1.59) интерпретируется в стиле модели Колмогорова, а поэтому Аврами причисляется к соавторам феноменологической геометрико-вероятностной теории ***КДМА***.

1.6.2. Термодинамика «размытых» фазовых переходов

Одной из актуальных задач термодинамики аморфных материалов является определение температурно-временных границ существования систем в метастабильном состоянии. В этой связи возникает необходимость развития теории размытых фазовых переходов и разработки термодинамической модели металлических стекол.

Термодинамические методы позволяют исследовать предельные состояния различных гетерофазных систем. При моделировании неравновесных систем часто используют приближение локально-равновесных областей. В них справедливы все термодинамические соотношения, но характеристические функции зависят от места расположения области и момента времени t.

1.6.2.1. Модель идеальных фаз

Рассмотрим локально-равновесную двухфазную область, содержащую кристаллическую фазу (фаза 1) и аморфную матрицу (фаза 2). Установим зависимость объемной доли кристаллической фазы от температуры T и времени t. Если фаза 1 занимает объем V_1, а фаза 2 – V_2, то объем системы V равен

$$V_1 + V_2 = V. \tag{1.60}$$

Разделив равенство (1.60) на объем V, получим соотношение

$$x_1 + x_2 = 1, \tag{1.61}$$

где $x_i = V_i / V$ − объемная доля фазы i=1, 2.

Введем в рассмотрение параметр порядка η по формуле

$$\eta = x_1 - x_2. \tag{1.62}$$

Из (1.61) и (1.62) следует, что

$$x_1 = (1+\eta)/2, \quad x_2 = (1-\eta)/2. \tag{1.63}$$

При нагреве аморфного материала происходит рост кристаллитов по всему объему матрицы, при этом объемная доля фазы 1 изменяется в пределах от ***0*** до ***1***, что соответствует заполнению всего объема системы. В связи с этим из первой формулы (1.63) следует, что параметр порядка η принимает значения из интервала от ***−1*** до ***+1***.

Энергия Гиббса g из расчета на единицу объема двухфазной системы равна

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2, \tag{1.64}$$

где μ_i – химические потенциалы невзаимодействующих между собой

фаз (отсутствие взаимного влияния фаз друг на друга, например, в приближении теории среднего поля, приводит к тому, что коэффициенты активности фаз равны 1) задаются формулами

$$\mu_i(P,T,t) = \mu_{i0}(P,T,t) + k_B T \ln(x_i(T,t)), \qquad (1.65)$$

$\mu_{i0}(P,T,t)$ − стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз, P − давление, k_B − постоянная Больцмана. Подстановка равенства (1.65) в (1.64) приводит к следующим выражениям для энергии Гиббса

$$g = \mu_{10}x_1 + \mu_{20}x_2 + k_B T(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = h - sT, \qquad (1.66)$$

энтальпии Камерлинг-Оннеса $h = \mu_{10}x_1 + \mu_{20}x_2$ и конфигурационной энтропии Больцмана $s = -k_B(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$.

Замена в первом равенстве (1.66) значений объемных долей фаз x_i через параметр порядка η по равенствам (1.63) приводит к энергии Гиббса вида

$$g = g_0 + \{g_1\eta + k_B T[(1+\eta)\ln(1+\eta) + (1-\eta)\ln(1-\eta)]\}/2, \qquad (1.67)$$

здесь параметры $g_0 = (\mu_{10} + \mu_{20} - 2k_B T \ln 2)/2$, $g_1 = \mu_{10} - \mu_{20}$. Найдем экстремум энергии Гиббса (1.67) по аргументу η, которому отвечает локально-равновесное значение параметра порядка

$$\left(\frac{dg}{d\eta}\right)\Bigg|_{\eta=\eta_0} = 0 \;\Rightarrow\; g_1 + k_B T \ln\left(\frac{1+\eta_0}{1-\eta_0}\right) = 0 \;\Rightarrow\; \eta_0(T,\,t) = -\mathrm{th}\left(\frac{g_1(T,\,t)}{2k_B T}\right), \qquad (1.68)$$

Следовательно, равновесная доля кристаллической фазы равна

$$x_1(T,\,t) = \frac{1}{2}\left[1 - \mathrm{th}\left(\frac{g_1(T,\,t)}{2k_B T}\right)\right], \qquad (1.69)$$

а скорость изменения по температуре −

$$v_1(T,t) = \frac{dx_1}{dt} = \frac{x_1(1-x_1)}{k_B T^2}\left(g_1 - T\frac{dg_1}{dT}\right). \qquad (1.70)$$

При протекании фазового перехода в неравновесной среде параметр $g_1(T,t)/(2k_B) = f(T,t)$ запишем в виде ряда Тейлора с ограничением линейными членами

$$f(T,t) = f(T_x,t_x) + \frac{\partial f(T_x,t_x)}{\partial T}(T-T_x) + \frac{\partial f(T_x,t_x)}{\partial t}(t-t_x). \qquad (1.71)$$

где T_x и t_x – температура и время, при которых на кривых, описывающих объемные доли кристаллической фазы $x_1(T,t)$, имеется точка перегиба. При этих значениях указанных величин соответствующие скорости изменения функции $x_1(T,t)$ по температуре и времени имеют максимумы.

Так как при фиксированном давлении разность стандартных значений химических потенциалов фаз связана с теплотой фазового перехода и его температурой, то разложение (1.71) представляет собой линейный закон изменения теплоты фазового перехода первого рода от температуры и времени. Это приводит к тому, что фазовый переход первого рода происходит в определенных температурных и временных диапазонах, что позволяет говорить о его «размытости». Наличие таких интервалов, по-видимому, связано с устойчивостью системы по отношению к бесконечно малым или конечным флуктуациям плотности частиц вблизи зародышей кристаллической фазы, приводящих к изменению их размеров.

Для сравнения формул (1.69)-(1.71) с экспериментальными данными по металлическому стеклу $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ представим аргумент $\frac{g_1(T,t)}{2k_BT} = \frac{f(T,t)}{T}$ в виде

$$\frac{g_1(T,t)}{2k_BT} = a\cdot\left(\frac{T_x}{T}-1\right) + b\cdot\frac{T_x t_x}{T}\cdot\left(\frac{t}{t_x}-1\right) + c\cdot\frac{T_x}{T}. \qquad (1.72)$$

где $a = -\frac{\partial f(T_x,t_x)}{\partial T}$; $b\cdot T_x = \frac{\partial f(T_x,t_x)}{\partial t}$; $c\cdot T_x = f(T_x,t_x)$. Рассмотрим два случая:

1) $a = a(q)$ (q – скорость нагрева с единицей измерения ***K/min***); $b = 0$; $c = 0$ (кристаллизация *Tuna 1*). Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными результатами показывает, что температура T_x является функцией скорости нагрева q

$$T_x(q) = (641{,}72 \pm 2) + 28{,}8\log q, \qquad (1.73)$$

а параметр (см. также табл. 1.1)

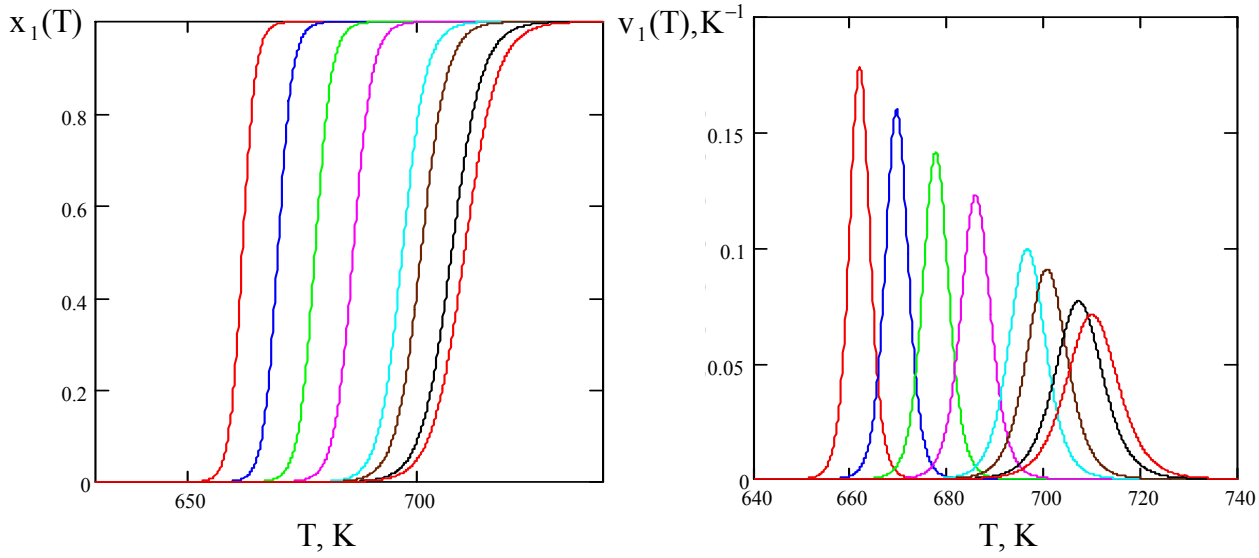
$$a(q) = 286{,}584 - 80{,}64 \log q \,. \qquad (1.74)$$

Таблица 1.1.

Зависимость параметра a от скорости нагрева q металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$

q	5	10	20	40	80	120	160	200
a	231,219	206,944	182,669	158,394	134,119	119,919	109,844	102,029

На рис. 1.16 *а* приведены расчетные кривые для объемной доли кристаллической фазы при различных скоростях нагрева аморфного материала, а на рис. 1.16 *б* – ее температурная скорость изменения.

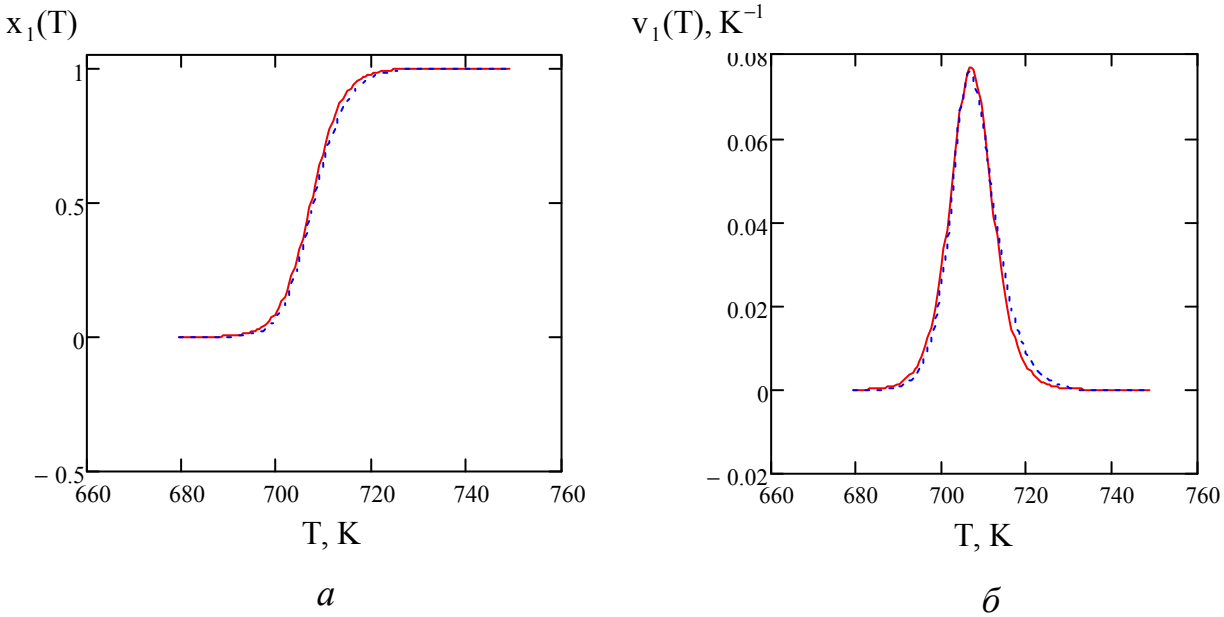


а *б*

Рис. 1.16. *Зависимость объемной доли кристаллической фазы* (*а*) *и скорости её изменения* (*б*) *от температуры при различных скоростях нагрева q*: (*слева направо*) ***5***, ***10***, ***20***, ***40***, ***80***, ***120***, ***160***, ***200 К/мин***

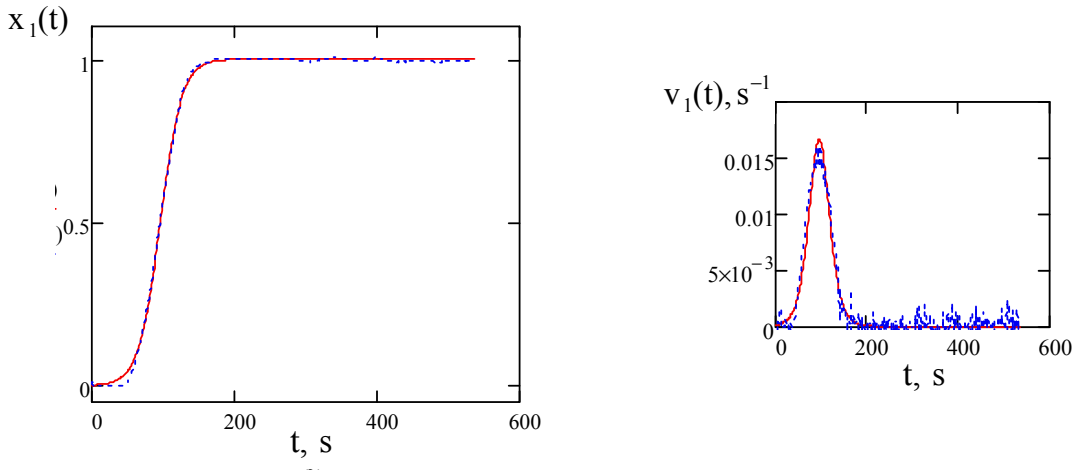
На рис. 1.17 приведено сравнение теоретических и экспериментальных кривых для металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ при скорости нагрева q = ***120 К/мин***.

2) $a = 0$; $b \neq 0$; (T=T_o, «изотермическая» кристаллизация *Типа 2*) $c = 0$. При «изотермической» кристаллизации фазовый переход происходит по истечению определенного промежутка времени. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными показано на рис. 1.18 (па-



а *б*

Рис. 1.17. *Температурные зависимости объемной доли кристаллической фазы в металлическом стекле* $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ (*а*) *и скорости ее изменения от температуры* (*б*) *при q =* ***120 К/мин*** (*пунктир – эксперимент*; *сплошная – теория*)



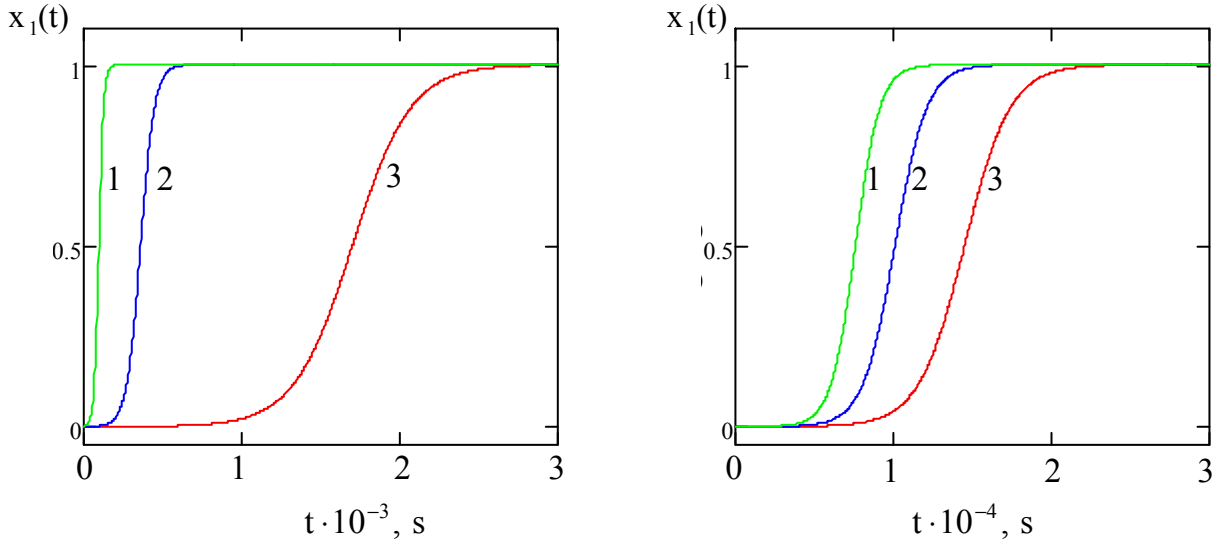
а *б*

Рис. 1.18. *Сравнение экспериментальных* (*пунктир*) *и теоретических* (*сплошная*) *зависимостей объемной доли кристаллической фазы* (*а*) *и скорости ее изменения от времени* (*б*) *в металлическом стекле* $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ *при* $T =$ ***662 К***

раметр $b_1 = b \cdot \dfrac{T_x t_x}{T_o} = -3{,}1$, а время $t_x = 96$ с). Из рис. 1.17 и 1.18 видно, что модель адекватно описывает температурно-временные зависимости объ-

емной доли кристаллической фазы, т.е. является математическим отображением процессов, протекающих в аморфном материале.

На рис. 1.19 приведены теоретические кривые, которые совпадают с экспериментальными данными при различных температурах выдержки материала. Из рис. 1.19 видно, что с ростом температуры выдержки материала время кристаллизации уменьшается.



а *б*

Рис. 1.19. *Кристаллизационные кривые при различных температурах выдержки материала* (*а*: 1– ***662 К***, 2 – ***649 К***, 3 – ***633 К***; *б*: 1– ***622 К***, 2 – ***619 К***, 3 – ***617 К***)

Таблица 1.2.

T_o, K	t_x, с	b_1
617	14500	−5,06
619	10100	−5,0
622	7600	−4,9
633	1700	−4,35
649	360	−3,66
662	96	−3,1

Параметры модели приведены в табл. 1.2. Величина b_1 связана с температурой выдержки T_o соотношением

$$b_1(T_o) = 0{,}0431 \cdot T_o - 31{,}64 \,. \qquad (1.75)$$

Проведенное теоретическое исследование процессов в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ позволило получить ряд соотношений, полезных для прогнозирования поведения аморфного сплава в зависимости от скорости нагрева материала и температуры выдержки при «изотермической» кристаллизации. Представленная термодинамическая модель, несмотря на феноменологический характер параметров a, b и c, может использоваться наряду с классическими моделями Колмогорова, Джонсона-Мэла и Аврами (модель ***КДМА***).

В модели идеальных фаз объемная доля $x_1(T, t)$ кристаллической фазы в аморфной матрице описывается формулой (1.69), причем аргумент функции $\alpha = \dfrac{g_1(T, t)}{2 k_B T}$ можно разложить в ряд Тейлора (1.72). Выясним условия, при которых (1.69) переходит в аналогичную формулу модели ***КДМА***, для чего преобразуем (1.69) к виду

$$x_1 = \frac{1}{2}[1 - \mathrm{th}\alpha] = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\mathrm{sh}\alpha}{\mathrm{ch}\alpha}\right] = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\mathrm{e}^{\alpha} - \mathrm{e}^{-\alpha}}{\mathrm{e}^{\alpha} + \mathrm{e}^{-\alpha}}\right] = \frac{1}{2}\frac{2\mathrm{e}^{-\alpha}}{\mathrm{e}^{\alpha} + \mathrm{e}^{-\alpha}} = \frac{1}{1 + \mathrm{e}^{2\alpha}}, \qquad (1.76)$$

При выполнении сильного неравенства $\mathrm{e}^{2\alpha} << 1$ воспользуемся разложением в ряд Маклорена функции $\dfrac{1}{1+x} \approx 1 - x$ с ограничением ряда линейным членом. Тогда функция x_1 принимает вид

$$x_1 = \frac{1}{1 + \mathrm{e}^{2\alpha}} \approx 1 - \exp(2\alpha). \qquad (1.77)$$

Сравнение (1.77) с моделью ***КДМА*** в формулировке Аврами приводит к соотношению (показатель степени $3 \le n \le 4$)

$$2\alpha = -k(T, t)\, t^n, \qquad (1.78)$$

т.е. функция $f(T,t)$ из (1.72) равна

$$f(T,t) = -\frac{1}{2} k(T,t)\, T\, t^n. \qquad (1.79)$$

Таким образом, феноменологические коэффициенты *a*, *b* и *c* в разложении (1.72) задаются формулами

$$a = -\left.\frac{\partial f(T,t)}{\partial T}\right|_{T=T_x;\, t=t_x} = -\left(1 + \left.\frac{\partial \ln k}{\partial \ln T}\right|_{T=T_x;\, t=t_x}\right)\frac{f(T_x, t_x)}{T_x}, \qquad (1.80)$$

$$b = \frac{1}{T_x}\left.\frac{\partial f(T,t)}{\partial T}\right|_{T=T_x;\, t=t_x} = \left(n + \left.\frac{\partial \ln k}{\partial \ln T}\right|_{T=T_x;\, t=t_x}\right)\frac{f(T_x, t_x)}{T_x\, t_x}, \qquad (1.81)$$

$$c = \frac{f(T_x, t_x)}{T_x} = -\frac{1}{2} k(T_x, t_x) t_x^n. \qquad (1.82)$$

Тогда формулу (1.72) можно переписать в виде

$$\frac{g_1}{2 k_B T} = c \cdot \left[\beta_1\left(\frac{T_x}{T} - 1\right) + \beta_2\left(\frac{t}{t_x} - 1\right) + \beta_3\right], \qquad (1.83)$$

здесь коэффициенты

$$\beta_1 = -\left(1+\frac{\partial \ln k}{\partial \ln T}\bigg|_{T=T_x;t=t_x}\right),\ \beta_2 = \frac{T_x}{T}\left(n+\frac{\partial \ln k}{\partial \ln t}\bigg|_{T=T_x;t=t_x}\right) \text{ и } \beta_3 = \frac{T_x}{T}.$$

Из формулы (1.84) видно, что при стремлении кинетического коэффициента $k(T,t)$ к нулю в точке (T_x,t_x), доля объема, в котором произошло фазовое превращение, по модели Аврами становится равным 1. В модели идеальных фаз равновесный параметр порядка (1.68) обращается в нуль, что соответствует равенству объемных долей кристаллической и аморфной фаз (формула (1.63)) $x_1 = x_2 = 0{,}5$. Это противоречие разрешимо тогда, когда коэффициент $k(T_x,t_x) \neq 0$, т.е. коэффициент $c \neq 0$. Отметим, что параметр β_1 обращается в нуль при выполнении равенства $\left.\frac{\partial \ln k}{\partial \ln T}\right|_{T=T_x;t=t_x} = -1$, а параметр β_2 – при $\left.\frac{\partial \ln k}{\partial \ln t}\right|_{T=T_x;t=t_x} = -n$. Этим случаям отвечают различные типы кристаллизации:

Тип 1. $\beta_1 \neq 0;\ \beta_2 = 0;\ \beta_3 \neq 0$. Формула (1.83) приобретает вид

$$\frac{g_1}{2\,k_B T} = c\beta_1\left(\frac{\beta_1+1}{\beta_1}\frac{T_x}{T}-1\right), \qquad (1.84)$$

который при выполнении сильного неравенства

$$\beta_1 >> 1 \Rightarrow \frac{\beta_1+1}{\beta_1} \approx 1$$

соответствует *Тип 1* из модели идеальных фаз. Следовательно, параметр a в этом случае равен $a = c\beta_1$.

Тип 2. $\beta_1 = 0;\ \beta_2 \neq 0;\ \beta_3 \neq 0$. Равенство (1.83) задается выражением

$$\frac{g_1}{2\,k_B T} = c(\beta_2-\beta_3)\left(\frac{\beta_2}{\beta_2-\beta_3}\frac{t}{t_x}-1\right), \qquad (1.85)$$

Если справедливо неравенство $\beta_2 >> \beta_3 \Rightarrow \frac{\beta_2}{\beta_2-\beta_3} \approx 1$ $\left(n+\left.\frac{\partial \ln k}{\partial \ln T}\right|_{T=T_x;t=t_x} >> 1\right)$,

то происходит «изотермическая» кристаллизация по *Тип 2* из модели идеальных фаз, а параметр $b_1 = c\beta_2$.

Выясним роль «свободного» объема в сосуществовании локальных областей с различными фазовыми состояниями: кристаллическая фаза 1, аморфная матрица – фаза 2 и разреженная фаза – фаза 3.

1.6.2.2. «Фаза пустоты» и «размытый» фазовый переход

Экспериментальные исследования кристаллизации металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ показали, что при возрастании скорости нагрева материала q до величин более ***100 К/мин***, наблюдается отклонение кинетической кривой от теоретического графика по модели ***КДМА***. В этой связи была предложена модель идеальных фаз, которая базируется на использовании локального (детального) равновесия выделенной области. В этом случае справедливы все соотношения классической термодинамики, но характеристические функции зависят от места расположения области и времени t.

Если при экспериментальном исследовании определяющих характеристик a_i материала они переносятся частицами с объемами ω_i и существенно изменяются на расстояниях $L_i \propto a_i / |\nabla a_i|$, то характерный размер локально-равновесной области l удовлетворяет неравенствам:

$$\max \sqrt[3]{\omega_i} << l << \min L_i . \qquad (1.86)$$

Если обозначить через t_1 время протекания релаксационных процессов, а через t_2 – время перехода всей системы в равновесие, то время установления термодинамического равновесия в локальной области t_e ограничено выполнением неравенств: $t_1 << t_e << t_2$. Отметим, что для конденсированных фаз время $t_1 \sim 10^{-8}$ s, а время t_2 может исчисляться достаточно большими промежутками времени. Следовательно, равновесным областям можно поставить в соответствие локальные значения как экстенсивных, так и интенсивных переменных, а также использовать все соотношения классической термодинамики. Такой подход позволил получить явную зависимость объемной доли кристаллической фазы от температуры и времени. Теоретические кинетические кривые адекватно описывают массив экспериментальных данных при любых значениях скорости нагрева аморфного материала. Однако невыясненным остался вопрос о влиянии «свободного» объема на кинетику процессов в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$.

Пусть металлическое стекло $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ состоит из локально-равновесных областей. Кроме того, каждая область представляет гомогенную часть объекта исследования, т.е. находится в строго определенном фазовом состоянии. Особенностью любого аморфного материала является наличие в нем объема V_o, свободного от частиц. Часть объема системы, которая занята небольшим числом корпускул того или иного вещества, будем называть «*фазой пустоты*».

При дискретном подходе «свободный» объем образца заполняется квазичастицами, которые назовем «*кавитонами*» (от итальянского “cavità” – пустота, пустотность). Тогда любая среда будет плотно упакована атомами (молекулами) и кавитонами. Например, если объемная доля кавитонов и их число значительно меньше объемной доли и числа частиц, то среда находится в кристаллическом состоянии, при этом кавитон, который замещает частицу в узле кристаллической решетки, называют *вакансией*. Если объемная доля кавитонов невелика, но их число сопоставимо с числом корпускул, то локальная область принадлежит к аморфной матрице, или содержит «замороженную» жидкую фазу. В случае, когда объемная доля кавитонов и их число значительно превышают объемную долю и число атомов, то область находится в «замороженном» разреженном состоянии, или образует «фазу пустоты». Следовательно, локальная область аморфного материала находится в одном из 3 фазовых состояний: кристаллическом (кристаллиты – фаза 1); «замороженном» жидком (аморфная матрица – фаза 2); газовом («фаза пустоты» – фаза 3). Изменение объемных долей фаз происходит двумя способами. Первый способ связан с индивидуальным ростом соответствующих локальных областей. Второй способ определяется синергетической реакцией локальных областей системы с одинаковым фазовым состоянием, приводящей к их объединению (образуется зернисто-подобная структура) и вытеснению из объема системы «фазы пустоты».

Следует подчеркнуть, что равновесность локальных областей материала не обеспечивает автоматически равновесные значения характеристик элементов, образующих объект. Поэтому рассмотрим равновесную (химический потенциал кавитонов равен нулю, $\mu_0 = 0$) и неравновесную ($\mu_0 \neq 0$) «фазы пустоты».

1. *Равновесная* «*фаза пустоты*». Так как объемная доля кавитонов равна $x_0 = V_0 / V$ (V – объем системы), то объемные доли фаз связаны соотношением

$$x_1 + x_2 + x_0 = 1 \Rightarrow x_1 + x_2 = 1 - x_0 = \nu . \qquad (1.87)$$

Для термодинамически равновесных кавитонов их химический потенциал равен нулю, т.е. выполняется равенство

$$\mu_0(P, T) = \mu_{00}(P, T) + k_B T \ln x_0(P, T) = 0 , \qquad (1.88)$$

где $\mu_{00}(P, T)$ – стандартное значение химического потенциала кавитонов при атмосферном давлении P и комнатной температуре T. Из второго равенства (1.88) находим, что объемная доля "фазы пустоты" равна

$$x_0(P, T) = \exp(-\beta\mu_{00}(P, T)) , \qquad (1.89)$$

здесь $\beta = (k_B T)^{-1}$. Формула (1.89) показывает, что при равновесии объемная доля кавитонов определяется давлением P и температурой T.

Вводя в рассмотрение параметр порядка

$$\eta = x_1 - x_2 , \qquad (1.90)$$

и учитывая последнее равенство (1.88), получим

$$x_1 = (\nu + \eta)/2 , \quad x_2 = (\nu - \eta)/2 . \qquad (1.91)$$

Энергия Гиббса из расчета на единицу объема системы равна

$$g = \mu_{10} x_1 + \mu_{20} x_2 + k_B T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) =$$

$$= \frac{1}{2}\{g_0 \nu + g_1 \eta + k_B T[(\nu + \eta)\ln(\nu + \eta) + (\nu - \eta)\ln(\nu - \eta)]\} \qquad (1.92)$$

где коэффициенты $g_0 = \mu_{10} + \mu_{20} - 2k_B T \ln 2$, $g_1 = \mu_{10} - \mu_{20}$.

Экстремум функции (1.92) найдем из системы равенств

$$\left.\frac{dg}{d\eta}\right|_{\eta=\eta_1} = 0 \Rightarrow g_1 + k_B T \ln\left(\frac{\nu + \eta_1}{\nu - \eta_1}\right) = 0 , \qquad (1.93)$$

Из (1.93) после несложных преобразований следует, что равновесное значение параметра порядка η_1 задается формулой подобия

$$\eta_1 = -\nu \,\mathrm{th}\left(\frac{g_1}{2k_B T}\right) = \nu \eta_0 , \qquad (1.94)$$

а равновесные доли фаз равны:

$$x_1 = \frac{\nu}{2}\left[1 - \mathrm{th}\left(\frac{g_1}{2k_B T}\right)\right], \; x_2 = \frac{\nu}{2}\left[1 + \mathrm{th}\left(\frac{g_1}{2k_B T}\right)\right], \; x_0 = 1 - \nu . \qquad (1.95)$$

Следовательно, присутствие в аморфном материале равновесных кавитонов приводит к снижению объемной доли кристаллической фазы, что не соответствует экспериментальным данным. Поэтому перейдем к рассмотрению случая, когда кавитонная подсистема не находится в тепловом равновесии.

2. *Неравновесная подсистема кавитонов*, для которых химический потенциал (1.88) отличен от нуля. В этом случае помимо параметра порядка η, введенного по формуле (1.89), определим второй параметр порядка

$$\xi = x_1 - x_0 \ . \tag{1.95}$$

Объемные доли фаз связаны с ними соотношениями

$$x_1 = (1+\eta+\xi)/3, \quad x_2 = (1-2\eta+\xi)/3, \quad x_0 = (1+\eta-2\xi)/3, \tag{1.96}$$

а энергия Гиббса локальной области определяется формулой

$$\begin{aligned} g &= \mu_{10}x_1 + \mu_{20}x_2 + \mu_{00}x_0 + k_B T(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0) = \\ &= \frac{1}{3}\{g_0 + g_{11}\eta + g_{12}\xi + k_B T[(1+\eta+\xi)\ln(1+\eta+\xi) + \\ &+ (1-2\eta+\xi)\ln(1-2\eta+\xi) + (1+\eta-2\xi)\ln(1+\eta-2\xi)]\}, \end{aligned} \tag{1.97}$$

где коэффициенты

$$g_0 = \mu_{10} + \mu_{20} + \mu_{00} - 3k_B T\ln 3, \ g_{11} = \mu_{10} - 2\mu_{20} + \mu_{00}, \ g_{12} = \mu_{10} + \mu_{20} - 2\mu_{00}.$$

Экстремумы функции (1.97) определяются системой уравнений

$$\frac{\partial g}{\partial \eta} = 0 \ , \quad \frac{\partial g}{\partial \xi} = 0 \ , \tag{1.98}$$

которая в явном виде представляет собой систему нелинейных алгебраических уравнений

$$\frac{(1+\eta+\xi)(1+\eta-2\xi)}{(1-2\eta+\xi)^2} = \lambda_1, \quad \frac{(1+\eta+\xi)(1-2\eta+\xi)}{(1+\eta-2\xi)^2} = \lambda_2, \tag{1.99}$$

здесь $\lambda_1 = \exp(-\beta g_{11})$, $\lambda_2 = \exp(-\beta g_{12})$, $\beta = (k_B T)^{-1}$. Разделив первое равенство (1.99) на второе и выполнив простые преобразования, получим

$$\xi = \psi_0 + \psi_1 \eta, \tag{1.100}$$

где $\psi_0 = \dfrac{1-\kappa}{2+\kappa}$, $\psi_1 = \dfrac{1+2\kappa}{2+\kappa}$, $\kappa = \sqrt[3]{\dfrac{\lambda_1}{\lambda_2}}$. Подстановка (1.100) в первое равенство (1.99) и приведение подобных членов приводит к квадратному уравнению

$$A\eta^2 + B\eta + C = 0, \qquad (1.101)$$

здесь коэффициенты

$$A = \lambda_1(\psi_1 - 2)^2 + (\psi_1 + 1)(2\psi_1 - 1),$$
$$B = 2\lambda_1(\psi_0 + 1)(\psi_1 - 2) + (\psi_0 + 1)(2\psi_1 - 1) + (\psi_1 + 1)(2\psi_0 - 1),$$
$$C = \lambda_1(\psi_0 + 1)^2 + (\psi_0 + 1)(2\psi_0 - 1).$$

В зависимости от знака дискриминанта $D = B^2 - 4AC$ уравнение (1.101): 1) не имеет корней ($D < 0$); 2) имеет два совпадающих корня $\eta_{1,2} = -\frac{B}{2A}$ ($D = 0$); 3) имеет два различающихся корня

$$\eta_{1,2} = \frac{-B \mp \sqrt{D}}{2A} \ (D>0). \qquad (1.102)$$

Первые два случая не описывают экспериментальное изменение объемной доли кристаллической фазы при любых значениях параметров. При $D>0$ физический смысл имеет корень $\eta_1 = \frac{-B - \sqrt{D}}{2A}$, так как второй корень приводит к значениям объемной доли фазы 1 вне интервала [0; 1].

Представим параметры κ и λ_1 в виде

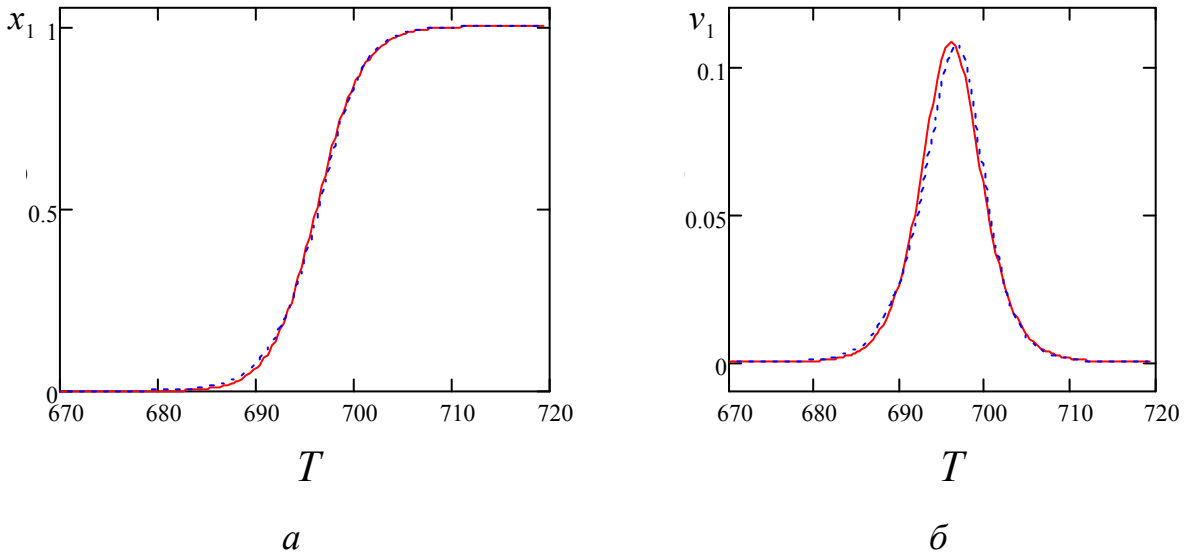
$$\kappa = \exp\left[a_1\left(\frac{T_{xx}}{T} - 1\right)\right], \qquad (1.103)$$

$$\lambda_1 = \exp\left[a_2\left(\frac{T_{xx}}{T} - 1\right)\right], \qquad (1.104)$$

где параметры a_1 и a_2 определены из сравнения теоретических и экспериментальных кривых для металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, полученного при скорости нагрева q = ***80 К/мин*** (рис. 1.20):

$$a_1 = 15.0\ ;\ a_2 = -279.809;\ T_{xx} = 694.6.$$

На рис. 1.21 показаны температурные зависимости объемных долей фаз, а на рис. 1.22 – графики параметров порядка $\eta_1(T)$ и $\xi_1(T)$ в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$. Присутствие «фазы пустоты» в металлическом стекле существенно изменяет вид температурных зависимостей объемных долей фаз и скоростей их изменения. Кавитоны изменяют характеристики локальных областей материала как в окрестности термодинамического равновесия, так и вдали от него.



а *б*

Рис. 1.20. *Зависимость объемной доли фазы 1* (*а*) *и скорости ее изменения* (*б*) *от температуры при скорости нагрева аморфного материала* ***80 К/мин*** (*пунктир – эксперимент, сплошная – теория*)

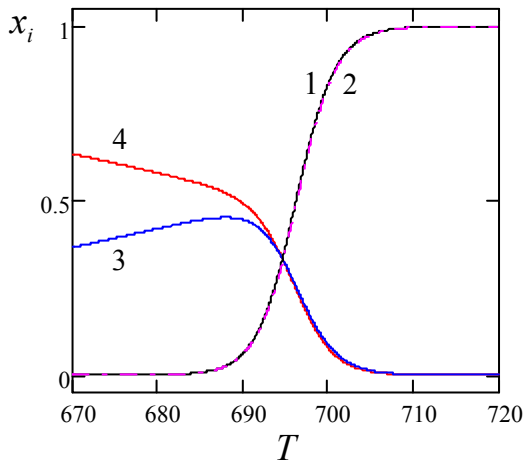


Рис. 1.21. *Зависимости объемных долей фаз в металлическом стекле* $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ *от температуры*: 1 – x_1 *по* (1.69); 2 – x_1 (1.96); 3 – x_2 (1.62); 4 – x_0 (1.95)

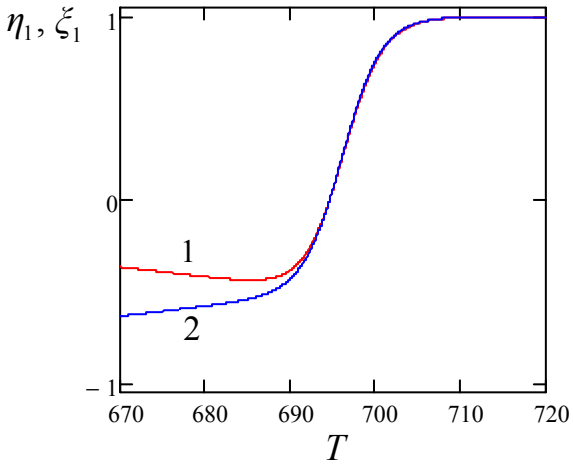


Рис. 1.22. *Изменения параметров порядка* $\eta_1(T)$ (1) *и* $\xi_1(T)$ (2) *металлического стекла в зависимости от температуры T*

Равновесная «фаза пустоты» не дает вклада в энергию Гиббса и снижает объемную долю закристаллизованного вещества, что противоречит экспериментальным данным. *Неравновесность* кавитонной подсистемы приводит к появлению в энергии Гиббса дополнительного слагаемого и оказывает влияние на процесс кристаллизации, что проявля-

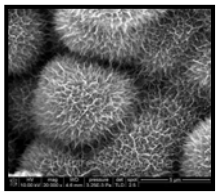
ется в снижении температуры, при которой наблюдается перегиб графика объемной доли фазы 1, а также в усложнении вида теоретических формул для расчета объемной доли кристаллитов и скорости ее изменения.

Контрольные вопросы

1. Что является *движущей силой* фазового перехода?
2. В чем заключается суть *гомогенного* зарождения центров новой фазы?
3. Что называют *скоростью зародышеобразования*?
4. Как влияют *термодинамический* и *кинетический* барьеры на формирование зародыша?
5. Как происходит *гетерогенное* зарождение фазы?
6. Что такое *критический зародыш*?
7. Какие величины определяют *функцию смачивания*?
8. Как вычислить *скорость нормального роста* кристалла?
9. Что такое *лимитирующая стадия* процесса кристаллизации?
10. Какие факторы влияют на *рост ступенек* на поверхности зерна?
11. Какие причины определяют *различие размеров* нанообъектов?
12. Чем отличается *рост кристалла из раствора* от его *послойного* или *спирального* роста?
13. Что описывает *процесс нуклеации*?
14. В чем состоят основные предпосылки *модели Колмогорова*?
15. Как *теоретическое построение Мэла и Джонсона* описывает процесс кристаллизации?
16. В чем состоят недостатки *модели Аврами*?
17. Что такое *размытый фазовый переход*?
18. Как описывается кинетика кристаллизации в *модели идеальных фаз*?
19. Как влияют *равновесные* и *неравновесные кавитоны* на зарождение и рост кристаллов?

Ректор
Беспалова Светлана Владимировна,
д. ф.-м. н., профессор

Глава 2.
Химический синтез нанопорошков и наноструктур



Синтез наночастиц, наноструктур и нанообъектов происходит в реальных условиях. Это означает, что производимая подсистема обменивается с окружающей средой потоками энергии, вещества и информации (энтропии), т.е. представляет собой *синергетическую* систему. Направленность и интенсивность потоков определяют процессы зарождения, роста, геометрию и физические свойства объекта, а также его способность к индивидуальной и коллективной реакциям на изменяющиеся внешние условия. Наличие потоков указывает на неравновесность, а их взаимное влияние друг на друга – на нелинейность системы. Достижение внешними интенсивными параметрами порогового уровня вызывает формирование в объекте высокоупорядоченной фазы необратимых наноструктур, происходит самоорганизация атомов (молекул) с образованием монодисперных порошков из бездефектных наночастиц.

Зачастую образующиеся частицы неустойчивы и обладают повышенной реакционной способностью к объединению в агломераты и агрегаты, что изменяет структуру, свойства и эксплуатационные характеристики материала. Отметим, что предыстория получения нанообъектов оказывает существенное влияние на эволюционное преобразование материала в процессе его эксплуатации. Это связано, в первую очередь, с неравновесностью полученных размещений атомов, которые в дальнейшем стремятся занять энергетически выгодные места. Поэтому технология производства материала должна обеспечивать не только задаваемые свойства, но и стабильность характеристик материала во времени и при наличии внешних нагрузок.

Следовательно, условиями получения нанообъектов являются:
– термодинамическая неустойчивость неравновесных наносистем;
– химическая однородность состава формирующихся частиц;

– малая дисперсия рассеивания размеров частиц от заданного значения;
– прогнозируемость протекания необратимых процессов и их достаточная управляемость.

Полученные продукты реакций делят на *свободнодисперсные* (нанопорошки) и *консолидированные* (наноматериалы). Технологии их синтеза могут как различаться между собой, так и не иметь четких отличительных черт. Кроме того, аппаратурная реализация метода и условия синтеза оказывают неоднозначное влияние на качество получаемой продукции.

Современные нанотехнологии базируются или на поатомной укладке каждого атома (*наносборка*), или на использовании большого числа разнообразных частиц (*групповой метод*). Для наносборки характерны: низкая производительность, широкие возможности варьирования составом, структурой, морфологией и свойствами наночастиц, что позволяет создавать шаблоны изделий. При групповом методе получают наночастицы в широком диапазоне форм и размеров, для селекции которых применяют дополнительные устройства. Среди этих нанотехнологий выделяют два основных способа: 1) диспергирующие (измельчение, ***top-down*** – «сверху-вниз»), 2) конденсационные (объединение, ***bot-ton-up*** – «снизу-верх»).

Процессы, которые протекают при формировании нанообъекта, являются переплетением химических реакций и физических феноменов: испарение-конденсация, фазовые превращения, кинетические переходы и т.д. В силу одновременности их протекания разделение нанотехнологий на *химические* и *физические* носит чисто условный характер.

К методам синтеза нанообъектов причисляют (рис. 1.1):

1) ***высокоэнергетические*** методы: используют разложение прекурсоров с последующей быстрой конденсацией паров без агрегации и роста формирующихся наночастиц. Методы этой группы различаются способами испарения (термонагрев, вольтова дуга, плазма, лазер) и методами стабилизации наночастиц (например, осаждение на холодную подложку в присутствии поверхностно-активного вещества или инертного

Рис. 2.1. *Методы получения нанообъектов*

компонента);

2) ***механохимический*** синтез: применяют совместный помол взаимно нерастворимых веществ с помощью механических мельниц или спинодальный распад твердых растворов с выделением новых фаз при наличии в системе механических напряжений;

3) ***пространственно-ограниченные*** нанореакторы: нанообъекты формируются при использовании мицелл, капель, слоев, пленок и биомолекул;

4) ***химическое вытравливание*** одного из компонентов микрогетерогенного твердого раствора с целью получения высокопористых и мелкодисперсных структур;

5) ***поликонденсация*** в растворах ультрамикродисперсных коллоидных

частиц с добавками поверхностно-активных веществ для предотвращения слипания нанообъектов в агрегаты (применяют и другие методы деагрегации: обработка ультразвуком; добавление инкапсулирующих веществ; селекция по размерам и сепарация по массе; синтез в различных матрицах); *кристаллизация*; *ионная имплантация*; *магнетронное напыление*.

Синтезированные наночастицы и нанопорошки используют при изготовлении катализаторов, адсорбентов и прессованных материалов.

2.1. Золь-гель метод

Золь-гель метод состоит из следующих стадий (рис. 2.2):

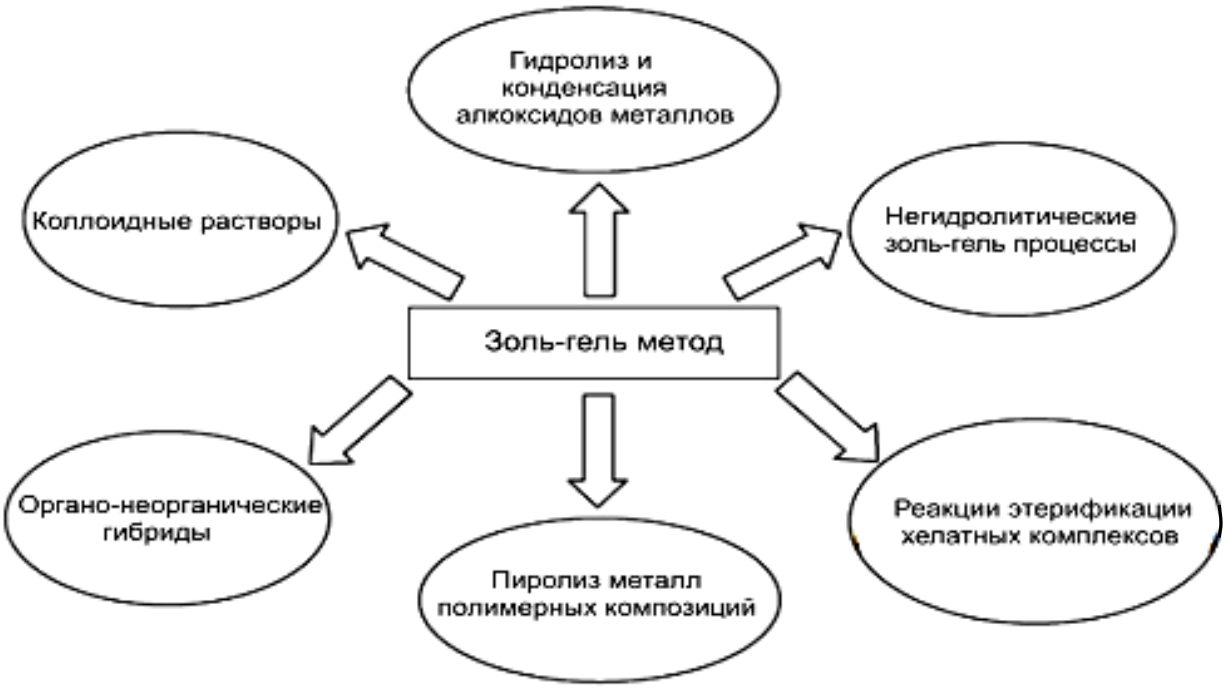


Рис. 2.2. *Разновидности золь-гель метода получения нанообъектов*

– приготовление водного раствора прекурсора (предшественника);
– преобразование его в золь, а затем в гель с помощью процессов гидролиза и конденсации;
– старение;
– высушивание и термообработка готового продукта.

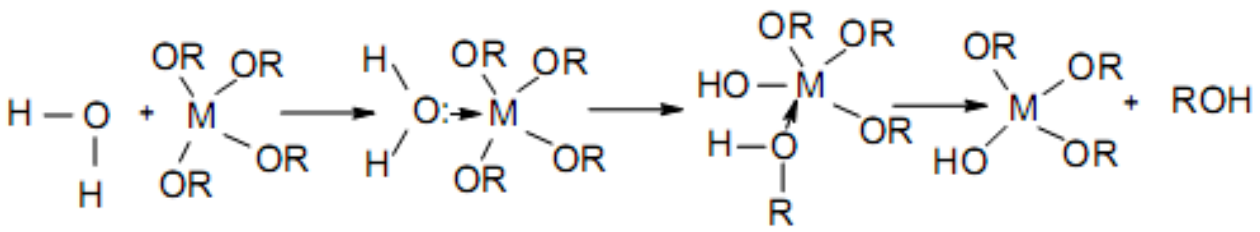
Отсутствие одной из указанных стадий не изменяет название метода. При применении золь-гель метода формируются металлооксополимерные цепи из растворимых полигидрооксокомплексов, которые образуются в результате гидролиза металлоорганических или неорганических соединений. Гидратированные оксиды образуются при низких температурах, химически активны, их появление сопровождается формированием кристаллических или аморфных наночастиц (диаметр не превышает ***10 nm***) с весьма развитой поверхностью. Распределение наночастиц по размерам определяется временем формирования зародышей. Увеличение времени реакции и температуры среды вызывают возрастание размеров наночастиц. В качестве управляющих параметров реакции выступают время реакции, температура среды, концентрация и химический состав реагентов, которые позволяют фиксировать размер, форму и качество производимых нанообъектов.

Наиболее важной стадией золь-гель метода является образование конденсированных форм при растворении реагентов, именно она задает в дальнейшем морфологию и фазовый состав продуктов реакции. Это означает, что для получения наночастиц с заданными параметрами надо знать механизмы гидролиза и поликонденсации. Например, неполное протекание гидролиза снижает химическую и механическую стабильности образующихся наноструктур, а также изменяет характеристики конечного материала.

В золь-гель технологии зачастую используют алкоголяты металлов, которые активно вступают в реакции с нуклеофильными частицами типа молекул воды. При гидролизе эти вещества не образуют никаких посторонних ионов, причем молекулы спиртов легко удаляются промыванием осадка или его термической обработкой. В золь-гель методе регулировке поддаются скорости гидролиза и поликонденсации, которые определяются природой алкоксогрупп и концентрацией нуклеофильных частиц, тем самым осуществляется точный контроль за процессами гелеобразования. Кроме того, использование смешаннолигандных комплексов (напр., с β-дикетонами) изменяет реакционную способ-

ность алкоголятов.

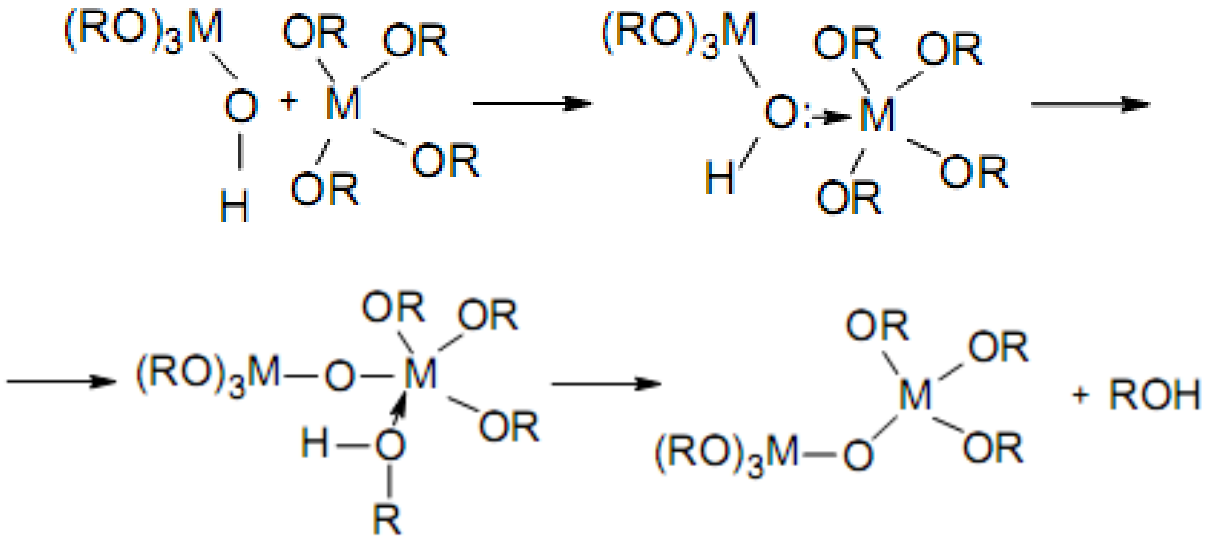
Гидролиз алкоголятов сводится к нуклеофильному замещению:



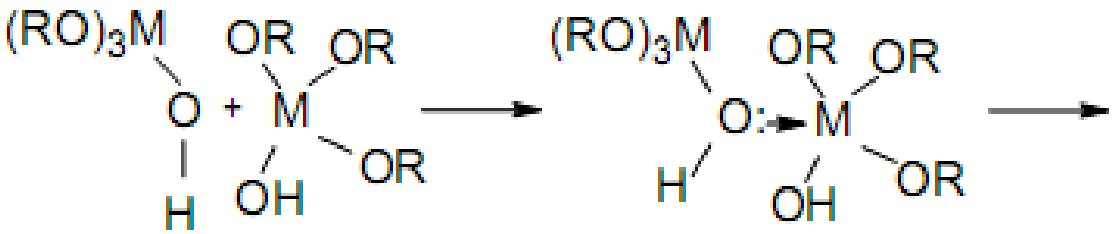
Скорость реакции зависит от координационной ненасыщенности атома металла: чем выше ненасыщенность, тем ниже высота активационного барьера для образования промежуточного соединения на первой стадии процесса.

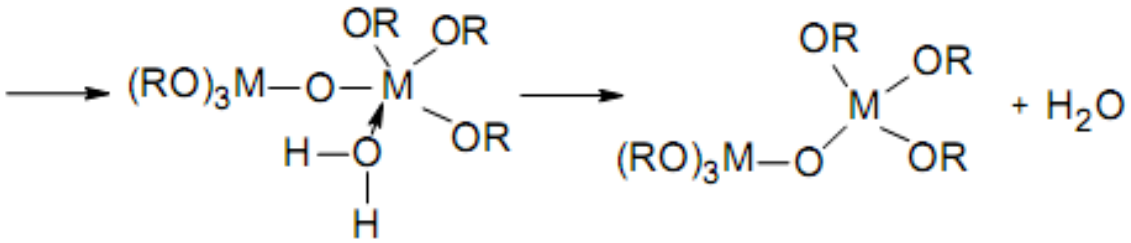
Сополиконденсация молекул алкоголятов происходит по одному из трех механизмов:

1) ***алкоксоляция*** напоминает процесс гидролиза, но вместо молекулы воды в реакции участвует молекула алкоголята металла;

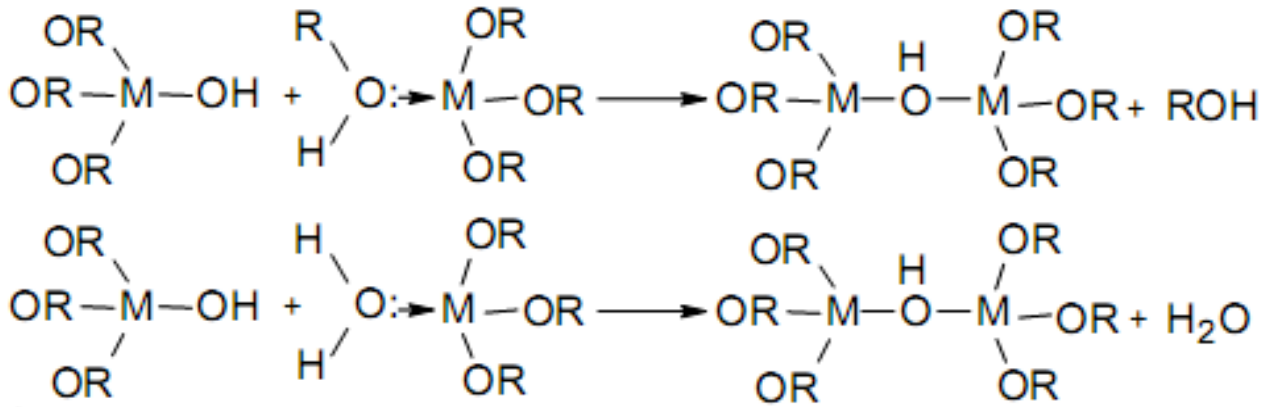


2) ***оксоляция***;





2) ***оляция***; ненасыщенность координационной сферы металла благоприятствует оляции, которая является наиболее вероятной реакцией при поликонденсации алкоголятов металлов.



Соотношение путей реализации сополиконденсации регулируется подбором алкоксидных групп, кислотности среды, концентрации растворителя и выбором температуры процесса.

Золь-гель метод позволяет:

– получать продукты с высокой химической однородностью в лабораторных условиях;

– контролировать размер наночастиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза (кроме стадии высушивания и термообработки продукта реакции);

– позволяет синтезировать принципиально новые материалы, напр., органо-неорганические гибридные материалы;

– метод применяется для формирования волокон, пленок и композитов путем нанесения золя на подложку или пропитки пористого материала (рис. 2.3);

– с помощью метода золь-геля производят материалы для сорбентов и катализаторов (образуются микропористые материалы с максимальной удельной площадью поверхности ~ ***200 м^2/г***).

Рис. 2.3. *Производство материалов с использованием золь-гель метода*

К недостаткам этого метода синтеза материалов относятся:
– разброс частиц по размерам и формам;
– невозможно получение неанизотропных ***1D-*** и ***2D***-размерных наноструктур;
– не удается синтезировать пространственно-упорядоченные сверхрешетки из наночастиц или нанокомпозиты с прослойками инертной матрицы;
– некоторые из требуемых материалов невозможно получить из-за химического взаимодействия прекурсоров или продуктов реакций с гелеобразующим агентом.

2.2. Гидро- и сольвотермальный синтез

Гидротермальный синтез использует высокую растворимость значительного количества неорганических веществ в воде (или другой жидкости) при повышенных внешних условиях (температуре, давлении и т.д.) с последующей кристаллизацией растворенных элементов из жид-

кой фазы. Высокая температура растворителя способствует лучшему взаимодействию молекул воды с материалом прекурсора в виду ее измененной структуры по сравнению со структурой при стандартных условиях. Кроме того, повышенная температура изменяет такие свойства частиц прекурсора, как растворимость, подвижность, реакционную способность. Контроль внешних параметров процесса позволяет не только создавать условия для максимальной производительности установки, но и получать высококачественные нанообъекты с узким распределением по размерам. В случае применения высококипящих растворителей синтез наноструктур может осуществляться в автоклаве при температурах до $\boldsymbol{600\ ^{o}C}$. Более высоким температурам отвечает синтез материала в сверхкритических условиях.

Синтез наночастиц в неводных растворах по двум схемам: 1) в присутствии поверхностно активного вещества (***ПАВ***) для стабилизации наноструктуры; 2) в координирующем растворителе, который одновременно играет роль разбавляющего вещества и стабилизатора. Второй процесс является более предпочтительным, так как начальный раствор содержит только растворитель и прекурсор, а координирующий растворитель способен образовывать устойчивые координационные соединения с атомами на поверхности наночастиц. В силу того, что в обеих схемах используются повышенные температуры, то метод называют *методом горячего впрыска* (рис. 2.4).

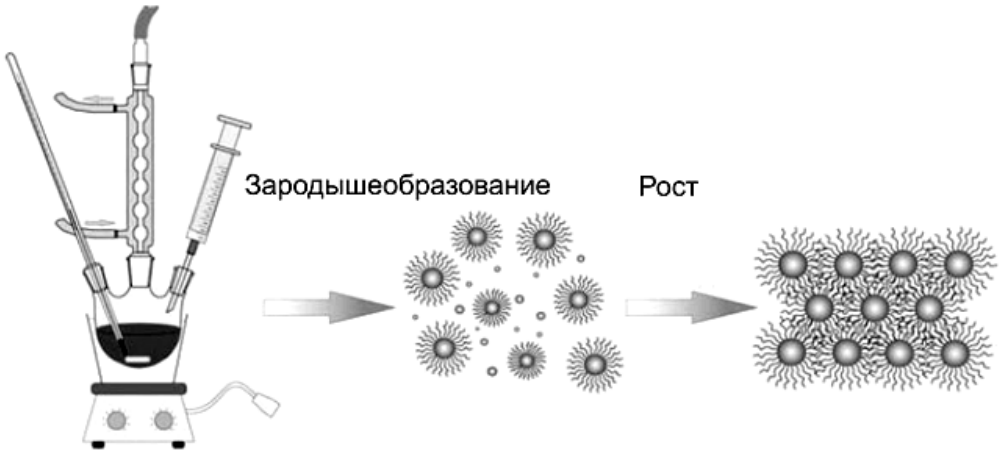


Рис. 2.4. *Метод горячего впрыска*

Достоинства и недостатки обеих схем приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1.

Достоинства и недостатки двух схем *метода горячего впрыска*

Номер схемы	*Достоинства*	*Недостатки*
1	ПАВ-стабилизатор	Токсичность ПАВ
	Контроль размера частиц	Сложность процедуры
	Узкое распределение по размерам	Ограниченная возможность модификации поверхности наночастиц
	Возможность контроля формы наночастиц	Высокое содержание органических примесей
	Низкая агломерация	
	Диспергируемость	
2	Координирующий растворитель	Большой разброс по размерам
	Простая процедура	Склонность к агломерации
	Нетоксичные растворители	Ограниченная диспергируемость
	Низкое содержание органических примесей	Низкий контроль размера и формы наночастиц
	Поверхность наночастиц доступна для модификации	

Обычно в качестве прекурсоров используют вещества, чувствительные к воде и кислороду ($Cd(CH_3)_2$, $Zn(CH_3)_2$ и др.), имеют высокую растворимость в координирующих растворителях, которые можно разогревать вплоть ***400…600 °C***. В качестве примера рассмотрим синтез нанокристаллов селенида кадмия (CdSe). Металлорганический прекурсор растворяется в триоктилфосфине (ТОФ), его оксиде ТОФО или трибутилфосфине (ТБФ). В данном случае селен растворяют в ТБФ, а затем добавляют диметилкадмий в соотношении Se : ТБФ : $Cd(CH_3)_2$ = ***2*** : : ***100*** : ***5***. Операция выполняется в закрытом боксе с инертной атмосферой при комнатной температуре. Холодный раствор быстро вводят в ТОФО, нагретый до ***360 °C*** в потоке аргона, после чего раствор интенсивно перемешивают с постепенным снижением температуры до ***300 °C*** и выдерживают раствор определенное время, необходимое для роста на-

нокристаллов до заданного размера. Для этого через равные промежутки времени отбирают пробы, разбавляют их толуолом и снимают ультрафиолетовые спектры поглощения, по которым вычисляют средний радиус наночастицы. Когда кристаллы достигают требуемого размера, раствор охлаждают, разбавляют метанолом и отделяют на центрифуге наночастицы селенида кадмия CdSe, стабилизированные ТОФО. Наночастицы промывают в метаноле и высушивают, все указанные операции производят в потоке аргона.

Этот метод получения наночастиц из органометаллических прекурсоров применяется только тогда, когда требуется получить кристаллы с совершенной структурой, например, при синтезе полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$. *Главным недостатком метода является* ***высокая токсичность используемых прекурсоров***, *которая требует повышенных мер безопасности*.

Сольволизом называется реакция разложения прекурсора при его взаимодействии с растворителем. Сольвотермальный синтез проводят в закрытых пространствах (автоклаве или бомбе, рис. 2.5), стенки которых способны выдерживать высокие значения температуры и давления.

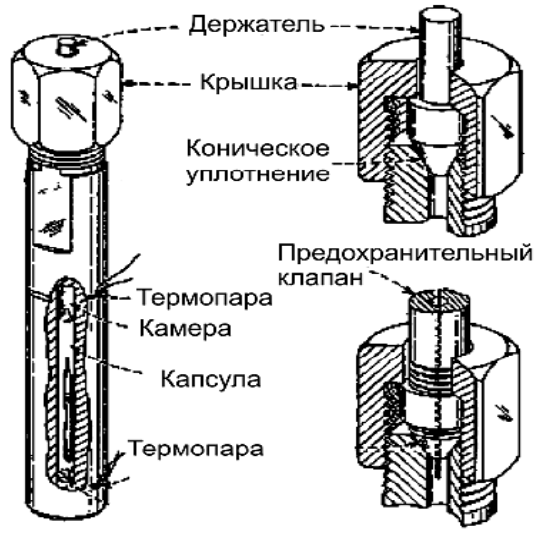


Рис. 2.5. *Типичный анклав для проведения гидро- или сольвотермального синтеза*

Метод *сольвотермального* синтеза применяют для получения разных нанопорошков от простых веществ (Ge, Si), оксидов (ZnO, SiO_2, TiO_2), халькогенидов (PbS, ZnS, CdS) до сложных оксидных соединений (напр., $SrFe_{12}O_{19}$, $LaMnO_3$). Отличительной особенностью метода является узкий разброс частиц по их размерам. Это связано с тем, что зарождение кристаллов происходит во всем реакционном объеме, зародыши обмениваются веществом и взаимодействуют между собой.

Сольвотермальным методом получают нанокристаллы веществ, которые могут аморфизироваться или быть неустойчивыми при высоких температурах. В качестве примера приведем синтез наночастиц гидроксоапатита, который применяют при замене костей, так как его структура близка к минеральной составляющей костей и зубов. Кроме того, эти наночастицы можно использовать для транспортировки лекарств в нужные точки человеческого тела. Структура гидроксоапатита обладает устойчивостью и гибкостью, поэтому его катионную составляющую можно заменять на другую катионную составляющие, получая при этом ионообменные, фильтрующие, композитные, люминесцентные и другие системы.

Синтез наночастиц гидроксоапатита состоит в смешивании двух растворов: 1) ***0,187 г*** тетрагидрата нитрата кальция + ***2 г*** бромид цетилтриметиламмония растворяют в смеси ***2 мл*** воды + ***1,98 мл*** бутанола + ***7,72 мл*** октана; 2) ***0,066 г*** гидрофосфата аммония растворяют в такой же смеси растворителей, *pH* второй композиции доводят до ***10*** с помощью 2 М раствора гидроксида натрия. Раствор интенсивно перемешивают в течение 30 минут. Готовый к использованию раствор заливают во фторопластовый анклав с объемом ***50 мл***, который нагревают до ***160 °C*** и выдерживают в течение ***24*** часов. Конечный продукт реакции отделяют центрифугированием, с последующей промывкой (***5*** раз) осадка смесью метанола и дихлорметана, высушивают в вакууме при температуре ***60 °C***. Контроль технологического процесса осуществляется с помощью рентгеноструктурного анализа.

Сольвотермальный синтез применяют для получения наночастиц нитридов и фосфидов металлов. Для этого используют соли галлия или индия (например, $GaCl_3$) в качестве источника металла, а нитрид лития Li_3N или гексаметилдисилазан – источника азота. Растворителем является бензол (или толуол), а стабилизатором – бромид цетилтриметиламмония. При реакции образуются нанокристаллы с кубической структурой размером ***4…15 нм***. Если вместо нитрида щелочного металла берут фосфиды других металлов, то получают фосфидные нанообъекты.

2.3. Хемосорбционное наращивание слоев

Хемосорбцией называется процесс присоединения атома (молекулы) к поверхности твердого тела в результате химической реакции атома (молекулы) с веществом кристалла. К поверхности присоединяется ограниченное число адсорбирующихся частиц, образующих атомный (молекулярный) монослой. В отличие от физической адсорбции, при которой не только возможно образование многослойных покрытий и которая является обратимой, хемосорбция протекает как обратимая, так и необратимая реакция.

2.3.1. Метод молекулярного наслаивания

Метод молекулярного наслаивания (в иностранной литературе его название звучит как *атомное послойное нанесение – **ALD***) используют для создания покрытий сложных поверхностей, содержащих глубокие канавки и отверстия. Обычно для этих целей применяют физическую адсорбцию, позволяющую избежать разрывов сплошности покрытия. Этим методом наносятся разнообразные барьерные слои в технических изделиях типа конденсаторов, транзисторов и т.д. При хемосорбции условия атомного послойного нанесения выбирают так, чтобы сделать этот процесс необратимым.

Примером такой хемосорбции является адсорбция хлорсиланов на поверхности гидратированного диоксида кремния

$$\equiv Si\text{-}OH + ClSi(CH_3)_3 \rightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3 + HCl.$$

В результате реакции кремнекислородный каркас достраивается на один слой. При необходимости организовывается цикл из послойных реакций, обеспечивающих наращивание нескольких слоев. Технология условно состоит из четырех стадий:

– самопроизвольная необратимая хемосорбция компонента А;

– продувка инертным газом или откачка остатков компонента А, не принявшего участие в хемосорбции на первой стадии;

– самопроизвольная необратимая хемосорбция компонента В;
– продувка инертным газом или откачка остатков непрореагировавшего компонента В (рис. 2.6).

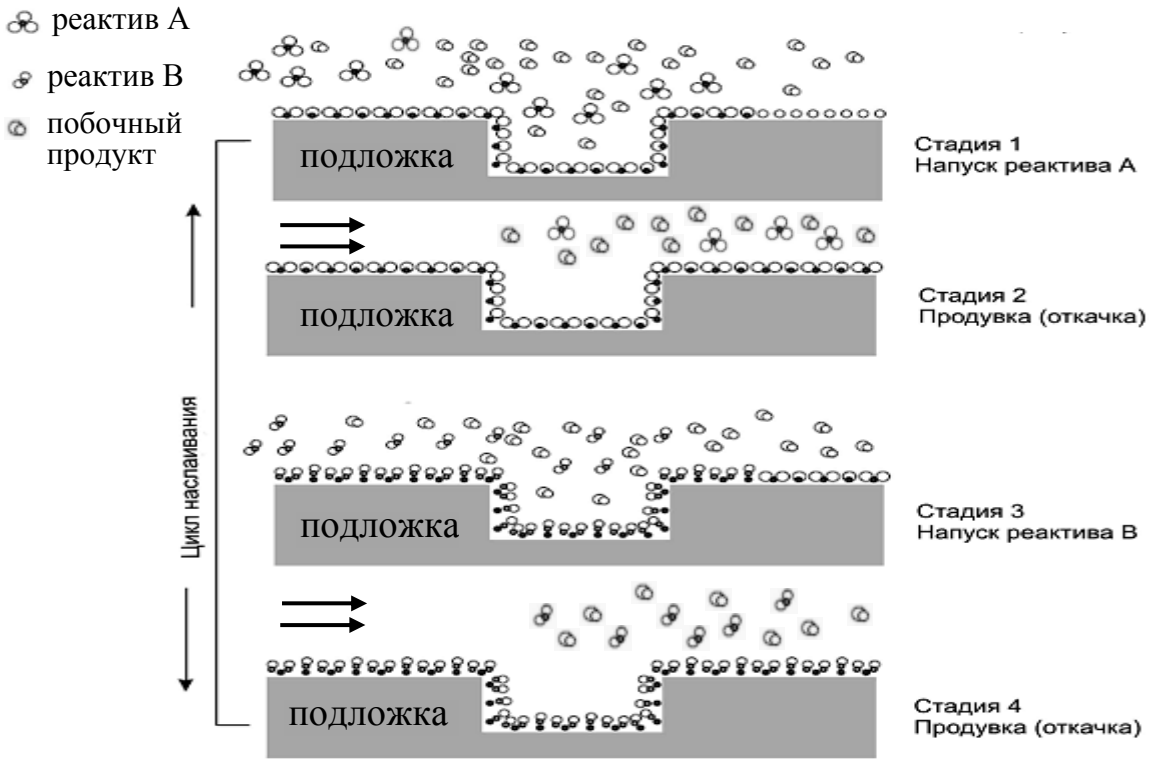
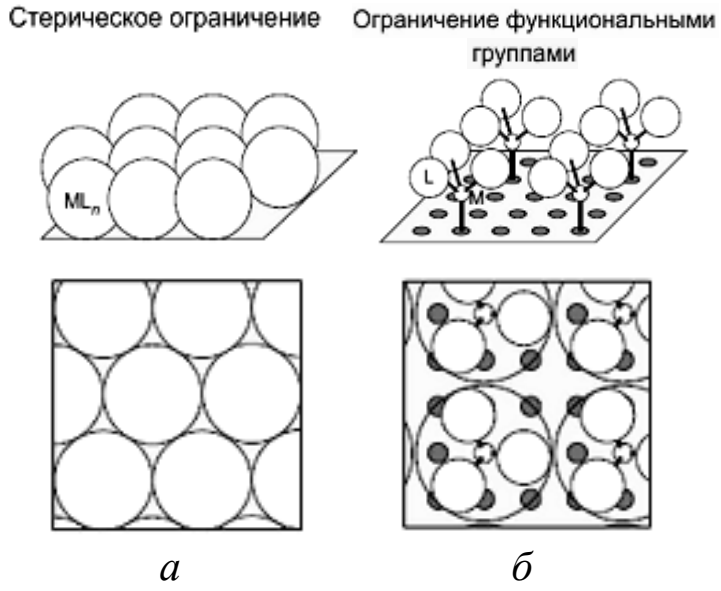


Рис. 2.6. *Циклический процесс молекулярного наслаивания*



а *б*

Рис. 2.7. *Виды ограничений заполнения поверхности*

При хемосорбции максимальное количество адсорбированных атомов определяется стерическими ограничениями (рис. 2.7 *а*) и числом химически активных центров присоединения (рис. 2.7 *б*) функциональных групп. Отметим, что при недостаточном количестве функциональных групп на поверхности, в методе наслаивания может наноситься менее одного монослоя.

Время, в течение которого степень заполнения поверхности достигает практически единицы, зависит от концентрации адсорбата и константы реакции адсорбция-десорбция k. В соответствии с уравнением Аррениуса эта константа k определяется энергией активации процесса ΔE и температурой T

$$k = A\exp(\Delta E/RT), \qquad (2.1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, R=8,31 ***Дж/(К·моль)*** – универсальная газовая постоянная. Кроме того, на процесс наслаивания оказывает влияние температура подложки. Поэтому существует температурный интервал, называемый *окном для молекулярного наслаивания* (***ALD*** *window*), при котором происходит образование плотного слоя на подложке (рис. 2.8). Из рис. 2.8 видно, что при низкой температуре химические реагенты конденсируются на подложке или реакция протекает с малой скоростью и наблюдается остаток непрореагировавших веществ. Если температура превышает предельную температуру для ***ALD***-окна, то происходит разложение реагента, на поверхность выпадает осадок разложения, активируется процессы десорбции или потери функциональных групп. *Поэтому подбор условий для молекулярного наслаивания должен проводиться для каждой реакции при использовании этого метода.*

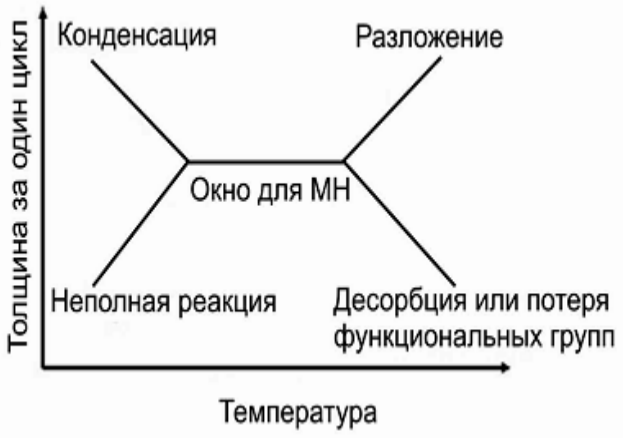


Рис. 2.8. *Возможные процессы при молекулярном наслаивании в зависимости от температуры*

2.3.2. Ионное наслаивание или метод «слой за слоем»

Метод «слой за слоем» («***L***ayer-***b***y-***L***ayer» или ***LbL*** synthesis) базируется на попеременной и многократной обработке подложки растворами, содержащими соли или полимеры-полиэлектролиты, компоненты которых образуют труднорастворимый слой на поверхности. После на-

несения слоя остатки продуктов реакции смываются растворителем, технологическая цикличность процесса подобна той, которая показана на рис. 2.6.

Для синтеза нанослоев используют автоматизированные установки, состоящие из емкостей с реагентами, электромеханического привода и блока управления. В частности, для нанесения на подложку нанослоев сульфида свинца ее погружают в раствор соли свинца (напр., раствор $Pb(NO_3)_2$); образующиеся в растворе ионы свинца Pb адсорбируются на поверхности. Для удаления непрореагировавших веществ образец промывают в воде и погружают в раствор сульфида натрия Na_2S. Химическая реакция между ионами свинца и сульфида приводит к образованию на подложке нерастворимого нанослоя сульфида свинца.

Нанослои на подложках появляются в результате электростатического взаимодействия между ионами в растворе и на поверхности. Поэтому параметры процесса ионного наслаивания существенно зависят не только от концентрации ионов в растворе, его кислотности *pH* и ионной силы раствора, но и от потенциала поверхности подложки. Важными стадиями используемого метода являются адсорбция, диффузия ионов и реакции частиц с разными зарядами. В результате ионного наслаивания возникают нанослои с зеркальным блеском и преимущественно ориентированной кристаллической структурой, которая определяется структурой подложки. При значительном расхождении параметров решеток растущего слоя и подложки возникают центры роста, не ориентированные относительно подложки. С увеличением числа наносимых слоев их разориентация снижается и дальнейшие слои растут с предпочтительной ориентацией, задаваемой кристаллической структурой поверхности. Следует отметить, что толщина нанослоя в каждом цикле зависит от условий промывки пленки: при некачественной отмывке на подложке может вырастать более одного монослоя за один цикл наслаивания.

Метод ионного наслаивания применяется для получения прецизионных пленок с воспроизводимым составом на геометрически сложных поверхностях. В настоящее время он применяется для создания новых

функциональных материалов, покрытых полимерами-полиэлектролитами (рис. 2.9).

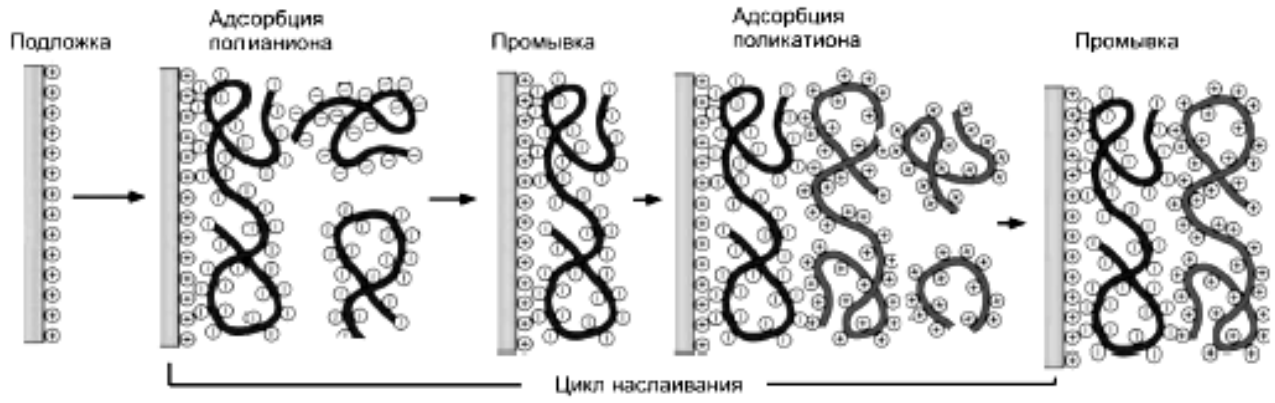


Рис. 2.9. *Цикл наслаивания на подложку полимеров-полиэлектролитов*

В качестве полиэлектролитов как неорганические вещества (напр., глина), так и природные полимеры (напр., белки). Пленки этого типа обладают высокой смачиваемостью, поэтому они используются при изготовлении контактных линз. Некоторые из этих пленок обладают избирательной газопроницаемостью и применяются для создания различных мембран для газообмена между средами. Пленки из органических полупроводников нашли применение в качестве люминисцентных покрытий.

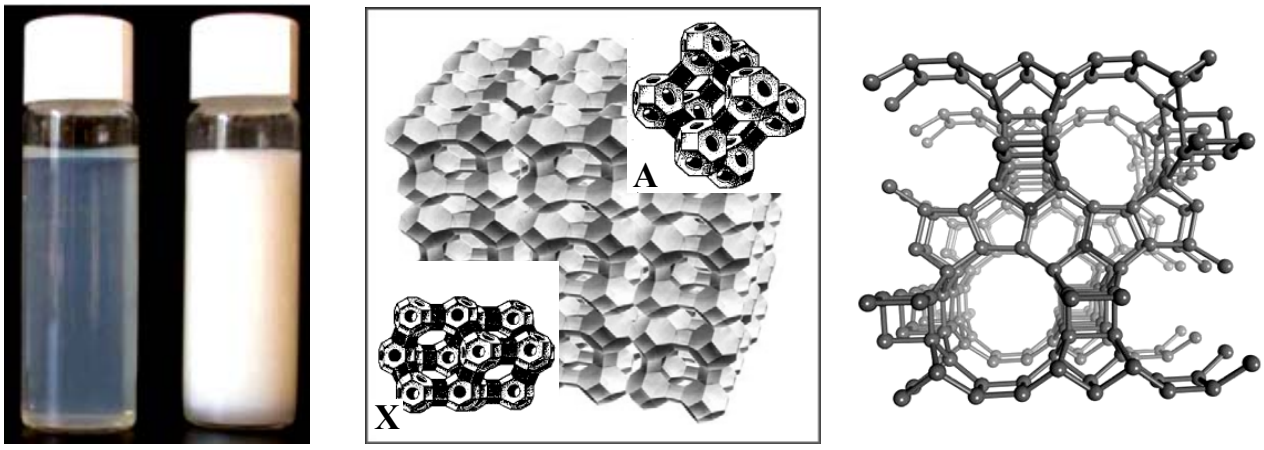
2.4. Синтез в микро- и нанореакторах

Поверхность синтезированных наночастиц пассивируется для предотвращения коагуляции нанообъектов и образования компактных осадков. С этой целью используют различные подходы: зависимость растворимости вещества от температуры; остановка роста наночастиц адсорбированными органическими молекулами; ограничение реакционной зоны и концентрации реагентов и т.д.

Если наночастица образуется в ограниченном наноразмерном пространстве, то говорят, что реакция протекает в микро- или нанореакторе. Ограничение («confinement» − заключение) реакционного объема вызывает конфаймент не только в количестве реагентов, но и в количестве

продуктов реакции и их размеров. Микро- и нанореакторы отличаются друг от друга размерами зоны протекания реакции, мерностью ограничиваемого пространства и геометрической формой. По мерности реакционной зоны выделяют реакторы:

− ***0D***- (сферические нанореакторы в виде наноэмульсий (рис. 2.10); цеолиты (см. ***п***. ***6***.***2***, ***Глава 6***, ***Т***. ***2***); микропористые стекла и т.п.);



а *б* *в* *г*

Рис. 2.10. *Наноэмульсия с размером мицелл* ***35 пт*** (*а*), *макроэмульсия с размером мицелл* ***1 мкм*** (*б*), *цеолит* (*в*; *вставки*: X- *и* A-*разновидности*) *и его структура* (*г*)

− ***1D***- (цилиндры на основе мезопористых материалов);

− ***2D***- (ламеллярные структуры наблюдаются в некоторых глинах и органо-неорганических гибридных материалах);

− ***3D***- (обнаружены в некоторых твердых телах и жидких эмульсиях).

Рассмотрим работу некоторых видов нанореакторов:

а) <u>*метод обратных мицелл*</u>. *Обратные мицеллы* – это микрокапли (*мицеллы*) воды, распределенные в другой жидкости (напр., октане). Стабилизация эмульсии осуществляется *поверхностно активным веществом* (***ПАВ***), а размер мицелл задается отношением количеств воды и *ПАВ*. Мицеллы хаотически перемещаются по раствору, сталкиваются между собой, обмениваются содержимым веществом – это позволяет использовать мицеллы в виде нанореакторов. При смешении двух мицеллярных растворов с разными реагентами происходит образование наночастиц в каждой из мицелл. Размер наночастицы контролируется размера-

ми мицелл и концентрациями реагентов. Такой доступный способ контроля и управления процессом способствовал широкому распространению метода обратных мицелл для синтеза наночастиц металлов, оксидов, халькогенидов и других.

Молекула *ПАВ* состоит из полярной гидрофильной (смачиваемой водой) «головы» и неполярного углеводородного «хвоста» (рис. 2.11 *а*).

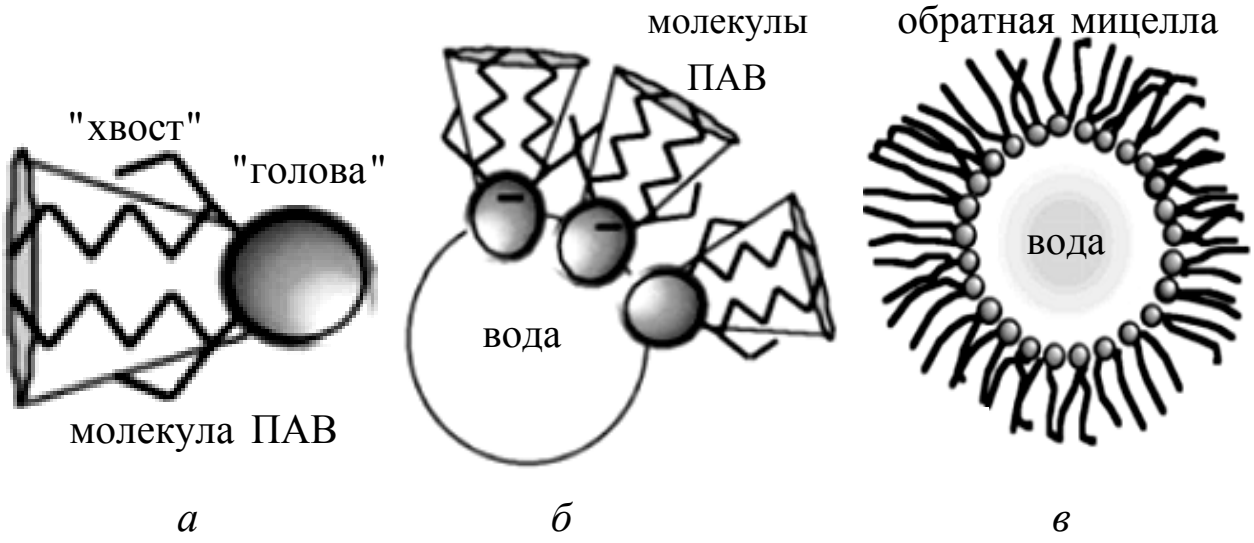


Рис. 2.11. *Молекула ПАВ* (*а*), *расположение молекул ПАВ вокруг реакционной зоны* (*б*) *и обратная мицелла* (*в*)

На границе двух жидких сред молекула *ПАВ* ориентируется так, чтобы ее составные части взаимодействовали с подобной по свойствам средой: полярная часть находится в полярной среде, а неполярная – в неполярной. Если растворитель способен воздействовать на «голову» и «хвост» молекулы *ПАВ*, то мицеллы не образуются. Мицеллы могут образовываться и разрушаться за счет перемещения молекул *ПАВ*. Молекула *ПАВ* может покидать и присоединяться к мицелле, свободно перемещаясь в водной среде.

При постоянном количестве молекул *ПАВ* размер обратных мицелл растет по линейному закону от количества добавляемой воды в раствор. Их размер зависит от отношения концентраций воды (c_{H_2O}) и *ПАВ* ($c_{ПАВ}$)

$$L = \frac{c_{H_2O}}{c_{ПАВ}} \qquad (2.2)$$

и может достигать величин до нескольких нанометров. Обратные мицеллы образуют самые разнообразные структуры, заполняя все пространство двумя регулярными областями из водной и масляной фаз (рис. 2.12).

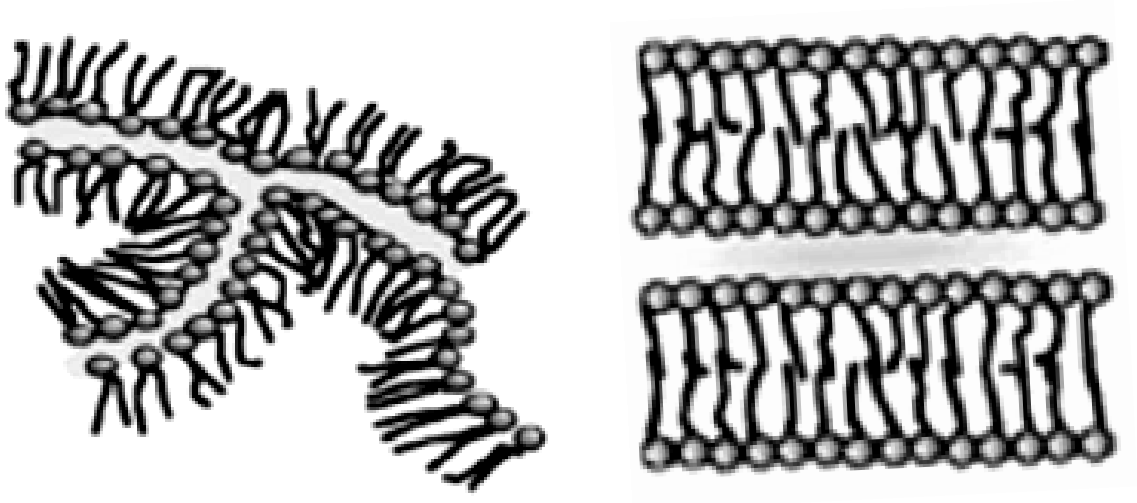


Рис. 2.12. *Ламеллярные структуры в мицеллярном растворе вода-масло при высокой концентрации воды*

Эти области возникают в виде взаимопроникающих каналов, слоистых фаз и суперагрегатов из мицелл. При больших размерах мицелл среда становится мутной (рис. 2.10 *б*), а при образовании из мицелл ламеллярных структур (рис. 2.12) – двулучепреломляющей.

При использовании метода обратных мицелл рост нанокристаллов подчиняется тем же самым закономерностям, что и рост объемных материалов. Управление формой нанообъекта осуществляется путем добавления в растворы примесей, которые подавляют рост в определенном направлении.

б) *применение пористых материалов*. В качестве микро- и нанореакторов используют мезо- (размер пор от ***2 нм*** до ***50 нм***) и микропористые (размер пор менее ***2 нм***, напр., цеолиты, рис. 2.10 *в*) материалы. Одним из таких материалов являются цеолиты, активность которых обусловлена разветвленной сетью пор с поверхностью, обладающей кислотными свойствами. Кроме того, внутри каналов установлено наличие электрического поля с высокой напряженностью, которое способствует координации молекул в порах. Поле влияет на распределение электронов в мо-

лекуле и повышает ее способность вступать в реакции. Совместно с размером и формой каналов это создает условия для формирования одного вида изомеров и невозможности образования других. Еще одним ограничением данного типа нанореакторов является мобильность молекулы внутри пор.

Мезопористые материалы (*молекулярные сита*) используются в виде адсорбентов, катализаторов и микрореакторов. Они являются идеальными матрицами для получения наноматериалов, так как имеют поры различных форм и размеров. Основой молекулярных сит является диоксид кремния SiO_2. При производстве наноматериалов используется *принцип повторения структуры шаблона* (*template synthesis*), схема которого приведена на рис. 2.13.

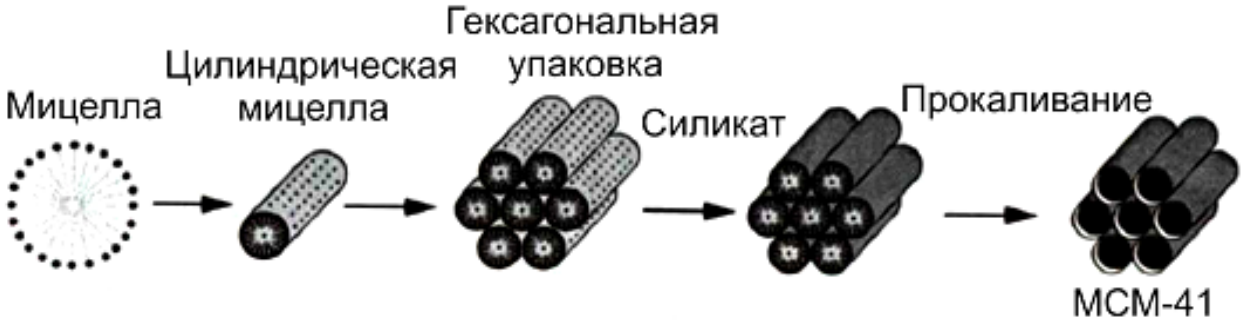


Рис. 2.13. *Получение мезопористого материала по методу* «*template synthesis*»

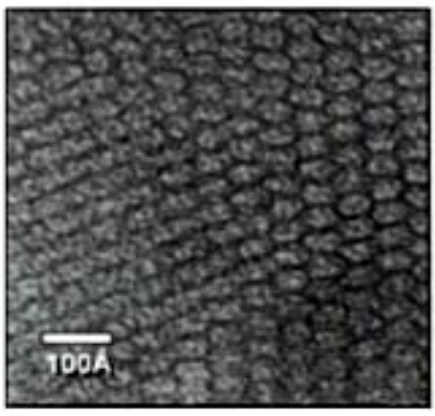


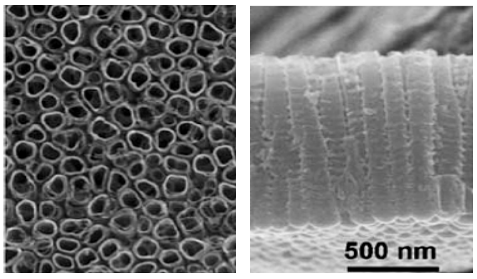
Рис. 2.14. *Электронный снимок мезопористого материала MCM-41*

Для синтеза материала MCM-41 (рис. 2.14) необходимо: водный раствор *ПАВ* и хлорида цетил-триметиламмония с концентрацией выше критической концентрации образования мицелл. При высокой концентрации мицеллы образуют цилиндры с плотной гексагональной упаковкой в пространстве. Эта упаковка является подложкой для роста силикатной основы. В раствор добавляют силикат натрия и под-

кисляют его серной кислотой; гидролиз проводят при температуре ***100 °C*** в течение нескольких часов. После этого цилиндрические мицеллы, покрытые оксидом кремния, промывают и прокаливают при температуре ***540 °C*** вначале в потоке азота, а затем воздуха. Эти действия способствуют удалению органических компонентов, на месте которых образуются поры.

Микропористые мембраны получают на основе оксидов «вентильных металлов», к числу которых относятся алюминий Al (см. также ***п. 6.1***, ***Глава 6***, ***Т. 2***), индий In, олово Sn, титан Ti, хром Cr, вольфрам W, цирконий Zr, гафний Hf, тантал Ta, ниобий Nb. Оксиды этих металлов различаются своей проводимостью. В частности, оксид олова SnO_2 обладает высокой электронной проводимостью, оксиды вольфрама WO_3 и титана TiO_2 являются полупроводниками, а оксиды циркония ZrO_2, гафния HfO_2 и алюминия Al_2O_3 – диэлектриками. Структура этих веществ может быть и аморфной, и кристаллической. Рост оксидных пленок происходит при анодировании «вентильных металлов» при напряжениях на аноде до нескольких сотен вольт, причем их характеристики зависят от параметров электрохимического процесса (потенциал на аноде, состав раствора и т.д.). В частности, при напряжении на титановом аноде менее ***20 В*** растет слой аморфного оксида титана, а при более высоких напряжениях – кристаллический оксид титана, анатаз, рутил или смесь рутила с анатазом (анатаз и рутил – полиморфные разновидности оксида титана). Подача на анод высокого напряжения способствует локальному пробою оксидного слоя, сопровождаемому яркой вспышкой и звуковым хлопком. Толщина оксидного слоя в месте пробоя резко нарастает и точка пробоя зарастает оксидом титана.

При содержании в растворе фторид ионов происходит локальное растворение оксидного слоя, что увеличивает химически активную поверхность. Возникновение большого числа пор вызывает их конкуренцию и стремление к самоорганизации, которая проявляется в виде образования упорядоченной структуры. Регулярно распределенные поры представляют собой систему нанотрубок из оксида титана (рис. 2.15). Количество пор зависит от кислотности среды, которая изменяется из-



а *б*

Рис. 2.15. *Нанотрубки из оксида титана* (*а – вид сверху*; *б – вид сбоку*)

за растворения оксида титана. Поэтому для получения пористого оксида титана зачастую применяют электролит вида $(NH_4)_2SO_4 + NH_4F$.

Пористые материалы нашли широкое практическое применение не только в виде микрореакторов, они используются в качестве имплантантов (напр., оксид титана). Оксид титана также применяют для проведения фотокатализа, при освещении этого пористого материала происходит окисление органических веществ, что способствует обеззараживанию водной или воздушной сред. Полупроводниковые свойства оксида титана используют в электрохимических преобразователях солнечной энергии: при освещении поверхности оксидной пленки молекулы воды на ней распадаются на атомы водорода и кислорода.

2.5. Осаждение наночастиц из газовой фазы

В иностранной научной литературе осаждение наночастиц из газовой фазы разделяют на два направления: физическое и химическое. Если испарение материала в контролируемой инертной среде (инертный газ, вакуум) сопровождается осаждением *исходного* вещества, то процесс называют ***PVD*** (***P***hysical ***V***apor ***D***eposition). Если вещество испаряют в реакционной среде с дальнейшим осаждением продукта реакции исходного вещества с компонентами среды, то процесс называют ***CVD*** (***C***hemical ***V***apor ***D***eposition).

В газовой фазе ***CVD***-метода происходят следующие процессы:

– испарение в электрической дуге или плазме;

– топохимические реакции (восстановление, окисление, разложение частиц твердой фазы);

– осаждение.

Таким образом, нанопорошки в ***CVD***-методе получают из газообразных прекурсоров путем конденсации продуктов реакций, фильтрации, дезаг-

регации и разделения по размерам. Этот метод позволяет получать наночастицы с размерами в диапазоне от ***2*** до ***нескольких сотен нм***. Нанообъекты с размером до ***20 нм*** имеют форму сферы, а остальные – форму многогранников (см. ***п***. ***2.4***, ***Глава 2***, ***Т.1***). Следует отметить, что некоторые химические элементы (напр., олово Sn или германий Ge) могут испаряться как отдельными атомами, так и малыми кластерами.

Создание энергетических пучков осуществляется с помощью: термического или высокочастотного нагрева, лазерного луча, пропускания тока через электропроводящий материал. Метод позволяет точно регулировать интенсивность пучка и скорость подачи частиц вещества в зону осаждения. Осаждение происходит вблизи холодной поверхности аппарата или непосредственно на ней при контролируемой температуре и пониженном давлении для предотвращения столкновения частиц и их агрегации.

Аппарат для газофазного синтеза металлических нанопорошков (рис. 2.16) состоит из: 1 – рабочей камеры; 2 – охлаждаемого барабана; 3 – скребка; 4 – воронки; 5 – емкости для нанопорошка; 6 – нагреваемого трубчатого реактора; 7 – устройства для регулируемой подачи испаряемого материала и несущего газа. В реакторе смешивают испаряемый материал с несущим инертным газом и переводят в газообразное состояние. Смесь поступает в рабочую камеру аппарата, в которой поддерживается давление из диапазона ***1***…***50 Па***. Конденсация наночастиц и их осаждение в виде нанопорошка происходит на вращающийся цилиндрический барабан. С помощью скребка нанопорошок уда-

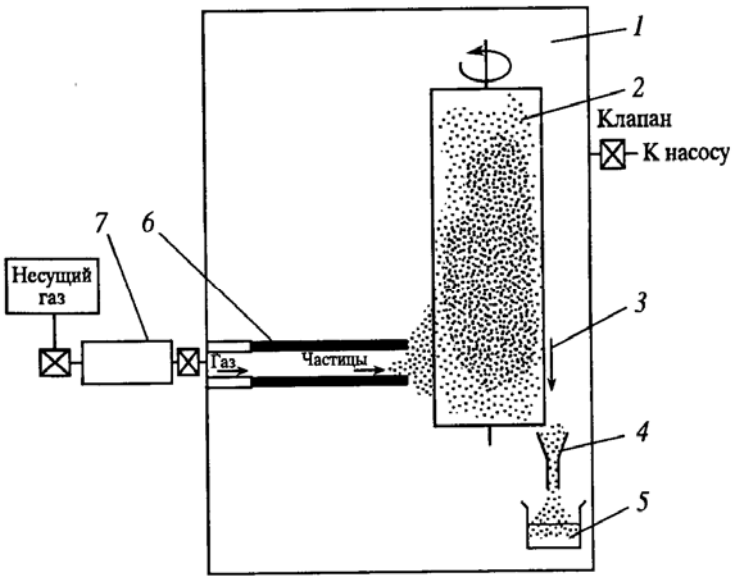


Рис. 2.16. *Схема аппарата для газофазного синтеза металлических нанопорошков*

ляется с поверхности цилиндра и через воронку попадает в приемную емкость для его передачи на дальнейшую переработку.

Метод газофазных химических реакций применяют тогда, когда исходные реагенты являются легколетучими. Таковыми являются галогениды (напр., хлориды металлов) и оксихлориды металлов MeO_nCl_m, алкооксиды $Me(OR)_n$, алкильные соединения $Me(R)_n$, пары металлов и т.п. На свойства нанопорошков оказывают влияние конструкция реактора, метод нагрева реагентов и ряд других факторов. Наибольшее распространение реакторы с внешним нагревом реакционной зоны. В качестве материалов (см. ***Т.2***) при конструировании области химических реакций применяют соединения кварца, керамические материалы или глинозем.

В процессах термического разложения используют гидроксиды, карбонилы, формиаты (соли муравьиной кислоты), нитраты, оксалаты, амиды и т.п. Например, в инертной атмосфере при температуре ***470…530 К*** путем пиролиза (термического разложения) формиатов железа, кобальта, никеля и меди получают дисперсные порошки со средним размером частиц ***100…300 нм***. Разложение полиамидимида алюминия в аммиачной атмосфере при температуре ***900 К*** приводит к образованию наночастиц нитрида алюминия AlN со средним размером порядка ***8 нм***. Термическая диссоциация карбонилов ряда металлов (Mn, Fe, Cu) при температуре менее ***773 К*** позволяет получать полиметаллические пленки с размерами кристаллитов ~ ***20 нм***.

Положительными сторонами метода газофазного осаждения, например, формиатов металлов являются высокая производительность и экономичность технологического процесса, а отрицательными – наличие в нанопорошках большого количества оксидов металлов. Оксиды восстанавливаются пропусканием через нанопорошки водорода H_2 или монооксида углерода CO.

2.6. Плазмохимический метод получения нанообъектов

Получение нанопорошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов осуществляется плазмохимическим методом, который является одним

из самых распространенных химических методов в нанотехнологии. При плазмохимическом синтезе зачастую увеличивают скорость охлаждения потока плазмы с целью уменьшения размера частиц и подавления их слияния при столкновениях. Характеристики получаемых нанопорошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа реактора.

Для синтеза нанопорошков применяют низкотемпературную (T = = ***4000…8000 К***) азотную, аммиачную и углеводородную плазму, полученную в результате дугового, тлеющего или высокочастотного разряда. В качестве исходного сырья используют элементы, вступающие в химическую реакцию с атмосферой, или разлагающиеся под воздействием температуры. Продуктами процесса являются наночастицы с размером более ***10 нм***. Основными недостатками метода плазмохимического синтеза являются низкая селективность процесса и высокое содержание примесей в готовой продукции. В настоящее время этим методом получают высокодисперсные нанопорошки нитридов, карбидов и оксидов ряда металлов. Например, плазмохимический синтез наночастиц (с размером ***10…30 нм***) оксида алюминия достигается за счет взаимодействия газообразного металла с кислородом интенсивно вдуваемого воздуха. Интенсивное охлаждение тормозит рост наночастиц и увеличивает скорость зародышеобразования. Наночастицы меди с размером менее ***100 нм*** и узким разбросом по размерам получают восстановлением хлорида меди в аргоновой электродуговой плазме с температурой до ***1800 К***.

Плазмохимический синтез применяется также для получения фуллеренов. Они образуются при электродуговом распылении графита в гелиевой атмосфере под давлением $\boldsymbol{1{,}33\cdot10^4}$ ***Па***. Горение дуги приводит к образованию сажи, которая осаждается на охлаждаемых поверхностях аппарата. Накопленный осадок удаляется скребком и обрабатывается в кипящем толуоле или бензоле. После выпаривания раствора в конденсате присутствует ***10…15 %*** фуллеренов C_{60} и C_{70} (см. также ***п. 3.2***, ***Глава 3***, ***Т.1***). В некоторых аппаратах вместо электрической дуги используют лазерный нагрев и электронно-лучевое испарение.

Таким образом, плазмохимический синтез с различными способами создания плазмы – это перспективный метод получения наночастиц.

Контрольные вопросы

1. Какие технологии синтеза нанообъектов называют ***botton-up*** («снизу-верх»)?
2. Какие методы получения наночастиц относят к технологиям ***top-down*** («сверху-вниз»)?
3. Из каких *стадий* состоит *золь-гель метод*?
4. Каковы достоинства и недостатки *золь-гель метода*?
5. Что происходит при *гидро-* и *сольвотермальном синтезе*?
6. Какие *схемы* реализуют *метод горячего впрыска*?
7. Из каких *частей состоит типичный анклав* для проведения гидро- или сольвотермального синтеза?
8. Какой процесс называют *хемосорбцией*?
9. В чем заключается суть *метода молекулярного наслаивания*?
10. Из каких *стадий* состоит *технология молекулярного наслаивания*?
11. Что такое ***ALD***-окно?
12. Чем *метод* «*слой за слоем*» отличается от *метода молекулярного наслаивания*?
13. Что такое *микро-* и *нанореакторы*?
14. Как используют *метод обратных мицелл* для формирования наночастиц?
15. Что такое *принцип повторения шаблона структуры*?
16. Какие металлы называют «*вентильными*»?
17. Какие процессы протекают при применении ***CVD****-метода*?
18. Как *устроен аппарат для газофазного синтеза* наночастиц?
19. Какие наночастицы получают *плазмохимическим методом*?
20. Какие *условия* необходимы для производства фуллеренов?
21. Что такое *химические методы получения* нанообъектов?

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Декан
Малюк Николай Григорьевич,
к. ф.-м. н., доцент

Глава 3.
Физические и биохимические методы нанотехнологий

Развитие нанотехнологий привело к изменению фундаментальных характеристик традиционных материалов. В ультрадисперсном состоянии понижаются такие свойства, как: температура начала плавления, теплота испарения, энергия ионизации, работа выхода электронов и др. Это позволило расширить диапазон применения нанопорошков при разработке новых материалов, необходимых для создания новых технических устройств. Новые материалы применяют при производстве керамики, изделий из магнитных и композиционных материалов (см. ***Том 2***), при разработке сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, присадок к смазочным материалам и т.п. Наиболее перспективными нанопорошками являются те, которые имеют низкие температуры спекания ($T < 373$ ***K***), достаточно высокую химическую активность и обладают избыточной энергией.

Нано- или ультрадисперсные структуры формируются в результате протекания следующих процессов:

– химические реакции;
– фазовые переходы;
– полная или частичная кристаллизация аморфных структур;
– высокие механические нагрузки;
– интенсивная пластическая деформация;
– биологические превращения.

Выбор метода получения наноматериалов определяется как областью их применения, так и заданным набором свойств конечного продукта. Характеристики продукта (гранулометрический состав и форма наночастиц, содержание примесей, величина удельной поверхности) изменяются в широких диапазонах в зависимости от метода получения. Частицы нанопорошков имеют разные формы (сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую) и структуру (аморфную или мелкокристал-

лическую).

Основными способами получения нанопорошков являются химические, физико-химические, механические, физические и биологические методы. Применение химических методов получения ультрадисперсных порошков осложняется загрязнением продуктов реакции посторонними примесями. Эта проблема устраняется при использовании физических методов диспергирования, например, лазерной абляцией массивного металла или электродуговой эрозией металлических электродов. К недостаткам химических нанотехнологий относятся также:
– загрязнение получаемого нанопорошка кислородом при проведении технологического процесса не в вакуумированном аппарате;
– широкое распределение наночастиц по размерам;
– необходимость использования специального оборудования для обеспечения безопасности персонала.
Для предотвращения загрязненности конечного продукта атмосферным кислородом обычно применяют газофазное осаждение с помощью вакуумных дуговых испарителей.

Испарение материала в контролируемой инертной среде (инертный газ, вакуум) сопровождается осаждением исходного вещества на поверхности подложки, а также на стенках камеры (процесс ***PVD*** – ***P***hysical ***V***apor ***D***eposition). Для интенсивного нагрева испаряемого материала применяют лазерный пучок, плазму, электрическую дугу или электровзрыв проводника. При лазерной абляции (отторжении) части исходного материала происходит ее испарение под действием импульсного излучения, а затем конденсация в виде наночастиц. Распыление катода вакуумной дугой является одним из распространенных методов синтеза ультрадисперсных порошков тугоплавких материалов. Испаряющийся при температуре ***500…1200 °C*** материал конденсируется на охлаждаемой поверхности в виде порошка. Процесс проводится в инертной атмосфере (гелиевой или аргоновой) при относительно невысоком давлении (~ ***103 Па***). Такими методами получают порошки металлов и сплавов с размерами частиц ***10…100 нм***. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве. Отметим, что в гелиевой атмосфере наночастицы имеют

меньший размер, чем в более плотной аргоновой среде.

Для синтеза нанопорошков тугоплавких металлов и их соединений (карбидов, нитридов и др.) применяют плазмохимический метод (см. ***п. 2.6***, ***Глава 2***, ***Т.3***), представляющий собой восстановление металлов из соединений под действием газов. В плазмотроне электрической дугой создается плазма с температурой ***4000…10000 °С***, через которую пропускают газообразный восстановитель (водород, углеводороды, конвертированный природный газ), под действием которого пары исходного материала превращаются в конденсированную дисперсную фазу.

Для получения наноматериалов путем электрического взрыва проводников берут проволоку металла диаметром ***0,1…1,0 мм***, помещают в реактор между электродами, на которые подают импульс тока 10^4…10^6 ***А/мм***^{2}. За счет выделения тепла Джоуля происходит мгновенный разогрев и испарение проволок в инертной атмосфере. При попадании на подложку пары металла охлаждаются и конденсируются в виде нанопорошка. Таким способом получают металлические (Ti, Co, W, Fe, Mo) и оксидные (TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2) нанопорошки с частицами до ***100 пт***.

При механическом измельчении материалов используют мельницы различного типа: шаровые, планетарные, центробежные, вибрационные, гироскопические устройства, аттриторы и симолойеры. Аттриторы и симолойеры – это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом-барабаном с мешалками, передающими движение шарам в барабане. Аттриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры – горизонтальное. Емкость барабанов в установках этих двух типов достигает ***400...600*** литров. Измельчение материала размалывающими шарами происходит по механизму истирания. Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы, причем степень измельчения зависит от вида материала. Например, для оксидов вольфрама и молибдена получают наночастицы с размером ~ ***5 нм***, для железа – ~ ***10...20 нм***.

Разновидностью механического измельчения является *механосинтез* (механическое легирование), когда в процессе перемалывания разнородных веществ происходит их взаимодействие с получением конеч-

ного материала с новым составом. Таким методом получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсноупрочненных композитов с размером частиц ***5...15 нм***.

Еще одним распространенным механическим методом получения нанопорошков является диспергирование расплавов потоком жидкости или газа. Процесс диспергирования отличается высокой производительностью и может осуществляться по непрерывной схеме в автоматическом режиме, он экономичен и экологичен. Этим методом получают нанопорошки металлов Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Ti, W и сплавов.

Наиболее распространенным способом получения металлических порошков является центробежный метод. Расплав металла распыляется при помощи диска, вращающегося со скоростью более ***20000 об/мин***. В зависимости от способа реализации центробежного метода процессы плавления и распыления совмещаются, или разделяются. Например, при спининговании тонкая струя расплавленного металла набрызгивается на вращающийся в инертной атмосфере охлаждаемый барабан.

Достоинством механических способов измельчения материалов является простота установок и технологии, возможность измельчать различные соединения и получать порошки сплавов в большом количестве. К недостаткам метода относятся: возможное загрязнение порошка истирающими материалами, широкое распределение частиц по размерам и сложности регулирования состава продукта в процессе измельчения.

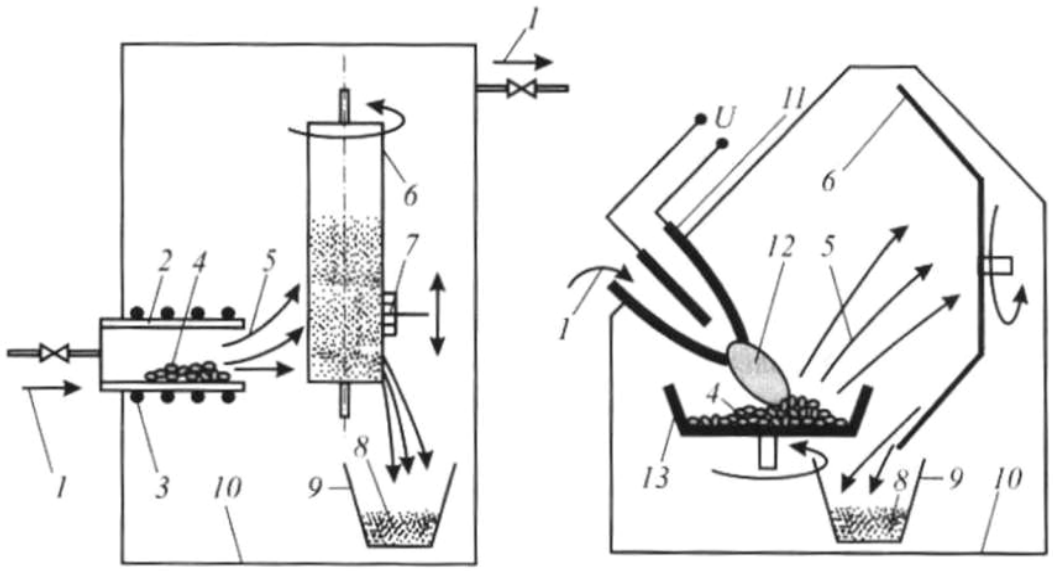
Любой метод получения нанопорошков сопровождается склонностью их частиц к образованию объединений, называемых *агрегатами* и *агломератами*. В агрегате кристаллиты прочно связаны между собой и он имеет меньшую межкристаллитную пористость, чем в агломерате. При компактировании агрегированного порошка путем спекания достижение заданной плотности материала наступает при температуре тем выше, чем более крупные объединения наночастиц находятся в порошке. В этой связи при разработке нанотехнологий синтеза продолжаются поиски условий, при которых исключается или уменьшается образование объединений наночастиц. Например, в методе газофазного осаждения осуществляют точное регулирование температуры образования

наночастиц.

К физическим методам получения нанопорошков относится, например, электролитический метод. Применяется электролиз как водных растворов, дающий порошки Fe, Cu, Ni, так и расплавов солей Ti, Zr, Nb, Ta, Fe, U. В результате электролиза обычно образуются частицы дендритной формы с размерами порядка десятков нанометров.

3.1. Методы распыления-осаждения

1. *Термическое испарение*. На рис. 3.1 показаны схемы термического испарения сырья в электропечи (рис. 3.1 *а*) и плазмотроне (рис. 3.1 *б*).



а *б*

Рис. 3.1. *Схемы получения нанопорошков термическим испарением сырья в электропечи* (*а*) *и плазме* (*б*): 1 – *инертный газ*; 2 – *электропечь*; 3 – *нагреватель*; 4 – *сырье*; 5 – *поток пара*; 6 – *охлаждаемый вращающийся барабан*; 7 – *скребок*; 8 – *нанопорошок*; 9 – *контейнер*; 10 – *корпус*; 11 – *плазмотрон*; 12 – *струя плазмы*; 13 – *вращающаяся тарелка*

Для нагрева сырья вплоть до температуры испарения применяют высокоинтенсивные источники энергии (высокочастотный индукционный, электронно-лучевой, электродуговой, плазменный, лазерный). Получаемые наночастицы металлов, интерметаллидов и других соединений имеют сферическую или ограненную форму, при этом получают

аморфные (Al_2O_3, SiO_2) или кристаллические (Y_2O_3) порошки. Преимуществом метода является получение чистых порошков с узким распределением наночастиц по размерам (см. также ***п. 8.1***, ***Глава 8***, ***Том 1***).

Для разогрева и испарения материалов также используют лазерные пучки. В этом случае техническое устройство снабжается специальным приводом, который вращает мишень и перемещает ее линейно в горизонтальной и (при распылении слоя поверхности) вертикальной плоскостях. Эти перемещения обеспечивают постоянство скорости передвижения лазерного луча по поверхности мишени и ее нахождение в области фокального пятна, что обеспечивает однородность распыления.

Скорость перемещения луча по поверхности мишени составляет ~ ***0,2 м/с***, что обеспечивает ее смещение на расстояние ≈ $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ ***м*** за время между импульсами. Рабочий газ (воздух или смесь N_2 и O_2 в соотношении ***0,79:0,21*** по объему) прокачивается вентилятором через герметичную испарительную камеру и переносит порошок в накопительную систему. У поверхности мишени скорость газа достигает ***15 м/с***, отработанный газ очищается механическим фильтром и выбрасывается в атмосферу. Фракционный состав получаемого нанопорошка достаточно сложен. Например, для оксида циркония ZrO_2 размер частиц колеблется в диапазоне ***0,2…100 нм***. При этом частицы с размером ***0,2…2 нм*** составляют по массе ***3…7 %***, с размером до ***40 нм – 98 %*** и только примерно ***1*** частица из ***400*** имеет размер из интервала ***65…100 нм***. Производительность установки по получению нанопорошка составляет всего около ***15…20 г/ч***. В силу этого стоимость получаемого порошка оказывается достаточно высокой.

2. *Взрывное испарение*. В настоящее время быстро развиваются методы электрического взрыва проволочек, фольги и др. Эти методы базируются на выделении в испаряемом объекте очень большого количества тепла за малый промежуток времени. Объект распадается на большое количество отдельных фрагментов и за счет быстрого увеличения объема пара охлаждается, а затем газовая фаза конденсируется в виде частиц малого размера.

Благоприятным фактором для распыления материала является на-

личие в нем и выделение из него растворенных газов при электровзрыве. Для подвода необходимого количества энергии используют мощный импульс электрического тока, дуговой разряд или импульс лазерного излучения (рис. 3.2). Работа установки происходит следующим образом: от высоковольтного источника питания заряжается емкостной накопитель энергии. Механизм подачи проволоки обеспечивает автоматическую установку взрываемого отрезка проволоки между двумя электродами. Как только отрезок проволоки займет заданное положение, автоматически включается коммутатор, происходит разряд накопителя и этот отрезок проволоки взрывается. Нанопорошок собирается в накопителе, пассивируется и поступает на дальнейшую переработку. Объем камеры вакуумируется, а затем заполняется газовой атмосферой (азот, аргон, водород, кислород + аргон и т.п.). В зависимости от состава атмосферы получают нанопорошки металлов, сплавов, химических соединений или частицы с композиционным составом. Отличительными характеристиками электровзрыва являются высокие скорость передачи энергии веществу, а также скорости разлета и конденсации паров.

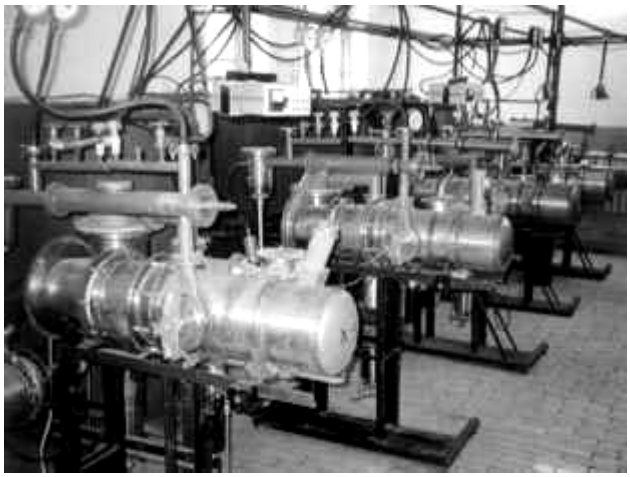


Рис. 3.2. *Установки для получения нанопрошка методом взрыва металлической проволоки*

Свойства нанопорошка (дисперсность, размер и структура частиц, химический состав) определяются параметрами разрядного контура, распыляемым материалом, геометрическими размерами фольги (проволоки) и характеристиками газовой среды, в которой производится взрыв. Управление размером и структурой частиц наиболее часто осуществляется за счет изменения плотности и скорости подводимой энергии.

Этот метод позволяет изготавливать порошки, имеющие высокую химическую чистоту. Порошки состоят из частиц сферической формы и имеют размеры в интервале ***5…10 нм***, в том числе из металлов с высо-

кой температурой плавления и большой химической активностью.

Исследования получения порошков при электрическом взрыве в газе при повышенном давлении показали, что с ростом давления инертного газа увеличивается средний размер частиц, а их распределение по размерам становится шире. В этой связи рекомендуется проводить электрический взрыв веществ при пониженном давлении с целью получения ультрадисперсных порошков, состоящих из частиц с размером порядка десятков нанометров. При этом установлено, что при пониженных давлениях использование азота более предпочтительно, чем благородных газов, из-за его более высокой электропроводимости, низкой плотности и слабой химической активности.

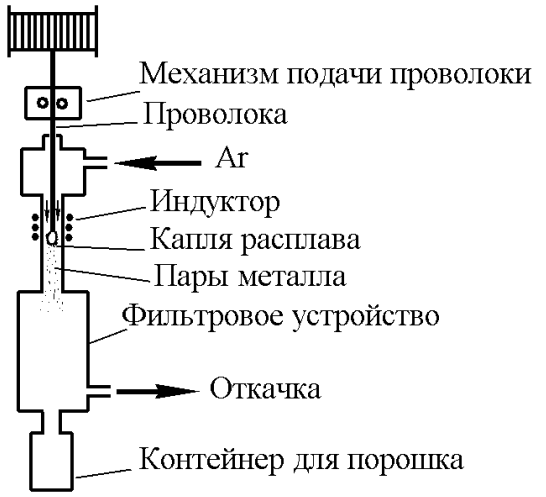


Рис. 3.3. *Схема установки для получения нанопорошков испарением в потоке инертного газа*

3. *Испарение в потоке инертного газа* или *левитационно-струйный метод*. Реализация метода состоит в том, что испарение вещества происходит в потоке инертного газа. Например (рис. 3.3), происходит распыление капли расплава на конце проволоки, разогреваемой высокочастотным магнитным полем, потоком газа. Размер образующихся частиц и их распределение по размерам зависит от скорости потока газа. С увеличением скорости потока размер частиц уменьшается с ***500*** до ***10 нм*** и одновременно уменьшается разброс частиц по размерам. Другой разновидностью данного метода является *метод криогенного плавления*. Он состоит в том, что плавление проволоки проводят в жидкости с очень низкой температурой, например в жидком азоте.

4. *Метод распыления струи расплава жидкостью* (вода, спирт и др.) *или газом* (азот, аргон и др.). Наночастицы размером ***1…10 нм*** получают путем двойного распыления: вначале расплав под высоким давлением насыщают растворимым газом, а затем разбрызгивают жидкий матери-

ал и диспергируют его нерастворимым газом. Быстрое остывание жидких капель вызывает взрывоподобное выделение растворенного газа и их разрушение до уровня наночастиц.

В силу того, что плотность, например, воды в 10^3 раз выше плотности воздуха, то диспергирование расплава водой высокого давления происходит по другому сценарию. В зоне контакта воды с расплавом образуется пар и наблюдается интенсивное охлаждение образовавшихся капель-частиц. Полученный порошок обезвоживают, сушат и производят отжиг от примесей в восстановительной атмосфере.

5. *Контактное охлаждение при помощи водоохлаждаемого диска или барабана* (рис. 3.4). Метод основан на подаче расплавленного материала на быстро вращающийся водоохлаждаемый диск или барабан, которые изготавливаются из материала с высокой теплопроводностью. Как правило, в качестве такого материала используют медь, что обеспечивает скорость охлаждения до 10^8 **К/с**. Поверхность барабана или диска выполняется шероховатой (зубчатой), так как в случае гладкой поверхности образуется проволока, фольга или полоса с нанокристаллической или аморфной структурой. Получаемый нанопорошок состоит из частиц в виде хлопьев, что определяет неоднородную структуру и анизотропию свойств у изделия, сформированного из подобного порошка. В этой связи такие порошки подвергаются дополнительному механическому измельчению (см. также ***Глава 5***, ***Том 2***).

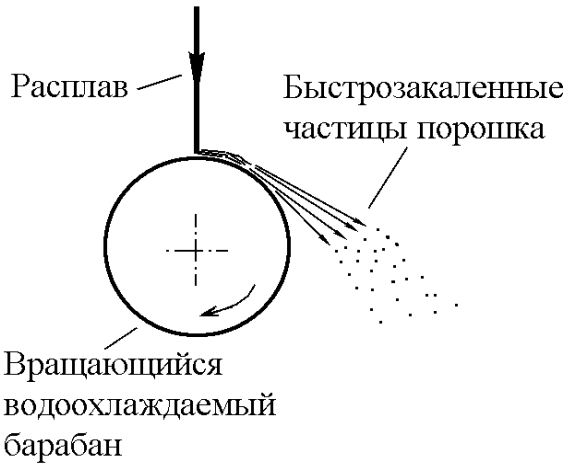


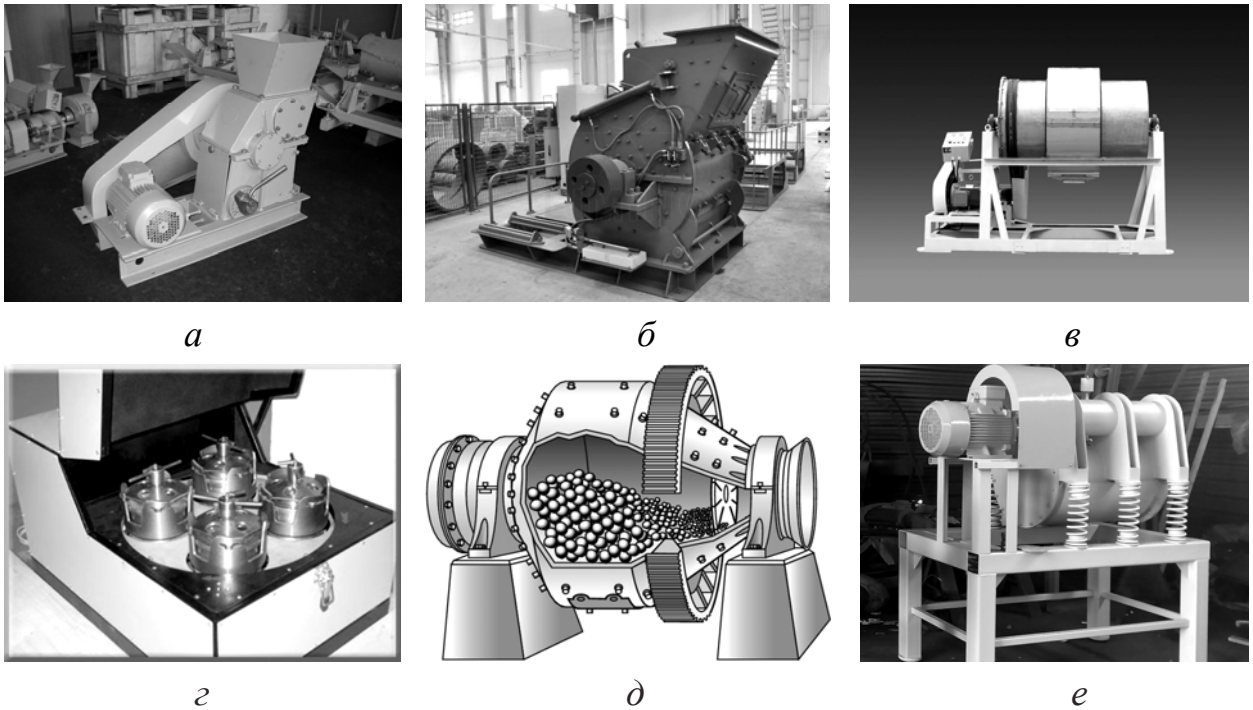
Рис. 3.4. *Схема распыления порошка из расплава при помощи водоохлаждаемого барабана*

6. *Электрогидродинамическое распыление расплава* базируется на использовании электростатических сил. Струя расплава подается в сопло с диаметром отверстия порядка ***80 мкм***, перед которым расположен кольцевой электрод. К нему прикладывается постоянное напряжение

3…20 кВ. В результате из сопла вылетают положительно заряженные мелкие капли расплава, которые после охлаждения образуют частицы порошка. Размер частиц в зависимости от материала и технологических параметров может составлять ***100 нм…10 мкм***. Недостатком метода является очень низкая производительность (***2 г/ч*** с одного сопла).

3.2. Механическое измельчение материалов и механосинтез

Предварительное (если размер частиц более ***1 мм***) размельчение материала производится на стандартном технологическом оборудовании: щековых (рис. 3.5 *а*) и молотковых (рис. 3.5 *б*) дробилках, а затем (частицы порядка ***0,1 мм***) на размольном оборудовании с жерновами. После этого осуществляется тонкое и ультратонкое измельчение порошков, например, с помощью роликовой мельницы (рис. 3.5 *в*).



а *б* *в*

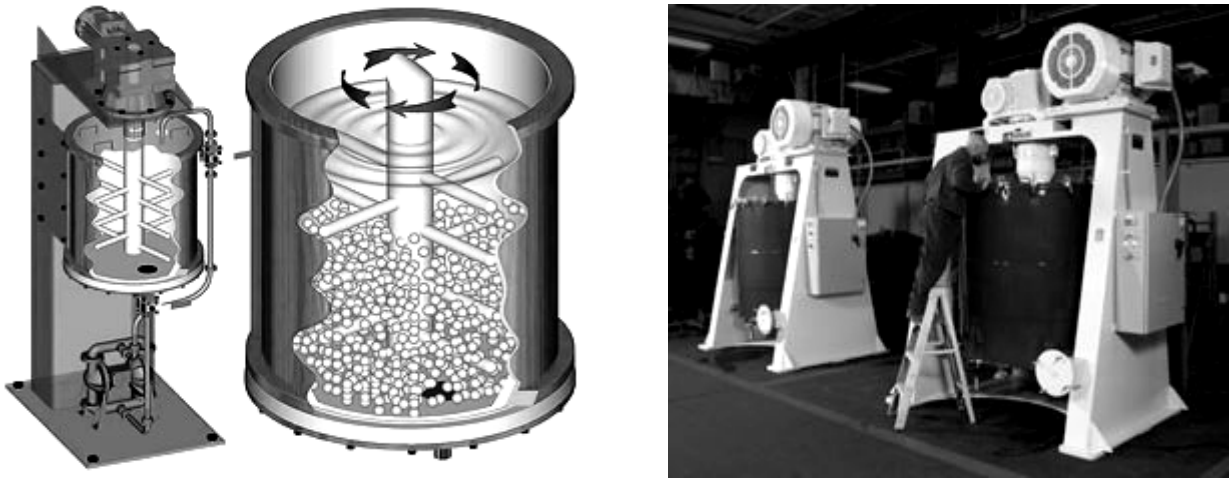
г *д* *е*

Рис. 3.5. *Щековая* (*а*), *молотковая* (*б*), *роликовая* (*в*), *планетарная* (*г*), *шаровая* (*д*) *и вибрационная* (*е*) *мельницы*

Механическое размельчение уменьшает размеры частиц в результате их интенсивного раздавливания между рабочими органами мель-

ницы. В зависимости от вида материала и требуемых свойств нанопорошка для ультратонкого помола используются планетарные (рис. 3.5 *г*), шаровые (рис. 3.5 *д*) и вибрационные (рис. 3.5 *е*) мельницы. В получаемых порошках средний размер частиц составляет от ***5*** до ***200 нм***.

Высокоэнергетическое механическое измельчение осуществляется в дезинтеграторах, аттриторах (рис. 3.6) и симойлерах, а также в других диспергирующих установках за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий.



а *б*

Рис. 3.6. *Устройство аттритора* (*а*) *и его промышленное использование* (*б*)

Аттриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры – горизонтальное. Измельчение материала размалывающими шарами происходит по механизму истирания. Емкость барабанов в установках этих двух типов достигает ***400...600 л***. На этих мельницах получают наночастицы оксидов металлов с размером ***1…3 нм*** и чистых металлов – ***10…50 нм***. Данный метод имеет существенный недостаток – загрязнение порошка вследствие износа рабочих частей оборудования.

Размер частиц механически получаемого порошка сильно зависит от свойств измельчаемого материала. При заданной технологии помола или дезинтеграции для каждого материала существует предельный размер частиц, отвечающий достижению равновесия между процессом их

разрушения и агломерации. Отметим, что явления агрегации частиц осложняют процесс диспергирования. Кроме того, процессы, происходящие при помоле, не являются чисто механическими, так как они сопровождаются электромеханическими явлениями, атомным перемешиванием, химическими реакциями внутри отдельных частичек, модификацией свойств поверхности.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным: возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят только в момент соударения частиц и в короткое время после него. Механическое воздействие имеет локальный характер, так как происходит лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений. При взаимодействии рабочих органов с измельчаемым материалом возможен его локальный кратковременный разогрев до высоких (плазменных) температур.

Механическим способом можно получать нанопорошки с размером частиц ***5…200 нм***. Например, при помоле смеси металла и углерода в течение ***48 часов*** были получены наночастицы карбидов TiC, ZrC, VC и NbC с размером ***7…10 нм***. В шаровой мельнице из смеси порошков вольфрама, углерода и кобальта (исходный материал состоял из частиц с размером ***75 мкм***) за ***100 часов*** были получены частицы нанокомпозита WC-Co с размером частиц ***11…12 нм***.

Разновидностью механического измельчения является *механосинтез* (механическое легирование): в процессе помола материала происходит образование порошка с новым составом. Так получают порошки легированных сплавов, дисперсноупрочненных композитов, силицидов и интерметаллидов с размером частиц ***5...15 нм***. Измельчение материалов сопровождается разрывом химических связей, что предопределяет возможность последующего образования новых химических связей, т.е. протекание механохимических реакций. Поэтому возможно получение «сплавов» таких элементов (за счет взаимодиффузии в твердом состоянии), взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала. Методом механического синтеза получены ультрадисперсные нанопорошки многих тугоплавких сплавов

(TiN, TiC, TiB_2, ZrN, NbC и др.), композитов типа Al_2O_3+Fe (Ni, Cr), пересыщенных твердых растворов в системах Fe–Cu, Fe–Ni, Fe–Ti и Fe–Al.

Достоинствами механических способов измельчения являются:

− простота установок и технологий;

− возможность измельчать различные материалы;

− получение порошков в большом количестве;

− синтез порошков сплавов с низкой растворимостью компонентов в жидком состоянии.

К недостаткам метода относятся:

− возможность загрязнения измельчаемого порошка истирающими материалами;

− трудности получения порошков с узким распределением частиц по размерам;

− сложности регулирования состава продукта в процессе измельчения;

− возникновение агрегатов и агломератов наночастиц.

Последняя проблема, связанная с агрегированием наночастиц, возникает и при их компактировании. Например, для достижения определенной плотности материала при компактировании агрегированного порошка путем спекания требуются температуры тем выше, чем более крупные объединения наночастиц имеются в порошке.

3.3. Компактирование нанопорошков

При создании *объемных* наноструктурных материалов применяют ряд принципиально различных подходов: 1) компактирование порошков; 2) интенсивная пластическая деформация; 3) контролируемая кристаллизация аморфных сплавов; 4) выращивание на подложке из паровой или жидкой фазы − стереолитография. Компактирование, т.е. прессование и/или спекание под давлением, производится различными методами. Метод выбирается в соответствии со свойствами материала, который надо получить (твердость, прочность и т.д.), а также свойствами используемого порошка (средний размер частиц, их форма и т.д.)

Для прессования нанопорошков используют статическое, динамическое или взрывное давление, при этом прессование может быть односторонним или всесторонним. Наиболее широко распространено одностороннее (одноосное) холодное или горячее (рис. 3.7) прессование.

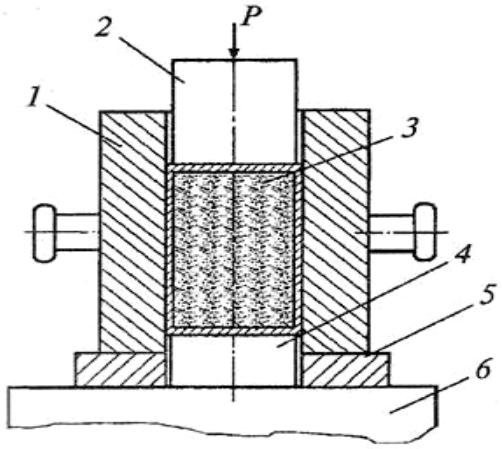


Рис. 3.7. *Горячее прессование капсулы с порошком: 1 – штамп*; *2 – верхний пуансон*; *3 – капсула с порошком*; *4 – нижний пуансон*; *5 – подкладное разрезное кольцо*; *6 – шабот пресса*

Качество материала, получаемого методами статического прессования, невысокое. К числу наиболее существенных недостатков следует отнести остаточные поры (пустоты) в материале, обуславливающие снижение плотности получаемого материала. Непостоянство физико-механических свойств нанопорошка вызывает неоднородность материала в случае статического прессования.

Метод *магнитно-импульсного прессования* по сравнению со статическим прессованием позволяет повысить плотность компактов. В этом методе используются «мягкие» импульсные волны для сжатия порошков, они имеют амплитуду до ***2 ГПа*** и длительность в интервале ***10*…*500 мкс***. Максимальная амплитуда импульсного давления составляет ***~ 10 ГПа***, но достигается она только при однократном использовании пресс-инструмента. «Мягкие» импульсные волны сжатия оказываются весьма эффективным инструментом для уплотнения порошков с размерами частиц менее ***100 нм***.

Высокое импульсное давление способствует:

− импульсному нагреву сжимаемого порошка;
− силовому уплотнению наночастиц;
− снижению роли потенциального межчастичного взаимодействия;
− повышению подвижности частиц;
− сохранению метастабильных структурно-фазовых состояний;
− получению прессовки из порошков с более высокой плотностью.

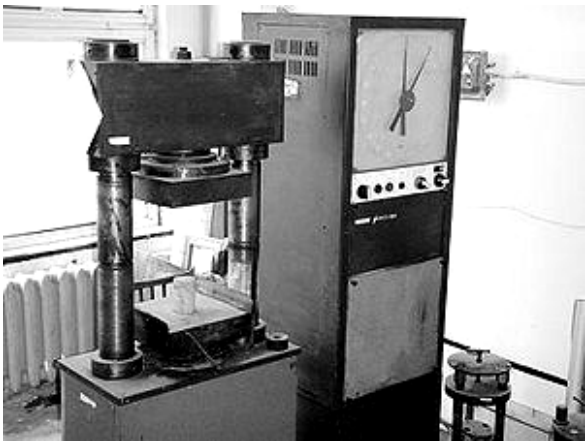


Рис. 3.8. *Магнитно-импульсный пресс*

Установки *магнитно-импульсного прессования* (рис. 3.8) реализованы в двух вариантах с использованием плоских и радиально сходящихся волн сжатия. Одноосный магнитно-импульсный пресс содержит: плоский спиральный индуктор; механический концентратор (массивная проводящая плита), отделяемый от индуктора тонким изолирующим зазором. Индуктор и концентратор вместе представляют осесимметричную систему. Разрядный ток накопителя создает импульсное магнитное поле в зазоре между ними. Оно выталкивает концентратор, который, аккумулируя механический импульс, приводит в движение пуансон, сжимающий порошок в матрице. Характеристики одноосного и радиального магнитно-импульсного прессов приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Характеристики одноосного и радиального магнитно-импульсного прессов

Характеристики	Одноосный магнитно-импульсный пресс	Радиальный магнитно-импульсный пресс
Амплитуда импульса	до 900 кН	до 2 ГПа
Длительность импульса	200…500 мкс	10…50 мкс
Энергоемкость первичного накопителя	30 кДж	135 кДж
Ток в разрядном контуре	до 50 кА	до 2 МА
Амплитуда рабочего магнитного поля	до 15 Тл	до 50 Тл
Диаметр прессовок из нанопорошков	до 40 мм	до 20 мм
Длина прессовок	< диаметра	до 250 мм
Дегазация перед прессованием	при температуре до 600°С, при степени вакуума до 1 Па	при температуре до 600°С, при степени вакуума до 1 Па

Рис. 3.9. *Комплекс для томографии взрывных процессов при помощи синхротронного излучения*

Практической реализацией метода *взрывного прессования* нанопорошков является комплекс для ударно-волнового синтеза (рис. 3.9), разработанный в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. В установке нагружение осуществляется ударом пластин из дюралюминия толщиной ***5*** или ***8 мм***, ускоренными при помощи взрыва до ***5***,***3*** и ***3***,***4 км***/***с***, соответственно. Взрывное воздействие приводит к сплющиванию ампулы сохранения, что вызывает компактирование нанопорошка, находящегося в ней. После нагружения ампула вскрывается, компакт отмывается в азотной кислоте для удаления меди и остатков ампулы, промывается водой и высушивается.

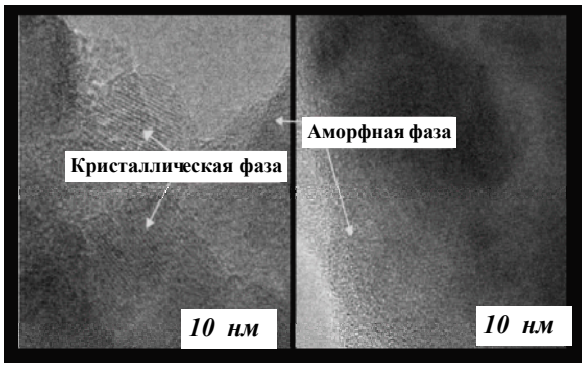


Рис. 3.10. *Наноструктура компакта*

Исследования компактов с помощью просвечивающего электронного микроскопа показали наличие наноструктур (рис. 3.10), содержащих как аморфные, так и кристаллические фазы; также, в образцах наблюдались трещины. Следовательно, эффективность использования взрывного метода компактирования нанопорошков пока остается низкой. Полученный наноструктурный материал обладает рядом недостатков: высокая неоднородность, склонность к образованию трещин, наличие остаточных внутренних напряжений, обуславливающих рост зерен материала с течением времени.

Для получения высокоплотных однородных материалов используется *всестороннее* (*изостатическое*) прессование (рис. 3.11): гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое (в специальных пресс-формах под высоким давлением). В частности, методами горяче-

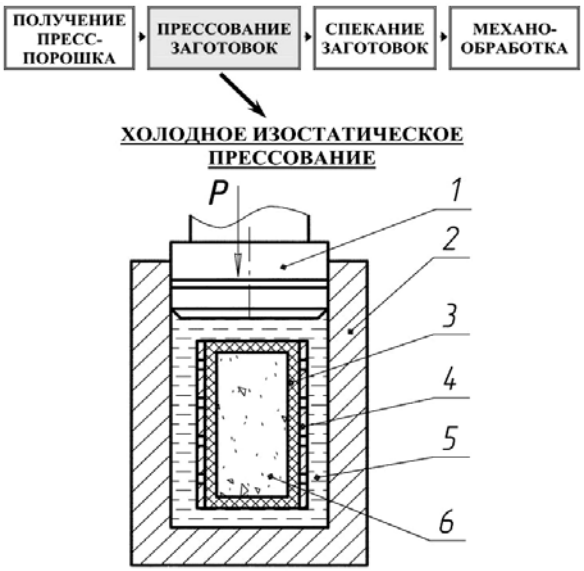


Рис. 3.11. *Схема технологии получения керамики*: *1 – шток*; *2 – контейнер*; *3 – эластичная пресс-форма*; *4 – перфорированная обойма*; *5 – рабочая жидкость*; *6 – порошок*; *P – давление прессования*

го изостатического прессования и высокотемпературной газовой экструзии получены компакты из нанопорошков Ni, Fe и WC-Co с повышенными прочностными свойствами. Для достижения заданной плотности компактов давление прессования увеличивается с уменьшением размера частиц. При размере зерна меньше некоторого критического частицы становятся бездислокационными. Данный эффект вызывает значительное возрастание давления, необходимого для их деформирования. Например, диаметры бездислокационных частиц Fe и Ni равны ***23*** и ***140 нм***.

Применение квазигидростатического прессования повышает плотность компактов по сравнению с одноосным прессованием. Так при увеличении давления квазигидростатического прессования от ***1*** до ***10 ГПа*** относительная плотность компактов Fe возрастает примерно в ***1,5*** раза. Для порошков Ni применение квазигидростатического прессования (давление ***1 ГПа***) позволяет повысить плотность прессовок примерно в ***1,2*** раза.

Наиболее перспективным способом получения объемных наноматериалов является *спекание нанопорошков под давлением*. Заготовку с низкой плотностью (***30…40 %***) вначале подвергают прессованию, затем разогревают до температуры восстановления оксидов с выдержкой до полного их восстановления и прикладывают внешнее давление, необходимое для достижения заданной плотности.

Спекание нанопорошков Fe при одноосном приложении давления, которое увеличивается до ***400 МПа***, приводит к тому, что температура

спекания для материала с нулевой пористостью уменьшается с ***700*** до ***350 °С***, а размер зерна спеченных компактов при этом уменьшается с ***1,2 мкм*** до ***80 нм***. В случае металлических нанопорошков процесс проводят в вакууме или восстановительной атмосфере.

В табл. 3.2 приведено сравнение характеристик различных методов спекания порошков под давлением.

Таблица 3.2.

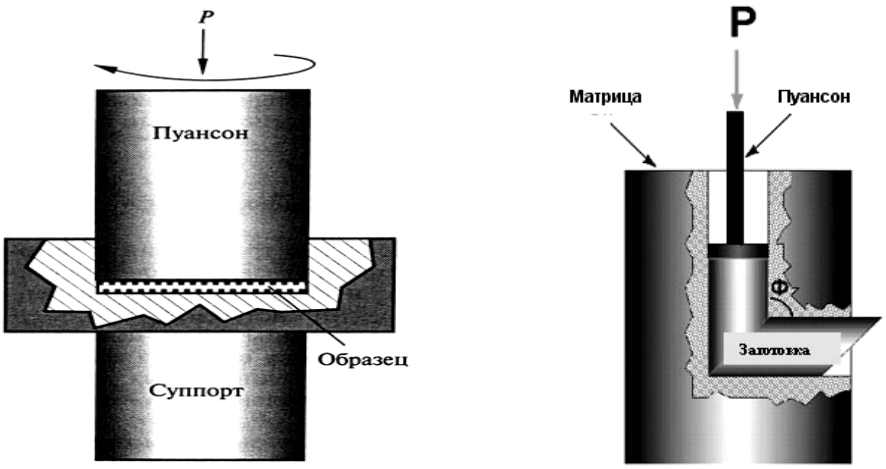
Методы спекания под давлением

Процесс	Величина давления, ГПа	Продолжительности приложения давления, сек	Направленность приложенного давления
Горячее прессование	0,01…0,03	10^3–10^4	одноосное
ГИП	0,1…0,3	10^3–10^4	изостатическое
Газовая экструзия	0,1…1,0	10^2–10^4	сложное
БВК	0,1…1,0	10–10^2	изостатическое
Взрыв	10…100	10^{-6}	сложное

Беспористые микроструктуры при минимальных температурах и добавках активаторов спекания получают при использовании методов *горячего изостатического прессования* (***ГИП***) и *газовой экструзии* (***ГЭ***). В современных установках ***ГИП*** достигают давления до ***300 МПа*** и температуры до ***2000 °С***. Получение прессовок путем ***ГЭ*** основано на применении гидростатического давления. Заготовка предварительно подвергается термической обработке в среде водорода при низкой температуре и экструдированию при повышенной температуре. Это позволяет компактировать порошки при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших давлениях. Методы ***ГИП*** и ***ГЭ*** позволяют получать массивные равноплотные компакты с гомогенной зеренной структурой. При использовании метода ***ГИП*** следует учитывать, что высокая удельная поверхность нанопорошков приводит к их значительной газовой насыщенности. Поэтому перед компактированием порошки необходимо дегазировать, а затем уплотнить нанопорошки с помощью методов прокатки и экструзии.

3.4. Интенсивная пластическая деформация

На протяжении длительного времени используется упрочняющее действие интенсивной пластической деформации (***ИПД***, особенно в холодном состоянии), которое нашло применение при изготовлении кинжалов, сабель, орудий труда, ответственных деталей машин. Методом ***ИПД*** (рис. 3.12) выполняют также компактирование нанопорошков, например, меди. Порошок меди со средним размером частиц ***28 нм***, полученных механическим размолом в шаровой мельнице, подвергался ***ИПД*** путем кручения под высоким давлением. В результате были получены компакты диаметром ***20 мм*** и толщиной ***0,5 мм***, имеющие размер зерна ***75 нм*** при пористости ***2 %*** (см. также ***п. 8.3***, ***Глава 8***, ***Том 1***).



а *б*

Рис. 3.12. *Интенсивная пластическая деформация*:
а – кручением (***ИПДК***); *б – равноканальное угловое прессование* (***РКУП***)

Обычные методы деформации (прокатка, волочение, прессование и др.) уменьшают поперечное сечение заготовки и не позволяют достигать больших степеней измельчения зерна. Нетрадиционные методы (*кручение под гидростатическим давлением*, *равноканальное угловое прессование*, *знакопеременный изгиб*) позволяют деформировать заготовку без изменения сечения и формы, достигая при этом необходимых высоких степеней деформации и измельчения зерна. Нано- и субмик-

рокристаллическая структура материала, которая была получена применением ***ИПД***, наблюдалась в Al, Fe, Mg, Ni, Ti и сплавах. Такая структура приводит к изменению физических и механических свойств: значительно возрастает прочность при сохранении пластичности материала; повышается износостойкость; возникают эффекты высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности. Метод ***ИПД*** позволяет получать относительную деформацию порядка ***5***…***7*** при достаточно низких температурах (ниже ***0,3***…***0,4*** $T_{пл.}$, где $T_{пл.}$ – температура плавления материала). С помощью ***ИПД*** формируют объемные беспористые нанокристаллические металлы и сплавы в условиях высоких приложенных давлений.

Для формирования нанокристаллической структуры используют:
1) кручение под одноосным сжатием (***ИПДК***);
2) экструзию через фильеру (***СЕС***-процесс);
3) всестороннюю ковку;
4) равноканальное угловое прессование (***РКУП***);
5) многократную прокатку;
6) многократное гофрирование-распрямление и др.

1. *Деформация кручением под высоким давлением***.** Образец помещают между бойками и сжимают под давлением в несколько ***ГПа***. Нижний боек вращается, поэтому силы поверхностного трения сдвигают нижнюю часть образца относительно верхней. Геометрическую форму образцов выбирают так, чтобы основной объем материала деформировался в условиях квазигидростатического сжатия под действием приложенного давления и давления со стороны внешних слоев образца. Несмотря на большие степени деформации, образец не разрушается. Многочисленные исследования показали, что после нескольких оборотов структура в центральной части образца измельчается и становится однородной по радиусу образца. Это подтверждается близкими значениями микротвердости в различных точках центра и периферии деформированных образцов.

Метод ***ИПД*** кручением успешно применяется для консолидации порошков. Он обеспечивает достаточно высокую плотность, близкую

к ***100 %***. Полученные ***ИПД*** кручением образцы имеют форму обычных дисков размером от ***10…20 мм*** и толщиной ***0,2…0,5 мм***.

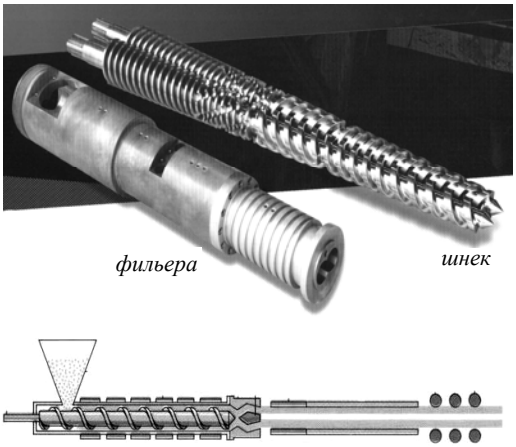


Рис. 3.13. *Экструзия через фильеру*

2. *Многократная экструзия через фильеру* (рис. 3.13) или циклическая экструзия (***CEC***-процесс, ***C***yclic ***E***xtrusion-***C***ompression). Метод состоит в многократном деформировании металла экструзией или прессованием через суженое отверстие оснастки. В ***CEC***-процессе происходит накопление больших пластических деформаций при комнатной температуре. Экспериментально установлено, что насыщение напряжений наступает уже через ***4*** или ***5*** циклов экструзии. В образце при неизменных размерах заготовки накапливаются огромные деформации, реализуемые путем чистого сдвига. В основном ***CEC***-метод применяют для деформации чистого алюминия, однако проводятся исследования по расширению области его применения, особенно на труднодеформируемые сплавы.

3. *Равноканальное угловое прессование* (***РКУП***) применяют для пластической деформации массивных образцов без изменения поперечного сечения образцов, что создает возможность их повторного деформирования. В начале 90-х годов XX века метод был применен для получения материалов с субмикро- и нанокристаллическим размером зерен. В экспериментах исходные заготовки с круглым или квадратным поперечным сечением вырезали из прутков длиной ***70…100 мм*** с диаметром поперечного сечения (или его диагональю) не более ***20 мм*** (рис. 3.14). Заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями и обычно расположен-

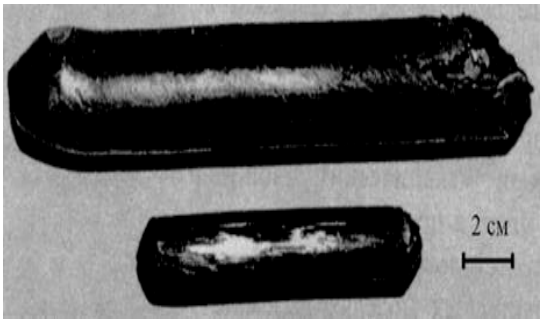


Рис. 3.14. *Объемные заготовки из наноструктурированного Ti*

ными под углом ***90°***. Для материала, который слабо поддается деформированию, ***РКУП*** осуществляется при повышенных температурах.

Для процесса структурообразования при ***РКУП*** важными являются направление и число проходов заготовки через каналы или маршруты заготовок. Эти маршруты обозначают буквами:

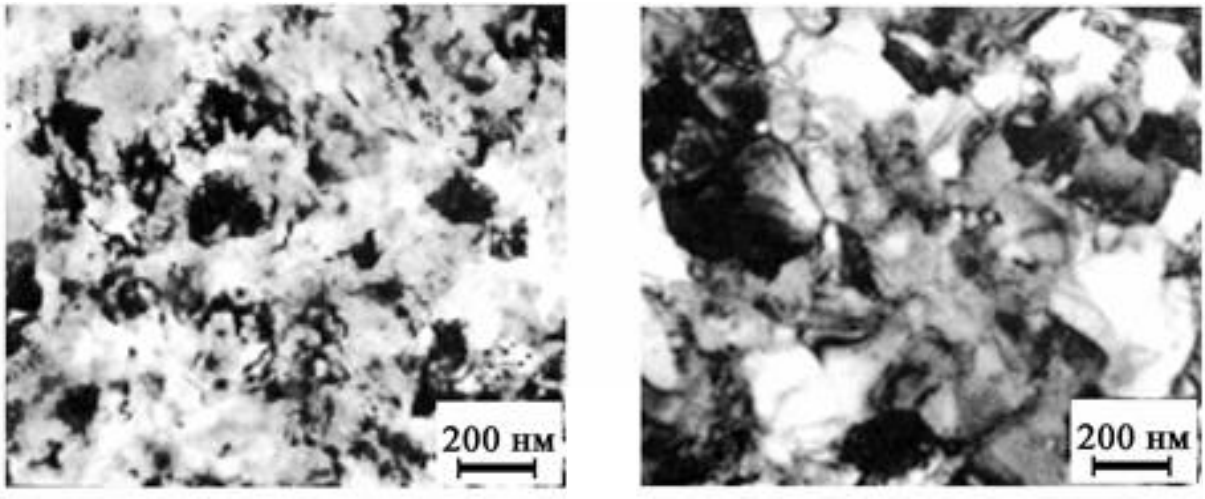
маршрут А – ориентация заготовки остается неизменной при каждом проходе;

маршрут В – после каждого прохода заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на угол ***90°***;

маршрут С – после каждого прохода заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на угол ***180°***.

Если обрабатываемый материал несколько раз проходит по всем трем маршрутам, то это приводит к быстрому росту и насыщению его пределов текучести и прочности. После этого наступает установившаяся стадия упрочнения и усилие практически не изменяется.

С помощью ***РКУП*** формируют ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен в интервале ***200…500 нм*** (рис. 3.15).



а *б*

Рис. 3.15. *Наноструктуры меди*: *а* – ***ИПДК***; *б* – ***РКУП***

Исследования интенсивной пластической деформации (***ИПДК***, ***СЕС***-процесс, ***РКУП***) показали практическую возможность получения структур со средним размером зерна в диапазоне ***100…500 нм***. При раз-

работке таких методов существует ряд требований:
– преимущественное формирование ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами зерен, что вызывает качественные изменения свойств материалов;
– обеспечение стабильности физических свойств материала за счет однородного распределения наноструктур по всему объему материала;
– отсутствие механических повреждений, трещин и пор, несмотря на интенсивное пластическое деформирование материала.
Ввиду малого количества свободных дислокаций и наличия большеугловых границ зерен структура материала является сильно неравновесной. Поэтому для снятия избыточных напряжений после ***ИПД*** к изделию применяют дополнительную термообработку или дополнительное пластическое деформирование при повышенных температурах и большой степени деформации.

3.5. Сверхбыстрое охлаждение расплавов

Основной характеристикой аморфных металлических сплавов является отсутствие дальнего порядка в расположении атомов упаковки. Это распределение частиц возникает при сверхбыстром охлаждении материала из газообразного, жидкого или ионизированного состояния. Для получения аморфных сплавов применяют следующие методы:
– высокоскоростное ионно-плазменное и термическое напыление материала на охлаждаемую жидким азотом подложку;
– химическое или электролитическое осаждение ионов металлов на подложку;
– оплавление тонких поверхностных слоев деталей лазерным лучом;
– лазерная обработка смеси порошков при быстром отводе тепла от расплава;
– закалка из жидкого состояния.

Последний метод является основным методом при производстве аморфных изделий (толщиной до ***100 мкм*** и шириной до ***200 мм***). Он реализуется путем подачи струи жидкого металла на вращающийся во-

доохлаждаемый барабан (рис. 3.16 *а*) с гладкой поверхностью. Гораздо реже используется схема извлечения жидкого металла из ванны расплава быстро вращающимся водоохлаждаемым диском (рис. 3.16 *б*), погруженным вертикально торцом в расплав. При изготовлении аморфной проволоки исходный сплав разогревается токами высокой частоты до плавления, а затем вытягивают и быстро охлаждают аморфную нить толщиной до ***200 мкм*** (рис. 3.16 *в*, см. также ***п. 8.2***, ***Глава 8***, ***Том 1***).

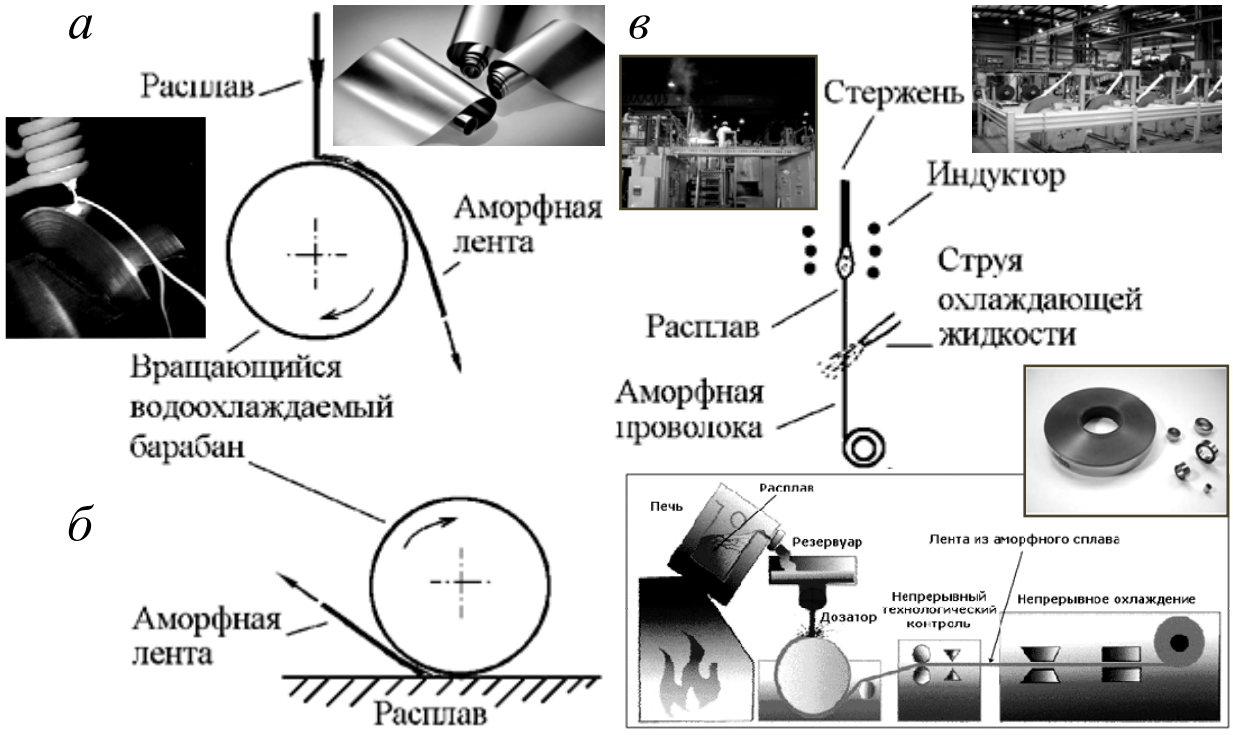


Рис. 3.16. *Схемы получения аморфных лент и проволок методом быстрого охлаждения*: *а – закалка на вращающемся барабане*; *б – экстракция расплава вращающимся барабаном*; *в – охлаждение тонкой струи расплава жидкостью*

Для получения аморфного состояния требуется высокая скорость охлаждения (порядка $10^5 \ldots 10^{10}$ °C/*с*) металлического расплава с определенным химическим составом. Подбор состава аморфного сплава осуществляют двумя способами: 1) в состав сплавов вводят специальные легирующие *элементы*-аморфизаторы (бор, углерод, кремний, азот и др.) в количестве до ***30 %***; 2) сплав должен иметь определенную базовую эвтектику, которая образуется при взаимодействии ряда *фаз*-аморфизаторов. Эти фазы легируют элементами, которые позволяют снизить

температуру плавления и подавить при затвердевании сплава образование зародышей кристаллов. Таким способом получают не только микроизделия (ленту, фольгу, проволоки), но и объемные материалы толщиной до ***5…10 мм***.

После аморфизации материал подвергают термической обработке (отжиг при температуре из интервала (***0,4…0,65***)$T_{пл.}$), в процессе которой происходит частичный переход от метастабильного аморфного состояния к более стабильному состоянию, содержащему нанокристаллическую фазу (рис. 3.17).

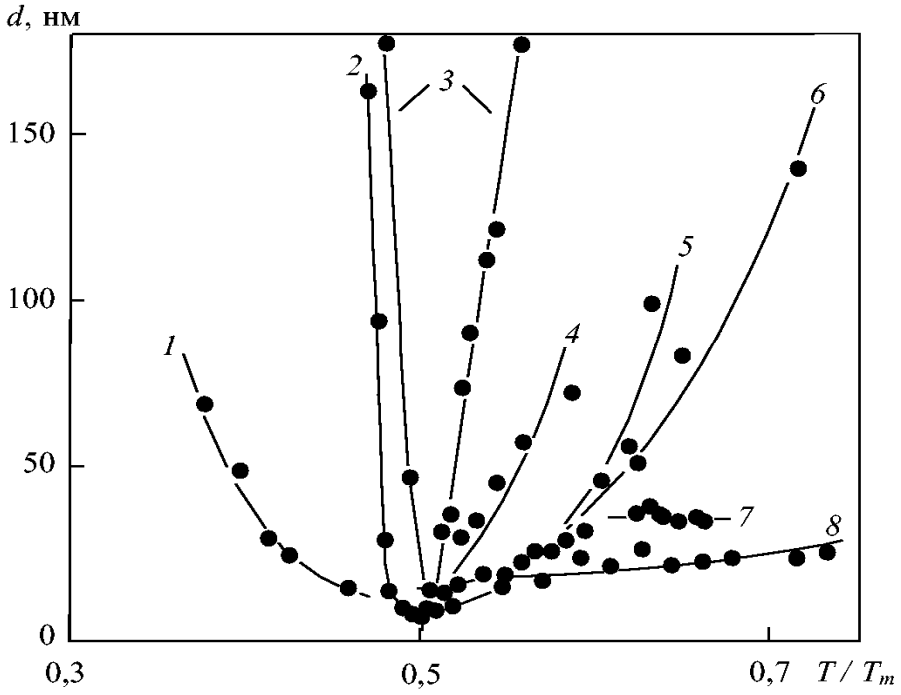


Рис. 3.17. *Зависимость среднего размера нанокристаллов от температуры отжига, нормированной на соответствующую температуру плавления T_m, для процесса кристаллизации различных систем металлических стекол*: 1 – Fe-B; 2 – Co-Zr; 3 – Fe-B-Si; 4 – Ni-P; 5 – Si; 6 – Fe-Co-Zr; 7 – Pd-Cu-Si; 8 – Fe-Ni-P-B

Иногда для получения аморфного состояния проводят предварительную обработку (напр., высокоскоростную закалку) заготовок, называемых *прекурсорами*.

Следует отметить, что образование аморфно-нанокристаллических (или нанокристаллических) структур наблюдается при закалке распла-

вов на основе Fe со скоростью охлаждения немного ниже скорости образования аморфного состояния. Введение добавок Cu или Au в стекла на основе Fe приводит к увеличению скорости зарождения кристаллов α-Fe на несколько порядков. Добавление элементов, замедляющих диффузию (Nb, Zr или Mo), приводит к уменьшению скорости роста кристаллов и способствует повышению дисперсности структуры. Микродобавки Cr, Co, Ni или Pd не оказывают существенного влияния на первичную кристаллизацию металлических стекол на основе Fe. Для большинства сплавов такой подход вызывает появление неоднородных и нестабильных структур. Контролируемая кристаллизация аморфных сплавов при термообработке способствует формированию наноструктур. Перспективным направлением получения нанокристаллической архитектуры является инициация процессов кристаллизации путем деформирования аморфного материала.

Одним из методов закалки из расплава является *спиннингование* с последующим компактированием. При спиннинговании тонкая струйка жидкого металла выливается на охлаждаемый барабан (или диск). Этим методом можно получать бесконечную ленту аморфного металлического сплава с толщиной ***20…30 мкм***. Максимальные размеры были получены при закалке сплавов на основе циркония (Zr). Однако сплавы имели недостаточно высокую прочность, были склонны к образованию оксидов, включений и пленок, а также взаимодействовали с материалом тигля. Получение объемных аморфных сплавов Zr возможно только при использовании исходных высокочистых компонентов, а также методов левитационной и дуговой вакуумной плавки. При спиннинговании расплава аморфные сплавы на основе Zr сильно поглощают кислород (O_2). В процессе первичной кристаллизации образуются метастабильные соединения, стабилизированные кислородом. Предполагается, что наличие O_2 приводит к: уменьшению межфазной энергии; понижению (при содержании ***1 %*** O_2 примерно на порядок) скорости роста кристаллов в аморфной матрице; формированию дисперсной структуры.

Средний размер нанокристаллов и вид их распределения по размерам сильно различаются в зависимости от условий отжига. Например,

импульсный отжиг (отжиг со сверхвысокой скоростью нагрева) приводит к формированию более дисперсных наноструктур, чем обычный отжиг в печи. Для металлического стекла Fe-Cu-Si-B импульсный отжиг способствует образованию нанокристаллитов α-Fe(Si) со средним размером около ***20 нм*** (при обычном отжиге средний размер нанокристаллитов ~ ***80 нм***). В сплавах Fe-Nb и Fe-Zr импульсный отжиг вызывает рост нанокристаллов размером ***8…20 нм***, что в несколько раз меньше среднего размера нанокристаллов, полученных при обычном отжиге.

Влияние предыстории аморфного состояния на размер зерна нанокристаллической фазы исследовали на образцах металлических стекол Fe-B-Si. Образцы получали методом спиннингования с различными скоростями закалки за счет изменения скорости вращения охлаждаемого диска. Уменьшение скорости закалки с ***41,5*** до ***17,0 м/с*** вызывало увеличение минимального размера нанокристаллитов с ***25*** до ***70 нм*** при неизменности морфологии и кристаллической структуры (твердый раствор Fe-Si и борид Fe_3B). Увеличение скорости закалки приводило к обратному эффекту: повышалась степень беспорядка и уменьшался размер нанокристаллов. Проведенные эксперименты также показали, что минимально возможный размер нанокристаллитов составляет несколько нанометров при полиморфной и эвтектической нанокристаллизации, в то время, как при первичной кристаллизации он равен ***15…30 нм***.

3.6. Стереолитография и обработка поверхности изделий

Стереолитография (***SLA – Stereo Lithography Apparatus***) является одной из наиболее широко применяемых нанотехнологий быстрого прототипирования. Она используется для производства прототипов изделий для разных отраслей промышленности, так как позволяет в сжатые сроки и с достаточной точностью «выращивать» модели практически любых размеров (рис. 3.18).

С помощью лазерной стереолитографии выращивают пластмассовые детали из жидкого фотополимеризующегося материала слой за слоем. Подвижная платформа помещается в положение точно под поверх-

Рис. 3.18. *Стереолитография позволяет создавать модели высокого разрешения*

ностью емкости, наполненной жидким фотополимеризующимся раствором. Попадание светового луча с нужной длиной волны на поверхность фотополимера вызывает его локализованную полимеризацию. Для наиболее часто используемых фотополимерных материалов применяют волны из ультрафиолетового диапазона, а для обработки каучуков – волны видимой части спектра. С помощью сканирующей системы, отслеживающей геометрию поперечного сечения объекта, луч лазера направляется над поверхностью жидкого фотополимера. Полимеризация жидкости происходит в тех местах, куда попадает луч лазера. Так как толщина каждого слоя фотополимера в твердом состоянии отслеживается, то плита опускается в емкость на расстояние, равное толщине этого слоя. Процесс продолжается до изготовления изделия, затем его извлекают из емкости для последующей вулканизации и возможной полировки поверхности. В заключение отметим, что с помощью ***SLA***-технологии возможно изготовление (выращивание) из наночастиц композитных наноматериалов.

Наиболее быстро развивающимися областями материаловедения являются *технологии обработки поверхности*. Классификационная *схема наноориентированных технологий обработки поверхности* показана на ***рис. 8.17***, ***п. 8.5***, ***Глава 8***, ***Том 1***. Данные методы условно разделяют на две большие группы: 1) технологии, основанные на физических процессах; 2) технологии, базирующиеся на химических реакциях. Среди наноориентированных технологий обработки поверхности наиболее перспективными являются ионно-вакуумные технологии нанесения покрытий (***PVD***- и ***CVD***-технологии). Полученные этими способами слои отличаются высокой адгезией при минимальном температурном воздействии на материал основы. Размер нанокристаллитов в пленках, полученных по технологиям вакуумного нанесения, достигает ***1…3 нм***.

Способы модифицирования поверхностей хорошо исследованы, досконально проработаны и широко внедрены в промышленности. Они рассматриваются как методы нанотехнологий, так как позволяют создавать наноразмерные и/или наноструктурные слои на поверхности материалов, композиционные материалы с нанокомпонентами, а также нано- и микроизделия.

3.7. Биоминерализация

При исследовании целого ряда биологических систем было установлено, что живые организмы (некоторые бактерии и простейшие организмы) производят минеральные вещества, частицы которых имеют размер в нанометровом диапазоне и обладают наноструктурой (см. также ***п. 4.5***, ***Глава 4***; ***п. 6.5***, ***Глава 6***, ***Том 2***). Процесс *биоминерализации* сопровождается тонким биохимическим контролем, что приводит к производству веществ с четко определенными свойствами. Живые организмы могут послужить прямыми источниками ультрадисперсных материалов, характеристики которых задаются путем изменения биологических условий синтеза или переработки.

Наноматериалы, полученные биохимическими методами синтеза, могут послужить прекурсорами для некоторых уже опробованных и из-

вестных методов синтеза и обработки наноматериалов, а также использоваться в ряде технологических процессов. Пока исследований в этом направлении немного, но уже существует ряд способов получения и использования бионаноматериалов.

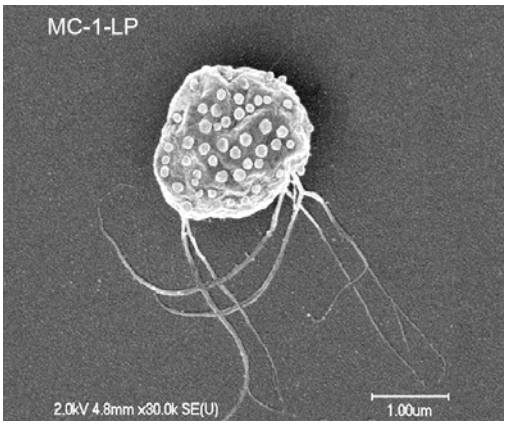


Рис. 3.19. *Изображение магнитотактической бактерии Magnetococcus marinus, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа*

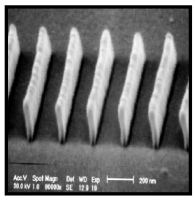
В настоящее время ультрадисперсные частицы могут извлекаться из ряда биологических объектов: ферритинов и связанных с ними белков, содержащих железо; магнитотактических бактерий (рис. 3.19) и т.д. Ферритины обеспечивают живые организмы возможностью синтезировать наночастицы гидроксидов и оксифосфатов железа. Способность магнитотактических бактерий использовать линии магнитного поля Земли для собственной ориентации позволяет строить цепочки однодоменных частиц магнетита наномасштабных размеров (***40…100 нм***). Наноматериалы можно также получать с помощью других микроорганизмов, т.е. бактерий, окисляющих серу, железо, водород и другие вещества. Бактерии используют для реализации химических реакций при извлечении металлов из различных руд без привлечения традиционных технологий. Например, разработаны и осуществлены технологии бактериального выщелачивания меди из сульфидных ископаемых, урана из руд, отделение примесей мышьяка от концентратов олова и золота.

В ряде стран микробиологическими методами извлекают до ***5 %*** меди, большое количество урана и цинка. Эти способы добычи наночастиц могут использоваться для извлечения марганца, висмута, свинца, германия из бедных карбонатных руд. Биометоды позволяют вскрывать тонко вкрапленное золото арсенопиритных концентратов. В связи с изложенными фактами в технической микробиологии появилось новое направление, называемое *микробиологической гидрометаллургией*.

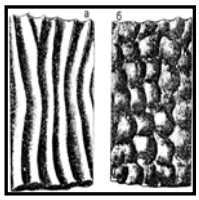
Контрольные вопросы

1. Какие *процессы* формируют наноструктуры?
2. Какие существуют *методы получения* нанообъектов?
3. Какие *мельницы* применяют для измельчения материалов?
4. В чем разница между *агрегатами* и *агломератами* частиц?
5. В чем состоит сущность *метода термического испарения*?
6. Чем отличается *метод взрывного испарения* от других способов?
7. Как реализуется *левитационно-струйный метод*?
8. Что происходит при *контактном охлаждении*?
9. Как происходит *электрогидродинамическое распыление расплава*?
10. Что такое *аттриторы* и для чего они используются?
11. Как осуществляется *механосинтез*?
12. Какими *достоинствами* и *недостатками* обладают механические способы измельчения материалов?
13. Как создают *объемные наноматериалы*?
14. Какими характеристиками обладают установки *магнитно-импульсного прессования*?
15. Как на практике реализуют *метод взрывного прессования*?
16. Как получают *высокоплотные однородные материалы*?
17. Какие *методы спекания* нанопорошков *под давлением* применяют для получения объемных материалов?
18. Какие *методы деформации* называют *нетрадиционными*?
19. Какие *способы интенсивной пластической деформации* применяют для получения *нанокристаллической структуры*?
20. Что такое ***РКУП***?
21. Какими способами получают *аморфные материалы*?
22. Как влияет *предыстория* изготовления аморфного материала на *размер его зерен*?
23. Что такое *стереолитография*?
24. Как происходит *биоминерализация*?

Зав. кафедрой теоретической физики и нанотехнологий
Варюхин Виктор Николаевич,
д. ф.-м. н., профессор



Глава 4.
Методы получения поверхностных периодических структур



Конструирование наноприборов неразрывно связано с необходимостью формировать ***2D***-поверхностные периодические структуры. В этой связи возрастает интерес к разнообразным пористым материалам (см. также ***Глава 6***, ***Том 2***), особенно к тем из них, для которых расположение нанопор носит упорядоченный характер. Такие материалы позволяют получить спектр физических явлений на ансамблях нанообъектов. Это обусловлено соизмеримостью наноэлементов с длинами волн электронов, фононов, фотонов и размерами молекул, что наделяет такие материалы особыми свойствами по сравнению с объемными системами.

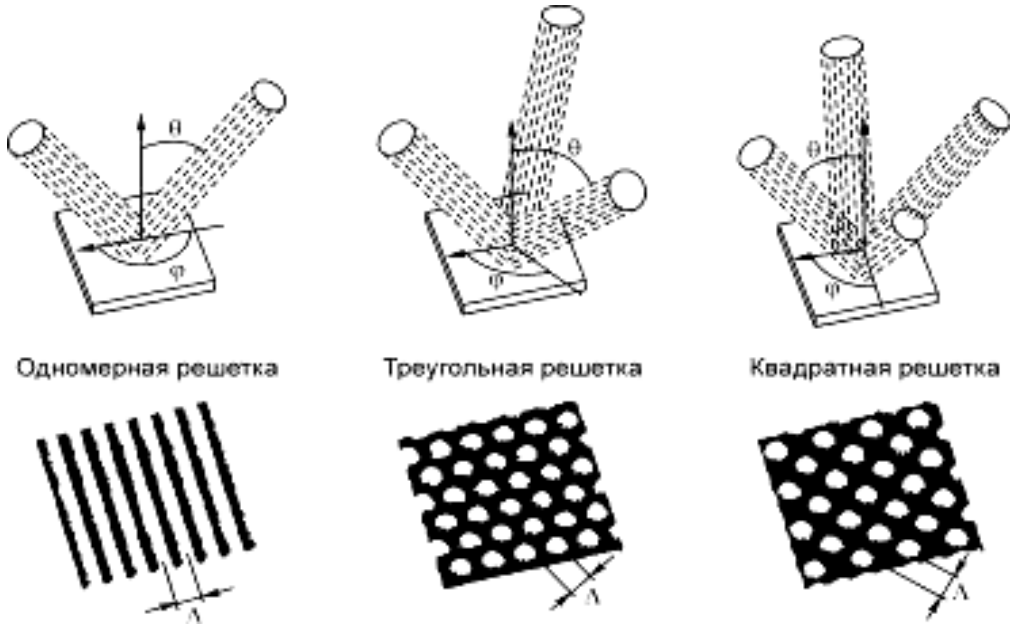
Несмотря на то, что литографическими методами были созданы транзисторы на углеродных трубках (см. ***пункт 3.3***, ***Глава 3***, ***Том 1***), одноэлектронные транзисторы (см. ***Глава 4***, ***Том 1***), логические элементы наносетей, лазеры на квантовых нитях и другие изделия, они оказались недостаточными для создания устройств с плотностью элементов более 10^9 *см*^{2}. Поэтому синергетическое поведение ансамблей из наноэлементов является сложным с точки зрения функционирования, но простым при исследовании их коллективной реакции. В этом случае следует воспользоваться подсказкой Природы: одноклеточные организмы строят колонии и формируют стратегию, направленную на выживание всех сородичей. Такой же подход используют нейроны человеческого мозга при обработке информационных потоков. В фотонике (см. ***пункты 6.4-6.7***, ***Глава 6***, ***Том 1***) коллективная реакция проявляется образованием фотонной запрещенной зоны в периодических ***1D***-, ***2D***- и ***3D***-структурах.

Совместный отклик ансамбля нанообъектов на внешнее воздействие является следствием самоорганизации простых элементов, т.е. сигнал распространяется не отдельным членом коллектива, а всеми его составляющими. Создание наноприборов на ансамблях нанообъектов с кол-

лективной реакцией на внешнее воздействие невозможно без создания ***2D***- и ***3D***-наноструктур на достаточно большой площади, что ограничено возможностями литографии.

4.1. Литография и ее виды

Для создания поверхностных периодических структур используют методы наноимпринтинга, лазерной интерференционной литографии, фотолитографии глубокого ультрафиолета и электронолитографии. С помощью этих способов создают ***1D***-мерные решетки и массивы точек с треугольной или квадратной симметрией (рис. 4.1).



а *б* *в*

Рис. 4.1. *Схема ориентирования лазерных лучей при формировании одномерной решетки* (*а*), *а также массивов точек с треугольной* (*б*) *и квадратной* (*в*) *симметрией*

Период решетки Λ задается соотношением между длиной излучения λ, углом между направлением луча и вертикалью θ, а также углом между проекциями на горизонтальную плоскость направлений лазерных лучей φ:

а: $$\Lambda = \frac{\lambda}{2}\sin\theta \text{ при } \varphi = \pi; \qquad (4.1)$$

б : $$\Lambda = \frac{2\lambda}{3}\sin\theta \text{ при } \varphi = \frac{2\pi}{3};$$ (4.2)

в : $$\Lambda = \frac{\sqrt{2}\,\lambda}{2}\sin\theta \text{ при } \varphi = \frac{\pi}{2}.$$ (4.3)

Полученные изображения используют при изготовлении твердого штампа, который применяют для формирования рельефа термопластичных материалов. С помощью метода импринтинга создают наноструктуры с размером ***20…100 нм***. Такие же структуры можно создать при помощи интерференционной литографии, но без использования сложных оптических систем или фотомасок. Перенесение рисунка с маски на светочувствительный химический фоторезист осуществляется использованием рентгенолитографии, которую применяют для избирательного удаления частей тонкой пленки. В настоящее время находят применение такие разновидности литографии, как: литография крайнего ультрафиолетового диапазона, магнитная литография, молекулярная самосборка, литография измерительной головкой непрерывного контакта (нанолитографический метод погружного пера, рис. 4.2) и написание протонными пучками.

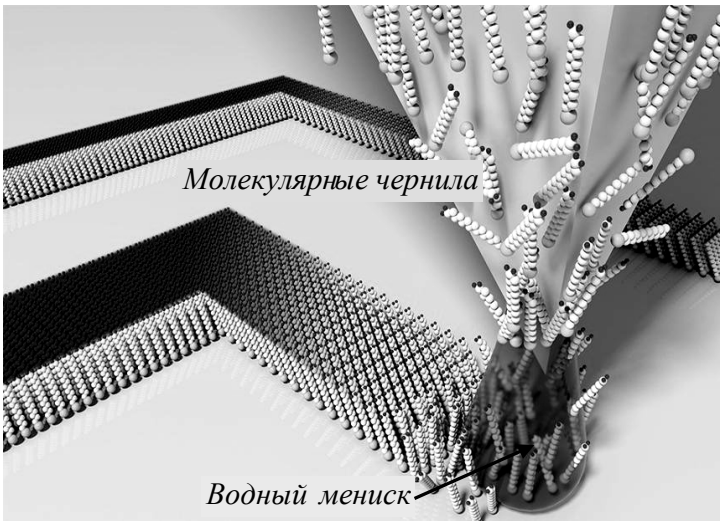


Рис. 4.2. *Нанолитографический метод погружного пера (перьевая нанолитография*)

В настоящее время развивается альтернативный к нанолитографии метод, который называют электронно-лучевой литографией (***ЭЛЛ***). ***ЭЛЛ*** применяют для создания элементов с размерами менее ***100 нм*** и изготовления шаблонов для рентгенолитографии и фотолитографии в дальнем ультрафиолете. Экспонирование в электронно-лучевой литографии осуществляется высоковольтными (ускоряющее напряжение электрического поля ***10…200 кВ***) и низковольтными (***1…10 В***) пучками электронов. В первом случае процесс проводится с помо-

щью пучков сканирующих электронных микроскопов, во втором случае – сканирующих туннельных микроскопов. Отметим, что дифракционные ограничения в наноэлектронике при использовании ***ЭЛЛ*** не возникают, поэтому электроны фокусируются в пучок диаметром ***1 нм***. Ограничения разрешающей способности ***ЭЛЛ*** обусловлены свойствами резиста. Они изменяются при экспонировании под действием рассеянных во все стороны от направления исходного пучка первичных и вторичных электронов, кроме того, в резист проникают электроны, отразившиеся от подложки. Эти явления вызывают расширение области экспонирования. Искажение наносимого рисунка происходит в том случае, когда расстояние между соседними линиями достаточно мало (*эффект близости*), что приводит к перекрытию областей рассеяния электронов. Улучшение разрешения достигают путем нанесения слоев резиста толщиной не более ***50 нм*** или увеличения ускоряющего напряжения. В качестве резистов применяют: полиметилметакрилат, диоксид кремния, фтористо-литиевый резист LiF, легированный молекулами AlF_3, органические резисты (напр., α-метилстирол) и другие.

Рассмотрим применение метода ***ЭЛЛ*** для изготовления с помощью высоковольтных пучков сканирующего электронного микроскопа квантовой нанопроволоки $In_{0,53}Ga_{0,47}As$. Если напряжение ускоряющего поля достигает ***200 кВ***, то *эффект близости* значительно ослабляется. Это дает возможность получать низкоразмерные наноструктуры с малым периодом. Нанопроволоки $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ получали следующим образом: методом эпитаксии на буферный слой InP (толщина ***200 нм***) наращивался слой InGaAs (толщина ***5 нм***), а затем слой InP (толщина ***8 нм***). Квантовая яма порождалась слоем узкозонного InGaAs, ограниченного двумя широкозонными слоями InP. На верхний слой InP наносился слой полиметилметакрилата (толщина ***100 нм***) и экспонировалась система параллельных полос (ширина одной полосы ***15 нм*** и расстояние между ними ***60 нм***). После проявления резиста сверху наносился слой золота толщиной ***20 нм***. Затем резист, оставшийся после проявления, покрытый золотом, удалялся, а на верхнем слое InP оставались полоски золота шириной ***15 нм***, служившие масками при последующем травлении. Трав-

лением удалялись остатки материала между масками с заходом в нижний слой InP. В результате из квантовой ямы вырезались квантовые проволоки шириной ***16…18 нм***.

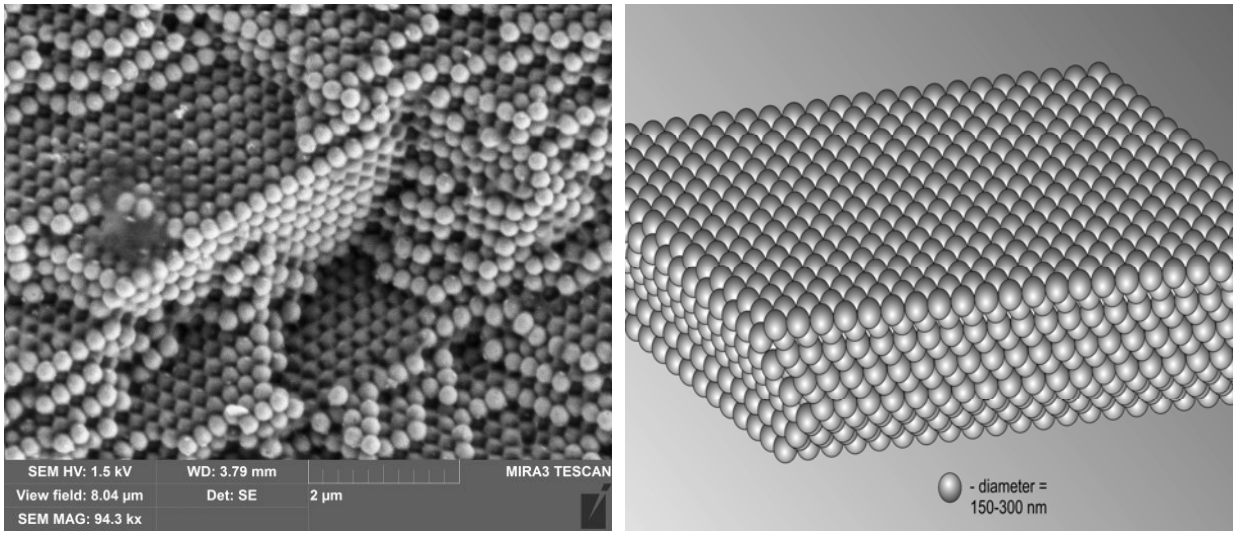
Производительность установок, которые используют сканирующие электронные микроскопы, ограничивается скоростью сканеров, которая, в свою очередь, лимитируется чувствительностью резиста. Для увеличения этой характеристики используют матрицы параллельных электронных пучков для формирования заданного рисунка на бóльшей площади. Применение матриц требует строго определенных характеристик каждого источника электронов по интенсивности и побуждает к выбору иных методов управления пучками, а также к разработке новых резистов с высокой чувствительностью.

Методы создания поверхностных периодических структур (***ППС***), не использующие при производстве литографию, базируются на применении нанопористых материалов (см. ***пункты 6.1-6.3***, ***Глава 6***, ***Том 2***). Изготовленные ***ППС*** применяют при разработке интерференционных и отражающих устройств, поляризаторов и резонансных фильтров. Отметим, что эти ***ППС*** более устойчивы к изменениям внешней среды, так как имеют малое число границ раздела. Заметную роль при формировании ***ППС*** на пористых материалах играет самоорганизация.

4.2. Формирование поверхностных периодических структур

Пористые материалы (см. ***пункты 6.1-6.3***, ***Глава 6***, ***Том 2***; ***пункты 6.4***, ***6.7***, ***Глава 6***, ***Том 1***) широко применяют для формирования ***ППС*** как в виде самоорганизующихся материалов, так и технологических масок. В нанотехнологии используют такие пористые материалы, как трековые мембраны, синтетические опалы (рис. 4.3), оксиды кремния и алюминия, органические пленки, которые представляют собой массивы сферических макромолекул. В таблице 4.1 приведены основные характеристики ряда материалов.

Синтетические опалы применяют в качестве технологической маски при создании однослойного массива из наносфер для формирования



а *б*

Рис. 4.3. *Электронные фотографии природного* (*а*) *и синтетического* (*б*) *опалов*

Таблица 4.1.

Основные характеристики пористых материалов, применяемых в нанотехнологии

Материал	Максимальная площадь, $см^2$	Минимальный размер пор, нм	Толщина	Плотность пор, $см^{-2}$	Степень упорядочения
Полимеры	10	20	7…30 нм	10^{11}	квази
Опал	2	83	200 нм	$2 \cdot 10^{10}$	квази
Ро Al_2O_3	25	10	60 мкм	$10^9 \ldots 10^{11}$	квази
Мембраны	10	8	6 мкм	10^{10}	неупор.

квантовых точек различных материалов. Такие системы используют при создании запоминающих терабитных устройств хранения информации. Аналогичные ***ППС*** формируют с помощью сферических коллоидных наночастиц латекса и полистирола.

Для получения пористого оксида кремния на поверхности вырожденного монокристаллического кремния *p*-типа осаждают сферические частицы полистирола. Они образуют ***10***…***15*** слоев, затем проводят окисление подложки щавелевой кислотой, а последующее растворение полистирола в толуоле окончательно формирует ***ППС*** (рис. 4.4). Этот способ также применяется для получения полупроводниковых и металлических

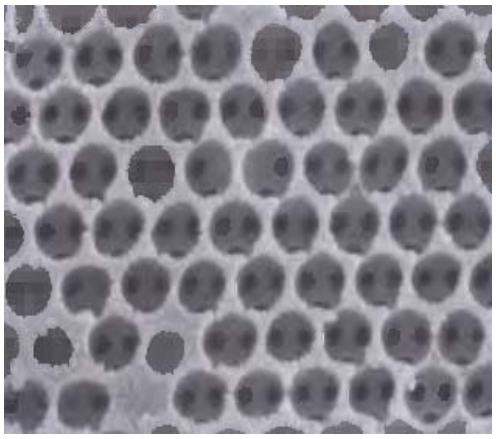


Рис. 4.4. *Электронная фотография пористого оксида кремния*

пленок со структурой инвертированного опала.

Наиболее широкое применение ***ППС*** нашли при создании фотонных кристаллов (см. также ***пункт 6.4***, ***Глава 6***, ***Том 1***). Они обладают уникальными свойствами: периодическая модуляция диэлектрической проницаемости (ее период сравним с длиной световой волны); наличие полной запрещенной зоны, связанной с периодичностью кристалла, в спектре собственных электромагнитных состояний кристалла. Зона обеспечивает невозможность вхождения света в фотонный кристалл или выход из него в любом направлении в определенном диапазоне спектра. Это свойство можно использовать в оптической связи, лазерной технике и оптических компьютерных технологиях.

Для создания приборов интегральной оптики можно использовать ***2D***-мерные структуры (пористые материалы, массивы цилиндрических колонн и т.п.). ***2D***-мерные фотонные кристаллы хорошо интегрируются в технологии создания светодиодов, лазеров и планарных оптических волноводов. Это связано с тем, что высокая локализация электромагнитной волны обеспечивает низкие оптические потери в этих устройствах. Например, для приложений в оптической связи требуется создание в фотонном кристалле запрещенной зоны: щель должна находиться в видимой части спектра и иметь «рабочую» длину волны ***1***,***5 мкм*** при постоянной решетки ~ ***0***,***5 мкм***. Перспективными материалами для субмикронного диапазона считают самоорганизующиеся коллоидные структуры, искусственные опалы и пористые полупроводники. Для создания фотонных кристаллов применяют: электронолитографию, интерференционную лазерную литографию, методы анизотропного электрохимического или плазменного травления, способы и режимы удаления материала подложки, специальные требования к подложкам пористых прекурсоров.

Проведенными исследованиями было установлено:

– ***нано***пористые материалы, в которых наблюдаются квантово-размерные эффекты, нестабильны при термических и химических воздействиях;

– ***мезо***пористые материалы не позволяют создавать на их основе ***2D***-мерные ***ППС*** из-за неупорядоченности слоев прекурсора;

– ***макро***пористые материалы имеют ограничения, связанные с применением литографии, определяющей периодичность макроструктур и поэтому создающей трудности при их использовании в оптических устройствах видимого диапазона.

Поэтому для создания ***ППС*** применяют пористый анодный оксид алюминия (Ро Al_2O_3, см. также ***пункт 6.1***, ***Глава 6***, ***Том 2***). Ро Al_2O_3 обладает рядом свойств:

− регулярная и почти идеально упорядоченная структура;

− выбор режима образования оксида алюминия позволяет регулировать размер пор;

− размеры пор варьируются в диапазоне ***10…1000 нм***;

− свойства Ро Al_2O_3 слабо зависят от кристаллической структуры исходного алюминия;

− большие по площади пленки имеют высокую однородность;

− для процесса производства Ро Al_2O_3 характерна хорошая воспроизводимость;

− процесс анодного окисления алюминия совместим со стандартными операциями технологии создания электронных устройств.

Геометрические размеры Ро Al_2O_3 зависят от состава электролита (типа кислоты) и электрического режима окисления. Экспериментально устанавлена линейная зависимость периода структуры оксида алюминия и напряжением его формирования (рис. 4.5). На рис. 4.5 не показано, что в однокомпонентных электролитах не получают размеры оксидных ячеек из интервала ***150…300 нм***. В этом случае применяют раствор двух или более кислот, при этом происходит встраивание вводимых анионов в оксидную пленку (способность анионов к встраиванию возрастает в яду $H_2SO_4 \rightarrow (COOH)_2 \rightarrow H_3PO_4$).

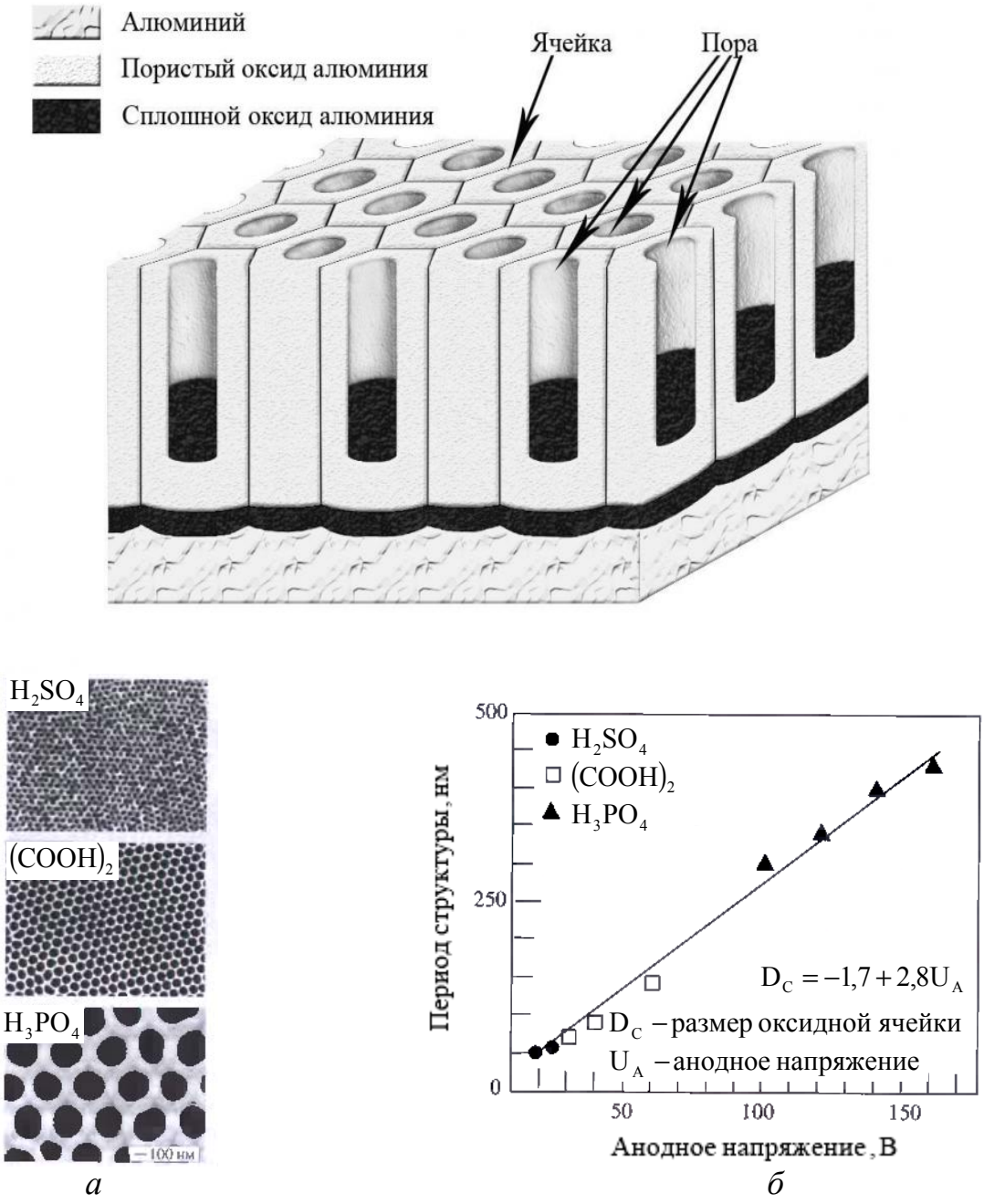


Рис. 4.5. *РЭМ-изображение пор* (*а*) *и зависимость их расположения от напряжения формирования пористого анодного оксида алюминия* (*б*)

В технологии получения пористого анодного оксида алюминия существует возможность формирования идеально упорядоченных ***ППС***. Например, при работе с тонкими пленками, полученными в вакууме, используют технологию наноимпринтинга. Она состоит в механическом переносе рельефа с твердой матрицы (штампа), которая создается методом литографии. Вогнутые участки поверхности, соразмерные с перио-

дом пористой структуры, являются центрами зарождения пор. Технология наноимпринтинга совместно с эффектом самокомпенсации дефектов позволяет создавать Po Al_2O_3, в котором период расположения пор в несколько раз меньше периода решетки штампа. В оксидной пленке нанопоры располагаются как в виде треугольной, так и квадратной сеток. Такие пленки используют в качестве масок для локальной модификации поверхностей полупроводников и металлов в процессе имплантации, создания ***ППС***, микроканальных пластин (рис. 4.6) и т.п. В технологии формирования периодических наноструктур применяют методы плазменного травления.

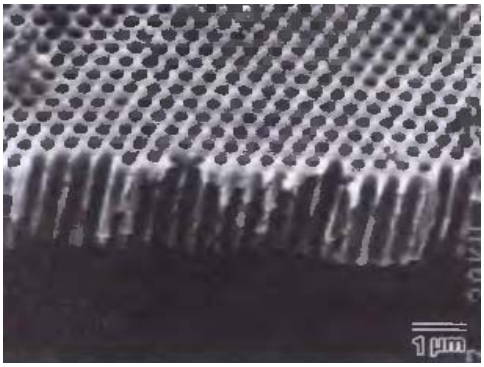


Рис. 4.6. *Микроканальная пластина*, *полученная с использованием маски из* Po Al_2O_3

4.3. Плазменное травление

При создании работоспособных наноустройств используют материалы, полученные путем применения технологий формирования рельефов. Для конструирования нанорельефа применяют, в частности, методы плазменного травления. Однако при этом наблюдаются нежелательные эффекты и проблемы: нарушение морфологии исходной поверхности, проникновение зарядов в формируемые слои, отсутствие точного контроля за скоростью травления, необходимость обеспечения гладкости боковых стенок наноструктур, селективность по отношению к применяемым маскам, обеспечение заданного профиля травления и другие.

Правильный выбор метода плазменного травления (***МПТ***) базируется на знании:

− химической активности частиц тлеющего разряда, которая проявляется или не проявляется в образовании летучих соединений с материалом подложки при температуре процесса;

− примерных значений энергии и плотности тока положительных ионов, а также нейтральных частиц, травящих поверхность.

Отсутствие химических реакций плазмы с поверхностью подложки ука-

зывает на чисто физический процесс распыления материала. В этом случае наблюдается не только малая скорость травления, но и высокая вероятность конденсации атомов (ионов) материала на стенках формируемой структуры, что значительно снижает точность процесса переноса рисунка на подложку. Для летучих продуктов взаимодействия плазмы с подложкой возможно явление переконденсации, которое вызывает появление микронеровностей на обрабатываемой поверхности. Если химическая реакция имеет экзотермический характер, то травление происходит с высокой скоростью. Эндотермические реакции лимитируются скоростью физического напыления. Если подложка подвергается интенсивной бомбардировке положительными ионами, то возникает анизотропный профиль травления.

Разнообразие характеристик материалов, подвергаемых травлению, и особые требования, предъявляемые к микро- и наноустройствам, порождают широкий спектр реакторов для реализации ***МПТ***. Например, *травление*:

− *оксида* требует высокоэнергетичной и однородной ионной бомбардировки и контроля за температурой внешних стенок реактора;

− *кремния* происходит при низкой энергии ионов, а температура подложки поддается точному контролю;

− *металла* требует использования оборудования, не подверженного коррозии.

Процесс плазменного травления состоит из стадий:

1) насыщение зоны разряда молекулами газа;

2) ионизация газа и образование химически активных частиц при электронном облучении;

3) перенос плазмы к обрабатываемой поверхности;

4) адсорбция частиц плазмы на поверхность материала;

5) физическое и химическое взаимодействие плазмы с атомами подложки;

6) десорбция продуктов реакций с поверхности материала;

7) отвод продуктов травления из реактора.

Реакторы имеют разную конструкцию в зависимости от материала, под-

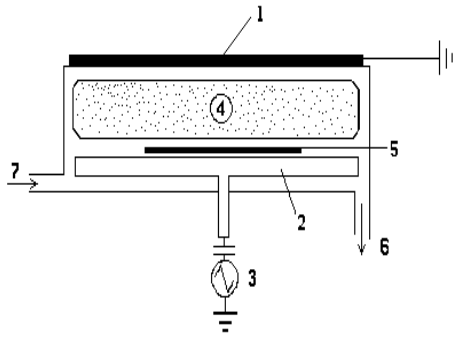


Рис. 4.7. *Схема диодного реактора*: 1 – *заземленный электрод*, 2 – *ВЧ-электрод*, 3 – *ВЧ-генератор*, 4 – *ВЧ-плазма*, 5 – *подложка*, 6 – *высоковакуумная откачка*, 7 – *газоввод*

вергаемого травлению. Рассмотрим некоторые из них:

а) *диодный реактор* (рис. 4.7). Плоскопараллельные электроды реактора возбуждают плазму в радиодиапазоне частот со средней мощностью разряда порядка единиц киловатт. В этом реакторе электроны успевают реагировать на изменения возбуждающего поля, а ионы движутся как усредненное электростатическое поле. Материал, подвергаемый травлению, расположен на потенциальном электроде. Величина рабочего давления в реакторе лимитирует длину свободного пробега электронов. Если длина пробега сравнима с межэлектродным промежутком, то плазма перестает быть самоподдерживающейся;

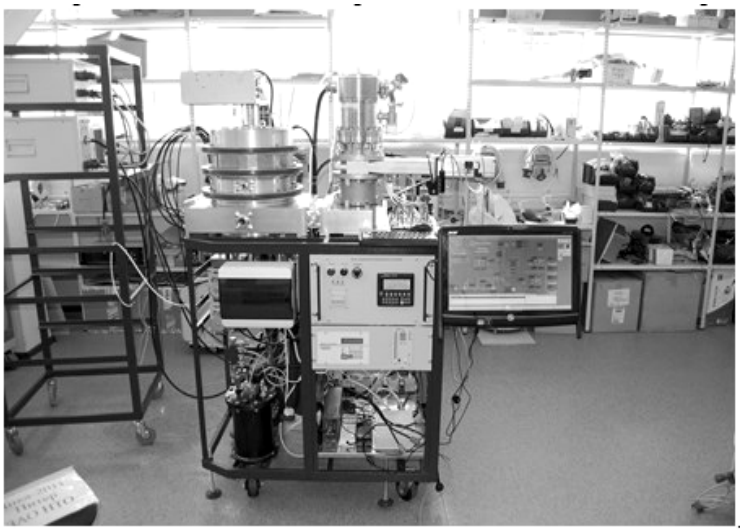


Рис. 4.8. *Внешний вид плазмохимической установки с реактором высокоплотной плазмы Ника-2011*

б) *реактор высокоплотной плазмы* (рис. 4.8). В этих реакторах возбуждение электронов в плазме происходит в направлении, которое параллельно границам реактора. В реакторе индуктивно-связанной плазмы возбуждение ионизированного газа осуществляется магнитным полем, для чего наматывают катушку на внешнюю сторону стенки реактора, изготовленной из диэлектрика. Направление электронного тока плазмы противоположно ориентации токов, создаваемых магнитным потоком. Достоинствами реакторов вы-

сокоплотной плазмы являются: эффективное обеспечение критических размеров элементов, высокая скорость травления, селективность и улучшенные профили травления;

в) *реактор электронного циклотронного резонанса*. Плазма, возбуждаемая в системе скрещенных магнитного и переменного электрического полей при совпадении циклотронной частоты и частоты электрического поля, называется *плазмой электронного циклотронного резонанса*. В этом случае давление рабочего газа в реакторе можно значительно снизить, что увеличивает чистоту процесса и позволяет достичь ряда технологических показателей (селективность, анизотропия, равномерность травления), способствующих повышению плотности упаковки элементов. Источники высокоплотной плазмы позволяют регулировать энергию и плотность ионного потока, выполняющих травление и обработку поверхности пластины. Плазма электронного циклотронного резонанса используется при значениях давления ~ ***0,1…0,01 Па***, при этом достигаются высокая степень ионизации (до ***10 %***), а также диссоциации (до ***100 %***) рабочего газа. Энергия ионов составляет ~ ***10…30 эВ*** и может регулироваться относительно независимо при подаче отрицательного смещения на держатель подложки. Это делает реакторы электронного циклотронного резонанса привлекательным инструментом для создания наноразмерных элементов в технологии микроэлектроники.

Известно, что для формирования мелких структур надо поверхностную плотность энергии снижать до определенной величины. Вследствие этого действия происходит замедление процессов переноса вещества, а это приводит к увеличению времени облучения и удорожанию готовой продукции. Следовательно, процесс образования наноструктур со все меньшим и меньшим периодом сопровождается усложнением технологии изготовления изделия. Уменьшение периода поверхностных наноструктур при увеличении плотности энергии фемтосекундного лазерного излучения на сухой поверхности Ti (рис. 4.9) представляет значительный интерес для дальнейших исследований. Это связано с тем, что Ti является одним из базовых материалов аэрокосмической техники и медицинских имплантов. Наномодификация его поверхности может не толь-

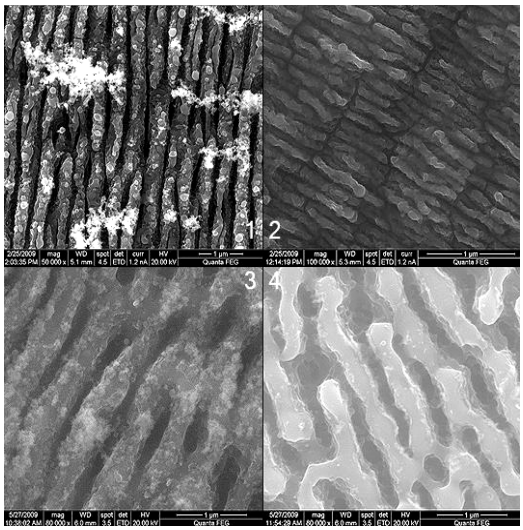


Рис. 4.9. *Снимки периодических наноструктур, полученных путем фемтосекундного лазерного облучения с помощью сканирующего электронного микроскопа*: 1 – *сухая поверхность титана*; 2 – *влажная поверхность титана*; 3, 4 – *сухая поверхность кремния*

ко изменить традиционные характеристики, но и придать титану новые свойства.

4.4. Аспектное отношение наноструктур

Аспектным отношением называют отношение высоты элемента к его ширине. Плазменное травление элементов с малыми размерами и высоким аспектным отношением сопровождается накоплением заряда на диэлектрических поверхностях (фоторезисте, диэлектрической маске и т.п.). Например, в реакторах высокоплотной плазмы за счет высокой однородности травления и низкого высокочастотного смещения травление происходит без образования дефектов. Однако этих параметров недостаточно для получения вертикальных профилей травления: наблюдается его искажение, внедрение зарядов в стенки фигуры травления, замедляется скорость травления областей с различными размерами.

Во всех реакторах стенки и пластина травления имеют менее положительный потенциал, чем плазма, поэтому положительные ионы ускоряются из плазмы и двигаются по направлению нормалей к стенкам реактора и поверхности пластины травления. Отрицательные ионы имеют меньшую температуру и малоподвижны, поэтому они участвуют в реакциях рекомбинации и в столкновениях, протекающих в плазме. Таким образом, ионы попадают на все горизонтальные поверхности, в том числе и на нижние слои формируемых структур. Электроны же диффундируют из плазмы, когда их энергия превосходит потенциал плазмы относительно указанных поверхностей. Следовательно, если потенциал

смещения поверхности близок к потенциалу плазмы, то поток термических электронов (***10^4…$5 \cdot 10^4$ К***) направлен к поверхности пластины. Большинство из электронов остается на верхней поверхности пластины травления.

Разница зарядов верхней и нижней частей структуры является причиной попадания ионов на боковые стенки структуры, что вызывает *эффект перфорирования* (образование сквозных пор) и *эффект аспектного отношения* (замедление реактивно ионного травления для структур с малыми размерами по сравнению с теми, которые имеют бóльший размер, рис. 4.10). Эти эффекты усиливаются с увеличением аспектного отношения наноструктур и уменьшением размеров областей травления. Снижение температуры электронного газа или отношения данной температуры к энергии ионов ослабляет указанные эффекты. Проблема, связанная с возникновением эффектов, решается также путем выбора рабочего газа. Выбор состава газа может обеспечить более толстую или более прочную пассивацию боковых стенок структур травления.

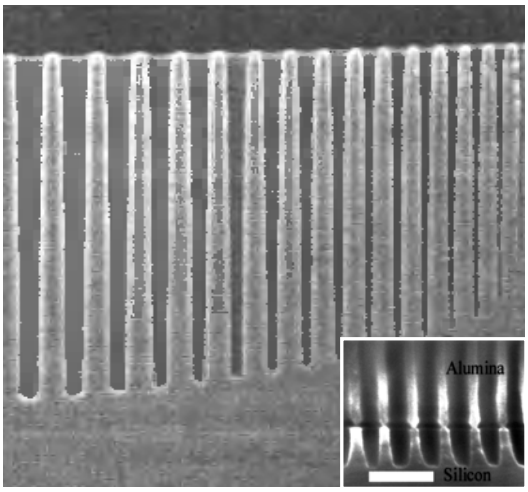


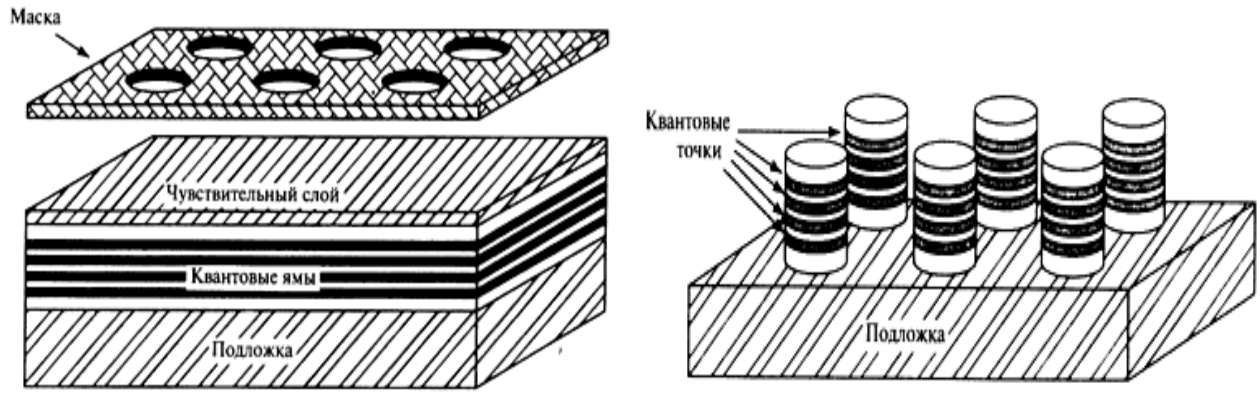
Рис. 4.10. *Микроснимок поперечного сечения щелей различной ширины* (*вставка*: Al-Si)

Производство структур с большим аспектным отношением и малыми размерами возможно потребует импульсного включения плазмы с длительностью импульсов ~ ***10 мкс***. В промежутки времени между импульсами температура электронного газа снижается до ***1 эВ*** за счет неупругих столкновений и потерь на стенках реактора. Это приводит к тому, что плотность отрицательных ионов приближается к плотности электронов (снижается эффект перфорирования боковых стенок). При использовании магнитного фильтра низкая температура электронного газа может поддерживаться постоянно, а не только в промежутки между импульсами. Это снижает вероятность распада различных радикалов (например, фтористого водорода) на составляющие и увеличивает селективность

травления. Фильтр выполняется в виде внешних или внутренних магнитных полей. Следует отметить, что в случае холодного электронного газа содержание отрицательных ионов в пространстве над пластиной травления снижается в три и более раз по сравнению с обычными реакторами. Снижение температуры электронного газа приводит к отсутствию свечения плазмы отрицательных ионов. Дальнейшее снижение температуры возможно при увеличении напряженности магнитного поля фильтра. Импульс возбуждения плазмы организовывается так, чтобы положительная часть высокочастотного смещения появлялась в промежутке между импульсами.

4.5. Диэлектрические слои субмикронных элементов

При травлении оксида кремния, частицы которого обладают большой энергией связи, используют фторсодержащие газовые смеси и подвергают обрабатываемую поверхность сильной ионной бомбардировке. Пассивация боковых стенок структур травления достигается путем введения в плазму химических компонентов, содержащих углерод. Сильная ионная бомбардировка удаляет с горизонтальной поверхности полимеры и вызывает внедрение активных частиц в поверхность оксида для образования летучего фторида кремния. Для обеспечения вертикальности профиля травления и остановки процесса травления диэлектрика необходимо определенное соотношение между скоростями процессов полимеризации и реактивно ионного травления. Если размеры окон твердой маски (рис. 4.11) достигают значений в ***20***…***30 нм***, то аспектное отношение возрастает до ***6***:***1*** и более. В этом случае потоки радикалов и ионов на нижнюю поверхность уменьшаются из-за их столкновений с боковыми стенками и другими частицами. Поэтому продукты травления не могут покинуть такие структуры и интенсивно полимеризуются в области дна профиля. Этот феномен порождает коническую форму профиля травления и плохо передает рисунок маски. Увеличение мощности разряда вызывает разрушение фоторезиста и приводит к формированию огромного числа дефектов в обрабатываемом диэлектрике.



а *б*

Рис. 4.11. *Четырехслойная конструкция* (*а*) *для формирования ансамбля квантовых ям* (*б*)

Анизотропное травление диэлектрика проводят в двух случаях:
1) диэлектрик используется в качестве маски для сохранения целостности передаваемого рисунка;
2) травление диэлектрического слоя происходит без передачи изображения на нижележащий слой. Основную роль в этом случае играет селективность, а процесс травления (за счет выбора газовой смеси и типа реактора) должен приводить к максимальной полимеризации на нижнем слое. В случае селективного травления контактное окно находится над плоской поверхностью нитридного стоп-слоя, который обеспечивает необходимое время перетрава для коррекции неоднородности толщины диэлектрического слоя.

Сравнительный анализ формирования ***ППС*** показывает, что нелитографические методы, базирующиеся на применении самоорганизующихся пористых материалов, представляют собой альтернативные подходы по отношению к литографическим методам высокого разрешения. Эти методы хорошо совместимы с технологиями получения электронных устройств, что облегчает их внедрение в производство. На основе изготовленных ***ППС*** разрабатываются элементы наноэлектроники, сенсорики и фотоники. Эффективным методом контроля качества получаемых изделий является атомно-силовая микроскопия (см. ***Главу 5***, ***Том 3***), оснащенная кантивелером с вискером (см. ***с. 21***, ***Глава 1***, ***Том 1***) и обеспечивающая диагностику нанообъектов с размерами менее ***10 нм***.

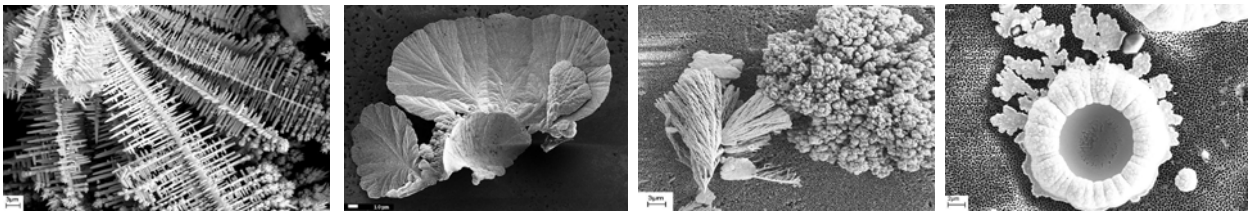
4.6. Самоорганизация нанокристаллов

Самоорганизация нанокристаллов на различных поверхностях позволила разработать перспективные методы технологий создания наноструктур. Самоорганизация диэлектрических, полупроводниковых и металлических наночастиц позволила сформировать их ансамбли с высокой степенью упорядочения. Зачастую они обладают новыми неожиданными характеристиками и являются потенциальными рабочими элементами различных устройств. В этой связи открывается возможность создания нового поколения наноустройств с многоуровневой иерархической архитектурой. Она позволяет наноструктурам организовывать упорядоченные ансамбли в результате термодинамически индуцированных процессов самоорганизации. Самопроизвольность протекания этих процессов значительно снижает материальные затраты на инфраструктуру промышленных предприятий.

Элементарными «строительными блоками» самоорганизованных упорядоченных структур являются квантовые точки и стержни. Это обусловлено тем, что изменением размера, формы, типа поверхностных покрытий и заряда на поверхности нанокристаллов можно управлять процессом самоорганизации и создавать различные упорядоченные структуры. Кроме того, зависимость оптических, электрических и магнитных свойств от размеров нанокристаллов позволяет целенаправленно управлять и изменять параметры их ансамблей. Это открывает возможность создавать приборы фотоники и оптоэлектроники с улучшенными оптическими свойствами: конструировать системы хранения информации, а также устройства сбора и концентрации световой энергии. Для исследования процессов самоорганизации и параметров самоорганизованных суперструктур используют арсенал оптических методов, основанных на измерениях квантового выхода люминесценции, экстинкции и фотостабильности полупроводниковых нанокристаллов.

В настоящее время наблюдается стремительный рост публикаций по теоретическому и экспериментальному изучению процессов самоорганизации полупроводниковых нанокристаллов и свойств упорядочен-

ных ансамблей. Это связано с развитием технологий высокотемпературного металлоорганического синтеза квантовых точек и квантовых стержней полупроводников A_2B_6, покрытых слоем молекул и растворимых в органических растворителях. При экспериментальном исследовании (в равновесных или неравновесных условиях) процессов роста ансамблей нанокристаллов в коллоидных растворах с органическими растворителями установлено, что самоорганизация определяется совместным действием ван-дер-ваальсовых, диполь-дипольных, гравитационных, капиллярных сил и сил поверхностного натяжения. Самоорганизация нанокристаллов в дендритоподобные структуры, ***2D***-мерные гексагональные решетки, плотные сферические кластеры с размерами ***0,2…2,0 мкм*** и коллоидные микрокристаллы, образованные плотноупакованными нанокристаллами, происходит на межфазных границах. На рис. 4.12 проденстрировано малое число структур, образуемых нанокристаллами.



а *б* *в* *г*

Рис. 4.12. *Виды ансамблей нанокристаллов*: «*папоротник*» (*а*); «*капустные листья*» (*б*); «*водоросли и капуста брокколи*» (*в*); «*патиссон*» (*г*)

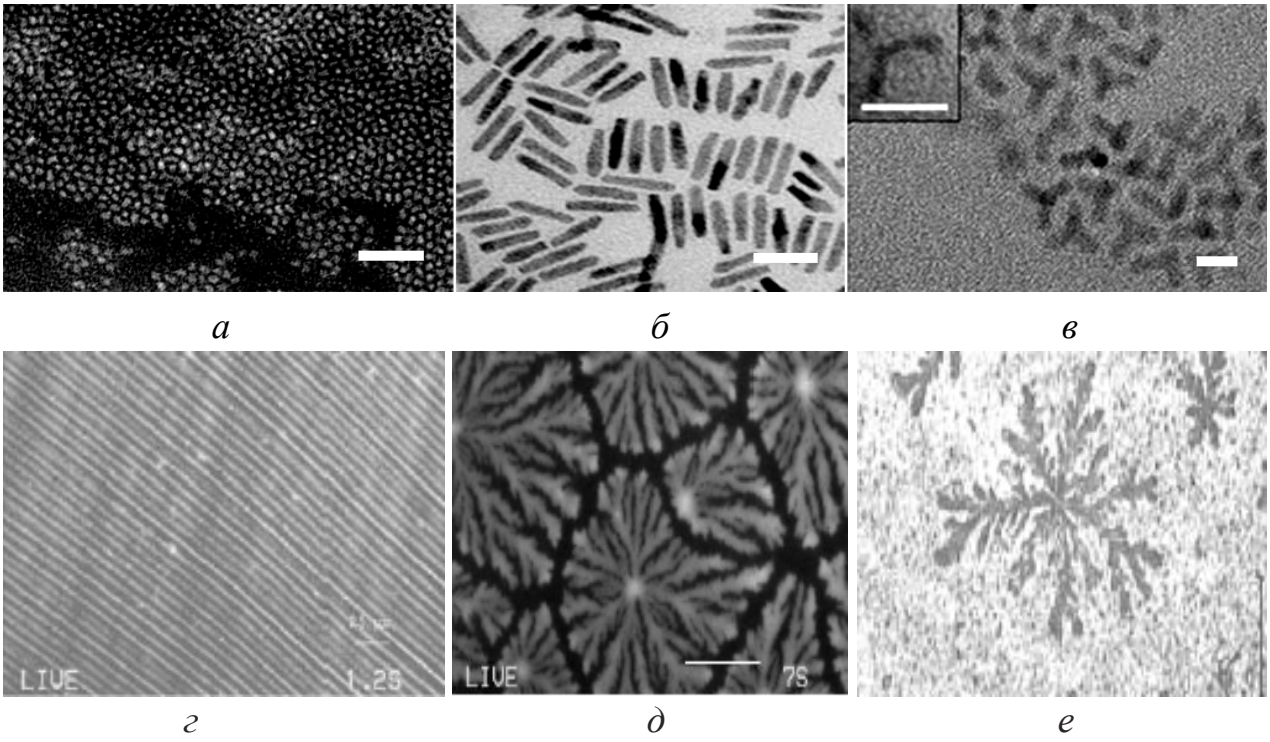
Одной из проблем контроля процессов самоорганизации является создание таких условий, при которых воспроизводятся морфология и оптические свойства ансамблей наночастиц. Отметим, что контролируемое формирование ***1D***-, ***2D***- и ***3D***-мерных упорядоченных ансамблей полупроводниковых нанокристаллов возникает при испарении коллоидного водного раствора нанокристаллов на модифицированных полярных поверхностях. Контроль процессов самоорганизации нанокристаллов в упорядоченные структуры различного типа с заданными свойствами осуществляется электростатическими силами между нанокристаллами, а также этими силами между нанокристаллами и полярной поверхностью. Изменения параметров электростатических сил позволяют управ-

лять не только архитектурой ансамблей, но и изменять ионность растворителя, которая влияет на оптические свойства суперструктур.

Применение оптических суперструктур для сбора и концентрации световой энергии связано с поиском альтернативных энергетических источников в связи с тем, что запасы углеводородного сырья ограничены. В мировом энергетическом балансе доля солнечной энергии неуклонно возрастает, что обеспечивает достаточно высокий жизненный уровень в экономически развитых странах и защиту планеты от экологических катастроф. Солнечные батареи на элементах из монокристаллического или аморфного кремния чрезвычайно дороги в производстве и обладают относительно низким коэффициентом полезного действия (КПД немногим больше ***20 %***). Оценки показывают, что только увеличение эффективности солнечных элементов до ***40…60 %*** при снижении себестоимости в ***2*** раза реально позволит отказаться от строительства теплоэлектростанций. Поэтому создание солнечных элементов и батарей с использованием наноматериалов позволит повысить КПД до ***70…90 %*** и существенно удешевить производство.

Наиболее перспективными наноматериалами для использования в солнечной энергетике являются коллоидные кристаллы, так как их производство не требует дорогого оборудования и сверхчистых помещений. Так дендритные наноструктуры (нанокристаллы CdSe/ZnS и CdTe с диаметрами ***2…6 нм***) могут собирать, переносить и концентрировать световую энергию. Их области поглощения и люминесценции простираются практически на всю видимую часть спектра. Кроме того, было установлено, что контактирующие между собой нанокристаллы (или близко расположенные) и имеющие разные размеры характеризуются эффективным безызлучательным переносом энергии от частицы меньшего размера к частице с бóльшим размером. Этот феномен является отличительной чертой самоорганизованных структур плотноупакованных нанокристаллов разных размеров. Благодаря этому феномену, можно построить иерархическую структуру с особой морфологией. Она позволит осуществлять каскадный перенос поглощенной световой энергии вдоль ансамбля структур или от периферийных областей структуры к ее

центру. На рис. 4.13 отображены снимки (получены с помощью просвечивающего микроскопа) ансамблей нанокристаллов CdSe/ZnS.



а *б* *в*

г *д* *е*

Рис. 4.13. *Снимки, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, ансамблей нанокристаллов* CdSe/ZnS (*черта на рисунках а, б, в – масштаб* ***20 нм***): *нанокристаллы сферической формы* (*квантовые точки*, *а*); *квантовые стержни* (*б*); *тетраподы* (*в*); *нанопроволоки* (*г*); *гексагональные дендриты* (*д*); *дендриты из гибридных нанокристаллов* (*е*)

Дендритоподобные люминесцирующие наноструктуры конкурируют с дендримерными структурами на основе органических молекул при разработке искусственных систем сбора солнечной энергии. Такие структуры обладают существенно бóльшей шириной полосы поглощения с аномально высоким коэффициентом экстинкции. Поэтому они могут использоваться при создании дешевых и простых в производстве нанокристаллических суперструктур, применяемых при создании солнечных ячеек или оптических антенн.

2D- и ***3D***-мерные упорядоченные двухкомпонентные диэлектрические структуры с большой разницей между показателями преломления компонентов (фотонные кристаллы) находят все большее применение при разработке элементов управления параметрами света в устройствах

фотоники и оптоинформатики. Фотонные кристаллы можно применять в изделиях оптической связи и обработки информации с высокой степенью помехозащищенности: фотонно-кристаллические волокна, светоделители, разветвители, мультиплексоры, приборы управления световым лучом и фотонные интегральные схемы. На основе фотонных кристаллов становится возможным создание оптических фильтров, полоса пропускания которых определяется размерами и периодом размещения в пространстве наноблоков, образующих фотонный кристалл.

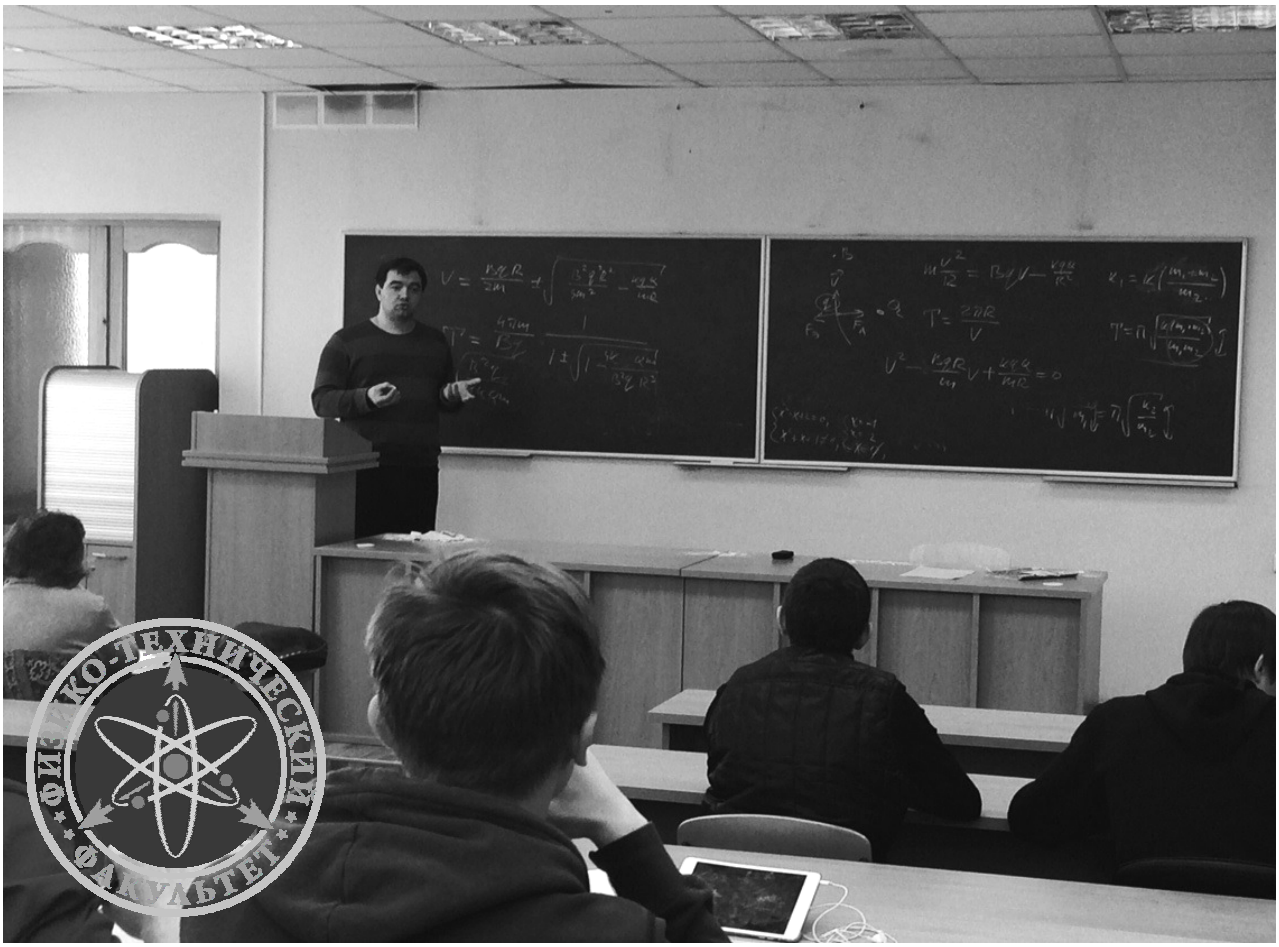
Кристалл, структуры которого размещаются в пространстве с периодом, сопоставимым с длиной волны управляемого излучения, изготавливают различными технологиями: эпитаксиальным и электрохимическим осаждением; с помощью масочной или интерференционной фотолитографии с последующим химическим или электрохимическим травлением; самоорганизацией из коллоидных нано и микросфер. При решении технологической задачи возникают следующие проблемы: требуется подобрать компоненты с большой разницей показателей преломления; выбрать период размещения структур, который определяет положение и глубину фотонной запрещенной зоны кристалла; выяснить условия самоорганизации наночастиц; определить материальные затраты на производство изделия. Например, регулярные гексагональные структуры, образованные плотными сферами, получают в процессе двухступенчатой самоорганизации нанокристаллов CdSe/ZnS. Отметим, что коллоидные ансамбли на основе CdSe оптически прозрачны в важной для оптических коммуникаций ближней инфракрасной области спектра (***1…2 мкм***).

Для нанотехнологий особый интерес представляют периодические наноструктуры, искуственно созданные человеком или возникшие в результате самоорганизации наночастиц. Они изменяют физические свойства материала и наделяют его новыми характеристиками. В частности, самоорганизованные периодические структуры, образованные из коллоидных нанокристаллов, являются перспективными фотонно-кристаллическими материалами для конструирования и производства различных устройств фотоники и оптоинформатики.

Контрольные вопросы

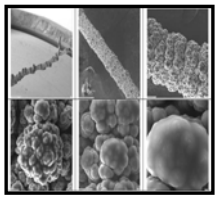
1. Что такое *поверхностные периодические структуры*?
2. Какие *структуры* формируют с помощью *литографии*?
3. Как реализуется метод *электронной лучевой литографии*?
4. Как получают *низкоразмерные наноструктуры с малым периодом*?
5. Какие *материалы* используют для производства поверхностных периодических структур?
6. Какие *кристаллы* применяют при изготовлении *светодиодов*?
7. Чем различаются *нано-*, *мезо-* и *макропористые материалы*?
8. В чём состоит суть *технологии наноимпринтинга*?
9. Как применяют *плазменное травление* для *конструирования нанорельефа*?
10. Что надо *знать* перед применением метода *плазменного травления*?
11. Из каких *стадий* состоит метод *плазменного травления*?
12. Как *устроен диодный реактор*?
13. Когда используют *реактор высокоплотной плазмы*?
14. Что такое *плазма электронного циклотронного резонанса*?
15. Что называют *аспектным отношением*?
16. Как проявляются *эффекты перфорирования* и *аспектного отношения*?
17. В чем заключаются *особенности травления оксида кремния*?
18. Когда проводят *анизотропное травление диэлектрика*?
19. Как происходит *самоорганизация нанокристаллов*?
20. Какие *наноструктуры* возникают при самоорганизации?
21. Что такое фотонная запрещенная зона?
22. Где применяют *оптические суперструктуры*?
23. Какие *материалы* являются *перспективными* для использования в фотонике и оптоэлектронике?

acer
Empowering People
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ


ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ

Глава 5.

Приборы: микроскопия, спектроскопия, сканирование, измерение



Необходимость исследования объектов с линейными размерами менее ***1 мкм*** привела в 30-е годы XX века к созданию *электронной микроскопии*. Электронные микроскопы применяют для прямого определения:

– размеров наночастиц и нанокристаллитов;
– геометрического строения кристаллов и коллоидных частиц;
– вида межзеренных границ;
– структуры различных дефектов (например, дислокаций);
– параметров решетки;
– смещений атомов из положений равновесия;
– взаимное расположение молекул в решетках;
– микротопографии поверхности пленок;
– локального химического состава образца и т.д.

Работа электронных микроскопов базируется на различных физических процессах:

1) прохождение электронов через образец (*просвечивающая электронная микроскопия*);
2) отражение электронов от поверхности материала (*микроскопия медленных электронов*, *отражающая и сканирующая электронная микроскопия*);
3) отражение ионов (*полевая ионная микроскопия*);
4) сканирование части поверхности электронным лучом (*сканирующая электронная микроскопия*);
5) сканирование поверхности зондирующей иглой (*силовая атомная микроскопия*).

Электронные микроскопы позволяют выявить геометрическое строение исследуемого объекта в диапазоне от атомных размеров до нанометрового масштаба.

Рентгеноструктурный анализ использует дифракцию медленных или быстрых электронов на кристаллической решетке. Дифракционный эксперимент, например, по определению размера частиц и зерен (*кристаллитов*), сводится к реализации следующих шагов:

I – 1) измерение дифракционного спектра эталонного вещества;
2) численный анализ профиля дифракционных отражений;
3) определение их ширины;
4) построение графика экспериментальной зависимости ширины отражений от угла дифракции и расчет аппроксимирующей функции разрешения дифрактометра.

II – 1) измерение дифракционного спектра исследуемого материала;
2) численный анализ профиля дифракционных отражений;
3) определение их ширины;

III – определение уширения отражений от образца как функции от угла дифракции;

IV – выделение вкладов в уширение, которые обусловлены различными причинами: малым размером частиц, негомогенностью исследуемого материала, деформационными искажениями решетки;

V – определение среднего размера частиц, зерен или кристаллитов.

Данный метод отличается малой погрешностью измерений.

Спектроскопия наноматериалов основана либо на анализе энергетических спектров отраженных излучений после облучения образца электронным потоком, либо на получении масс-спектрограмм при распылении поверхности твёрдого тела ионной бомбардировкой в вакууме. Метод отличается широким диапазоном интенсивностей энергетических или массовых пиков и высокой чувствительностью.

Определение химического состава нескольких приповерхностных слоев материала осуществляется при помощи *электронной оже-спектроскопии* и *спектроскопии обратного рассеивания Резерфорда*. Топографическое строение поверхности нанопленок определяется с помощью неразрушающих методов контроля (*сканирования*). Применяются и другие методы физических измерений и исследований.

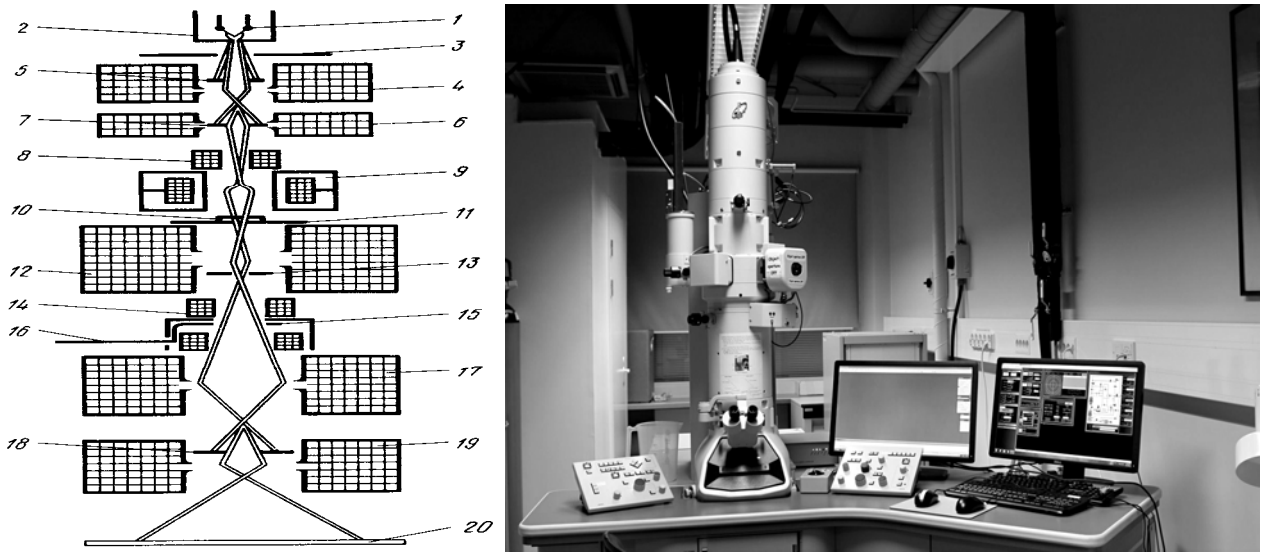
5.1. Электронная микроскопия

Гипотеза де Бройля о корпускулярно-волновом дуализме вещества была подтверждена независимыми экспериментами *К.Д. Дэвиссона* и *Дж. Томсона* по исследованию дифракции электронов на монокристаллах никеля. Согласно представлениям о волновой природе вещества, любую частицу с массой m и скоростью v можно представить в виде монохроматической *волны де Бройля* с длиной волны

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \qquad (5.1)$$

где $h = \boldsymbol{6{,}63 \cdot 10^{-34}}$ ***Дж · с*** *– постоянная Планка*. Волна распространяется в том же направлении, в котором движется частица. Например, длина волны электрона, ускоренного разностью потенциалов в ***100 В***, равна ***0,12 нм***, что совпадает с параметром решетки кристалла никеля. Изменяя энергию электрона, можно получить электронные волны различной длины. Этот эффект позволил *Е. Руска* создать электронный микроскоп с изменяющейся разрешающей способностью. Дальнейшие усовершенствования привели к созданию эмиссионных и отражательных, просвечивающих и растровых (сканирующих) электронных микроскопов. Для исследования наноматериалов используют методы *просвечивающей* и *растровой электронной микроскопии*.

– *просвечивающая электронная микроскопия* позволяет в одном эксперименте получить изображение (с разрешением ~ ***0,1 нм***) и микродифракционную картину выбранного участка (размером до ***50 нм***) образца. Изображение способствует выявлению структуры материала, а дифракционная картина позволяет определить тип кристаллической решетки. Просвечивающий электронный микроскоп состоит из вертикально расположенной, вакуумной колонны (остаточное давление ~ $\boldsymbol{10^{-3}}$… $\boldsymbol{10^{-2}}$ ***Па***), внутрь которой помещены электронная пушка и система электромагнитных линз (рис. 5.1 и 5.2). Электронная пушка состоит из катода (нагретая нить из W или LaB_6), фокусирующих электродов с большим отрицательным потенциалом и анода в виде пластинки с отверсти-



а *б*

Рис. 5.1. *Схема просвечивающего электронного микроскопа* (*а*): 1 – *катод*; 2 – *фокусирующий электрод*; 3 – *анод*; 4 – *первый конденсор*; 5 – *диафрагма первого конденсора*; 6 – *второй конденсор*; 7 – *диафрагма второго конденсора*; 8 – *стигматор второго конденсора*; 9 – *корректор юстировки*; 10 – *объект исследования*; 11 – *столик для объектов*; 12 – *объективная линза*; 13 – *апертурная диафрагма*; 14 – *стигматор объективной линзы*; 15 – *секторная диафрагма*; 16 – *стигматор промежуточной линзы*; 17 – *промежуточная линза*; 18 – *диафрагма поля зрения*; 19 – *проекционная линза*; 20 – *экран для наблюдения*; (*б*) – *просвечивающий электронный микроскоп* FEI (*Голландия*)

а *б* *в*

Рис. 5.2. *Настольный низковольтный просвечивающий и сканирующий электронный микроскоп* LVEM5 (*а*); *просвечивающие электронные микроскопы* LEM-2100 (*б*) *и* LEO 912 ab (*в*)

ем. Между катодом и анодом создается достаточно мощное электрическое поле с ускоряющим напряжением $U = \boldsymbol{500}\ldots\ \boldsymbol{3500\ кВ}$.

Согласно формуле (5.1), записанной в виде ($e = \boldsymbol{1,6 \cdot 10^{-19}}\ \boldsymbol{Кл}$ – заряд электрона)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}, \tag{5.2}$$

увеличение ускоряющего напряжения приводит к уменьшению длины волны. Согласно *теории Эйнштейна*, с ростом скорости перемещения возрастает и масса электрона по формуле

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-(v/c)^2}}, \tag{5.3}$$

здесь $m_0 = \boldsymbol{9,11 \cdot 10^{-31}}\ \boldsymbol{кг}$ – масса покоящегося электрона, $c = \boldsymbol{3 \cdot 10^8}\ \boldsymbol{м/с}$ – скорость света в вакууме. При малых ускоряющих напряжениях этот эффект дает малый вклад в изменение длины волны.

Уменьшение длины электронной волны (или рост ускоряющего напряжения) приводит к увеличению разрешающей способности оптической системы электронного микроскопа. На электронных микроскопах с напряжением не менее ***1000 кВ*** исследуют образцы толщиной ***5***… ***10 мкм***. Изображение на экране получают с использованием системы линз (*объективной*, *промежуточной* и т.д.). Наведение электронного луча на изучаемый образец производят с помощью конденсоров и корректора юстировки. После просвечивания исследуемого объекта электроны рассеиваются. Апертурная диафрагма отбирает из электронного потока, прошедшего через образец, сильно рассеянные, нерассеянные или слаборассеянные электроны. В первом случае на полученном изображении более светлые места соответствуют участкам образца с бóльшей рассеивающей способностью (*темнопольное изображение*), а во втором – наоборот (*светлопольное изображение*). Для фиксации изображения используют цифровые фото- и кинокамеры. В качестве образца выступает полу- или полностью прозрачная для электронов металлическая пленка (фольга). При микродифракционных исследованиях в состав микроскопа вместо апертурной диафрагмы входит подвижная селекторная диафрагма.

Современные электронные микроскопы (например, изображенный на рис. 5.2 микроскоп LVEM5) могут работать в ***4*** режимах: просвечивания (***TEM***), сканирования (***SEM***), одновременного просвечивания и сканирования образца (***STEM***) и дифракции электронов (***ED***). Различают *прямой*, *полупрямой* и *косвенный* методы просвечивающей электронной микроскопии. *Прямой* метод дает наиболее полную информацию о структуре тонкой металлической пленки (фольги). Для получения фольги используют простой механический способ уменьшения толщины массивного образца с последующей электрохимической полировкой плёнки. Иногда фольгу получают путем напыления в вакууме исследуемого вещества на водорастворимые солевые подложки (например, на кристаллы солей хлорида натрия или калия). Метод позволяет различать отдельные дислокации и их скопления, а при наличии специальных приставок удается наблюдать эволюцию дислокационной структуры при деформации. При совместном проведении просвечивания и микродифракционного анализа получают такие диаграммы: совокупность точек, сплошные или состоящие из отдельных *рефлексов*. Точкам соответствуют монокристаллы или поликристаллы с зерном больше зоны исследования; сплошным или состоящим из отдельных рефлексов – очень мелкие кристаллики в зернах или несколько малых зерен. Просвечивающие электронные микроскопы позволяют проводить локальный химический анализ образца, например, на легкие элементы (бор B, углерод C, кислород O и азот N). С помощью микродифракционного анализа определяют ориентацию кристаллов и разориентацию кристаллитов (зерен и субзерен).

Полупрямой метод иногда применяют при исследовании гетерофазных сплавов: основную фазу (матрицу) изучают с помощью *реплик* (*косвенный* метод), а частицы матрицы исследуют *прямым* методом. *Реплика* перед отделением разрезается на мелкие квадратики, а образец протравливают по режиму, обеспечивающему растворение материала матрицы и сохранение частиц других фаз. Травление проводят до полного отделения пленки-*реплики* от основы. Метод удобен при изучении мелкодисперсных фаз в матрице при их малой объемной доле. Отсутст-

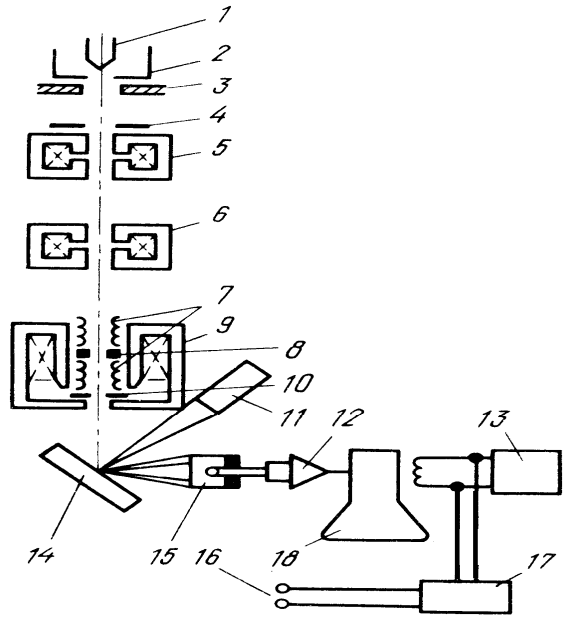
вие у *реплики* собственной структуры позволяет исследовать дифракционные картины от частиц. При *прямом* методе выявить такие изображения и отделить их от получаемой картины для матрицы весьма сложно.

Косвенный метод связан с исследованием не самого материала, а тонких *реплик*, получаемых с поверхности образца. Изготовление фольг является сложным и достаточно длительным процессом в отличие от получения *реплик*. *Реплики* формируют путем напыления в вакууме на поверхность образца пленки углерода, кварца, титана и других веществ, или оксидированием поверхности химически индифферентного материала. Весьма перспективным направлением является применение *реплик* в виде полимерных или лаковых пленок, которые наносятся в жидком виде на поверхность шлифа. При *косвенном* методе применяют низковольтные электронные микроскопы с низкой разрешающей способностью. Разрешение микроскопов лимитируется точностью приготовления реплики (в случае углеродных *реплик* оно достигает нескольких нанометров), т.е. искажениями в процессе изготовления образца. *Косвенный* метод применяется достаточно редко, а многие его задачи решают применением *растровой электронной микроскопии*.

– при использовании *растровой электронной микроскопии* (***РЭМ***) изображение образца формируется при сканировании его поверхности сфокусированным электронным лучом (*зондом*) с диаметром ***5…1000 нм*** (рис. 5.3 и 5.4).

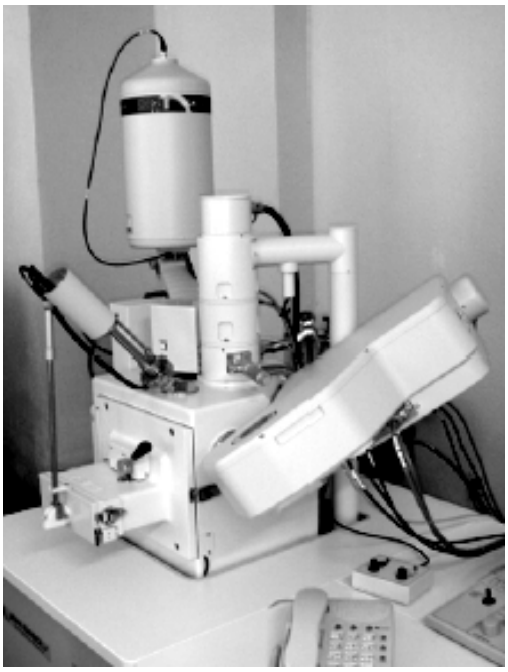
Испускаемые катодом электроны ускоряются и формируются в зонд с помощью системы управления электронным лучом. Синхронизацию сканирования электронным зондом участка поверхности образца с изменением положения электронно-лучевой трубки обеспечивают отклоняющие катушки, соединенные с генератором. Яркость изображения формируется сигналами, поступающими от детекторов отраженных электронов, вторичных электронов и рентгеновского излучения. Увеличением (от ***20*** до ***10000***х) управляет специальное устройство путем изменения отношения амплитуд развертки луча по экрану и электронного зонда по образцу.

Взаимодействие электронов с поверхностью исследуемого мате-



а *б*

Рис. 5.3. *Схема растрового электронного микроскопа* (*а*): 1 – *катод*; 2 – *цилиндр Венельта*; 3 – *анод*; 4, 10 – *ограничивающие диафрагмы*; 5, 6 – *конденсорные линзы*; 7 – *отклоняющие катушки*; 8 – *стигматор*; 9 – *объективная линза*; 11 – *детектор рентгеновского излучения*; 12 – *усилитель*; 13 – *генератор развертки*; 14 – *образец*; 15 – *детектор вторичных электронов*; 16 – *подача сигнала на отклоняющие катушки*; 17 – *управление увеличением*; 18 – *электронно-лучевая трубка*; (*б*) – *растровый электронный микроскоп*



а *б*

Рис. 5.4. *Растровые микроскопы-анализаторы* JSV-6400LV (*а*) *и* JXA-8600S (*б*)

риала порождает целый ряд сложных процессов, приводящих к появлению побочных излучений различной физической природы. Картина поверхности формируется сигналами отраженных и вторичных электронов. Зарегистрированные сигналы усиливают и используют для модуляции яркости изображения на электронно-лучевой трубке. Это позволяет каждой точке на поверхности образца поставить в соответствие точку на экране электронно-лучевой трубки. Яркость изображения точки-образа прямо пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующей точки на изучаемой поверхности. Сигнал от отраженных электронов несет информацию о состоянии поверхностного слоя толщиной ***1…2 мкм*** и области на поверхности образца, диаметр которой существенно превышает максимальный размер зоны падения электронного луча. Изображение поверхности получают с малым разрешением, но контрастным в черно-белом диапазоне. Такой режим оказывается полезным при исследовании структур на металлографических шлифах. Вторичные электроны возникают в слое толщиной порядка ***1 нм***, а зона их возникновения ограничена областью вокруг зоны падения электронного луча, что позволяет достичь максимального разрешения. Контрастность изображения несколько ниже, чем при использовании отраженных электронов.

Достоинством растровой электронной микроскопии является сочетание большой разрешающей способности (***5…10 нм***) с большой глубиной фокуса (~ ***1 мкм***), что особенно важно при исследовании поверхности шероховатого образца. Применение вместо катода автоэмиссионной пушки позволяет получить узкие электронные лучи и довести предельное разрешение до ***0,5 нм***. Отметим, что предельное разрешение шероховатых образцов будет существенно меньше, чем гладких. Недостатком растровой электронной микроскопии является возможность исследования только токопроводящих материалов (на поверхность изоляторов обычно напыляют тонкую пленку электропроводящего вещества, например, углерода).

Облучение материала электронами сопровождается возникновением излучения, пригодного для рентгеноспектрального микроанализа.

Поэтому почти во всех растровых электронных микроскопах предусмотрена регистрация спектров диапазона рентгеновского излучения и энергий его квантов. Это позволяет проводить высокочувствительный качественный и количественный (вплоть до тысячных долей процента) анализ химического состава в локальной точке поверхности изучаемого материала. Пространственное разрешение при этом составляет до ***200***… ***500 нм*** и сильно зависит от качества подготовки поверхности образца.

5.2. Спектральный анализ

При спектральном анализе поверхности твердого тела фиксируют энергетические спектры отраженных излучений (спектры масс), которые возникают при облучении изучаемого материала электронами, ионами и фотонами (рис. 5.5).

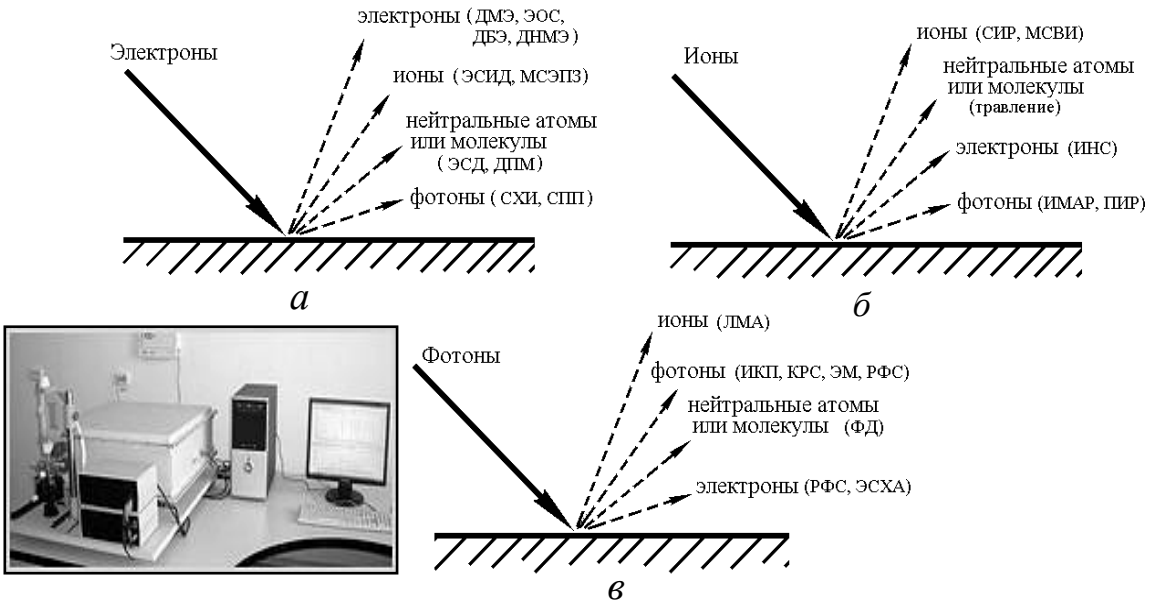


Рис. 5.5. *Принцип работы спектральных приборов при электронном* (*а*), *ионном* (*б*) *и фотонном* (*в*) *облучении* (*вставка – лазерно-искровой спектрометр* ЛИЭС-2)

На рис. 5.5 приведены также сокращения для регистрирующих методов:

ЭОС – электронная *Оже-спектроскопия*;

ДМЕ – дифракция медленных электронов;

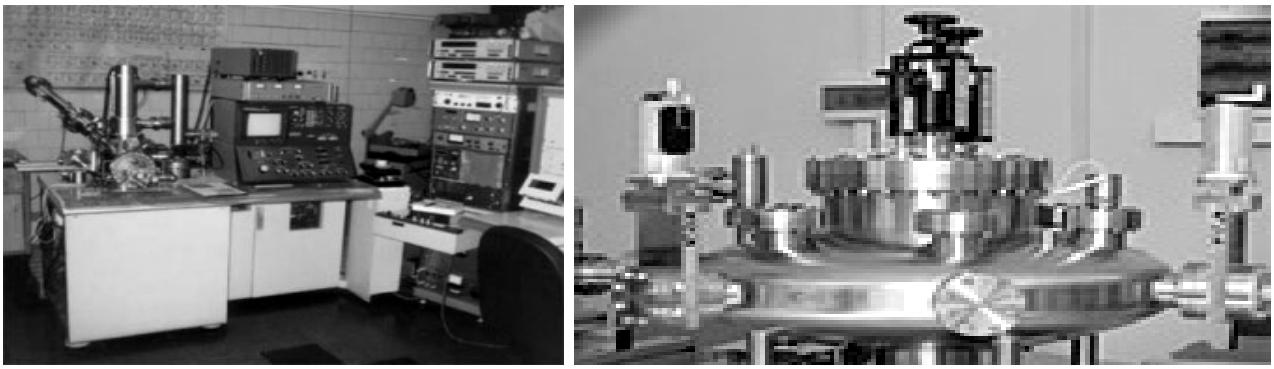
ДБЭ – дифракция быстрых электронов;

ДНМЭ – дифракция неупругоотраженных медленных электронов;
ЭСИД – электронно-стимулированная ионная десорбция;
МСЭПЗ – масс-спектроскопия с электронным поверхностным зондом;
ЭСД – электронно-стимулированная десорбция;
ДПМ – десорбция поверхностных молекул;
СХИ – спектроскопия характеристического излучения;
СПП – спектроскопия пороговых потенциалов;
ЛМА – лазерный микрозондовый анализ;
ИКП – инфракрасное поглощение;
КРС – комбинированное рассеяние света;
ЭМ – эллипсометрия видимого света;
ФД – фотодесорбция;
РФЭС или ***ЭСХА*** – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
ИСР – спектрометрия ионного рассеяния;
МСВИ – масс-спектроскопия вторичных ионов;
ИНС – ионно-нейтрализационная спектроскопия;
ПИР – рентгеновское излучение, создаваемое протонами;
ИМАР – ионный микрозонд с анализом рентгеновских лучей.

Из перечисленных методов спектроскопии рассмотрим только те методы, которые применяются для изучения наноматериалов:

– *электронная Оже-спектроскопия* (***ЭОС***) базируется на энергетическом анализе вторичных Оже-электронов, которые возникают при выбивании электронов (э*миссии вторичных электронов*) из внутренних оболочек атомов мишени. Кинетическая энергия этих электронов определяется разницей между значениями энергии ниже- и вышележащего уровней. По энергетическому спектру вторичных электронов судят о свойствах атомов, которые их испустили, т.е. анализируют химический состав поверхностного слоя исследуемого вещества. Для бомбардировки поверхности образца используют электроны с энергией ***0***,***1***…***3 кэВ***, способные проникать на глубину ***0***,***5***… ***3 нм***. Ответный сигнал формируют атомы, расположенные в первых двух-трех приповерхностных слоях. Разрешающая способность *Оже-спектроскопа* определяется диаметром первичного электронного пучка и составляет до ***50 нм***. На рис. 5.6 пока-

заны различные *Оже-спектрометры*.



а *б*

Рис. 5.6. *Оже-микрозонд* JAMP-10S (*а*) *и модульная аналитико-технологическая платформа* НАНОФАБ 25 (*б*)

– *масс-спектроскопия вторичных ионов* использует распыление поверхности образца ионным пучком с последующим анализом выбитых из двух-трех поверхностных атомных слоев вторичных ионов. Анализ посредством масс-спектрометра (или его сочетанием с хроматографом) дает информацию о химическом составе образца. На рис. 5.7 продемонстрированы масс-спектрометры, используемые при исследовании наноразмерных объектов.

а *б*

Рис. 5.7. *Хромато-масс-спектрометр* PolarisQ (*а*) *и термоионизационный масс-спектрометр* TRITON TI (*б*)

Масс-спектроскопический метод исследования образцов обладает высокой чувствительностью и определяет все химические элементы. Разрешение по глубине составляет ***1…10 нм***, а диаметр ионного пучка может изменяться в пределах от ***40 нм*** до ***3 мм***.

– *лазерный микрозондовый анализ* использует импульсы лазерного излучения для испарения и ионизации микрообъема материала из выбранной точки поверхности мишени-образца. Длительность импульса излучения в ультрафиолетовом диапазоне светового спектра составляет не более ***30 нс***, а диаметр пятна на поверхности мишени находится в пределах от ***100*** до ***500 нм***. Плотность энергии в пятне достигает величины $10^8 \ldots 10^{11}$ ***Вт/см***^{2}. Столь незначительная плотность энергии в пятне, невысокая начальная энергия (~ ***60 эВ***) вторичных ионов и ее малое рассеяние обеспечивают требуемую чувствительность прибора даже при малых содержаниях химического элемента в материале образца.

Достоинствами *лазерного микрозондового анализа* являются:

– возможность исследования всех видов материалов;

– анализ как положительных, так и отрицательных ионов всех химических элементов;

– идентификация изотопов и органических радикалов.

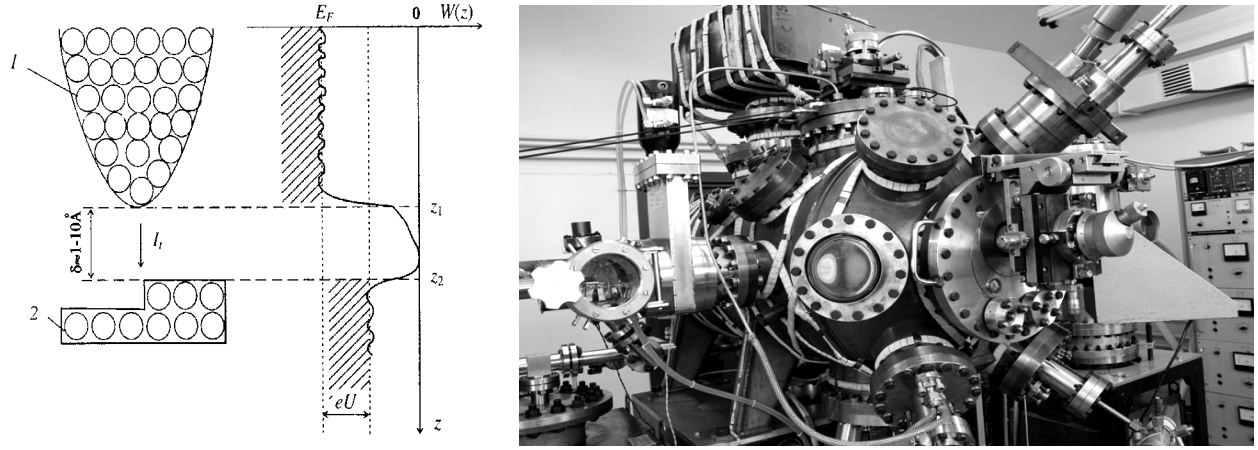
Существенным ограничением метода является достаточно низкая точность определения количественного содержания элементов (для элементов матрицы погрешность составляет ***10 %***, для легирующих элементов (при их малом количестве в матрице) – до ***30 %***).

5.3. Сканирование поверхности

Для сканирования поверхности наноматериала используют зонд – устройство для считывания изменений поверхности образца. Рабочим телом зонда является алмазная игла с радиусом при вершине порядка ***10 нм***. С помощью высокоточного, сканирующего механизма зонд перемещают над поверхностью (или по поверхности) образца в трех пространственных направлениях. При перемещении зонда используют ***2*** способа: грубое, высокоскоростное перемещение с относительно низкой точностью и точное, низкоскоростное перемещение с высокой точностью позиционирования по высоте до ***0,1…1 нм***. Получаемый сигнал от зонда фильтруется, корректируется, обрабатывается с помощью специальных пакетов компьютерных программ и преобразуется в трехмерное изобра-

жение. Стоимость зондовых микроскопов ниже, а геометрические размеры меньше, чем у электронных микроскопов, при этом их возможности вполне сопоставимы. Зачастую для зондовой микроскопии не требуется вакуумирования внутренней области микроскопа, в качестве образцов выступают изоляторы, полупроводники, металлы и биологические объекты. Следует отметить, что поверхность материала исследования подготавливается, например, простым полированием отдельного участка, который не подвергается существенному повреждению при исследовании.

– *сканирующая туннельная микроскопия* (***STM***) в качестве зонда использует электропроводящее острие (рис. 5.8, приняты следующие обозначения: $\delta \cong \boldsymbol{1\ldots10}$ **Å** – ширина зазора; E_F – *уровень Ферми*; W – энергия; e – заряд электрона; z – ось координат по высоте).



а *б*

Рис. 5.8. *Схема действия сканирующего туннельного микроскопа* (*а*): 1 – *зонд*; 2 – *исследуемый образец*; (*б*) – *сканирующий туннельный микроскоп*

Метод называется *туннельным* потому, что происходит квантовый переход электрона с энергией порядка ***1 эВ*** через потенциальный барьер (туннельный эффект), который запрещён законами классической механики. Между зондом и исследуемой поверхностью создают электрическое напряжение $U \cong \boldsymbol{0{,}1\ldots10}$ **В**, в результате чего возникает туннельный ток величиной $I_t \cong \boldsymbol{1\ldots10}$ ***нА***, определяемый свойствами поверхностных атомов и видом конфигураций их размещения. В современных при-

борах (рис. 5.9) величина туннельного тока поддерживается постоянной за счет обратной связи, меняющей (перемещением зонда по оси z величину зазора) расстояние между иглой зонда и поверхностью образца.

а *б*

Рис. 5.9. *Сканирующие электронные микроскопы* JSM-6510 (*а*) *и* SS-550 (*б*)

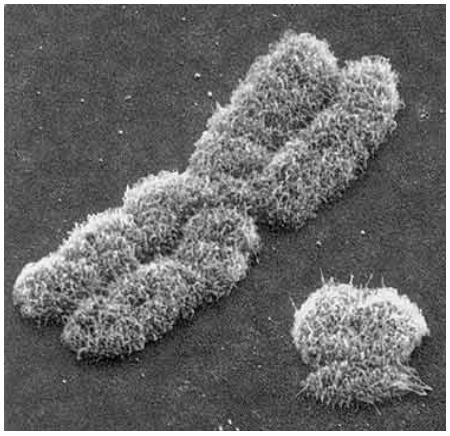


Рис. 5.10. *Портрет хромосомы, полученный на сканирующем электронном микроскопе*

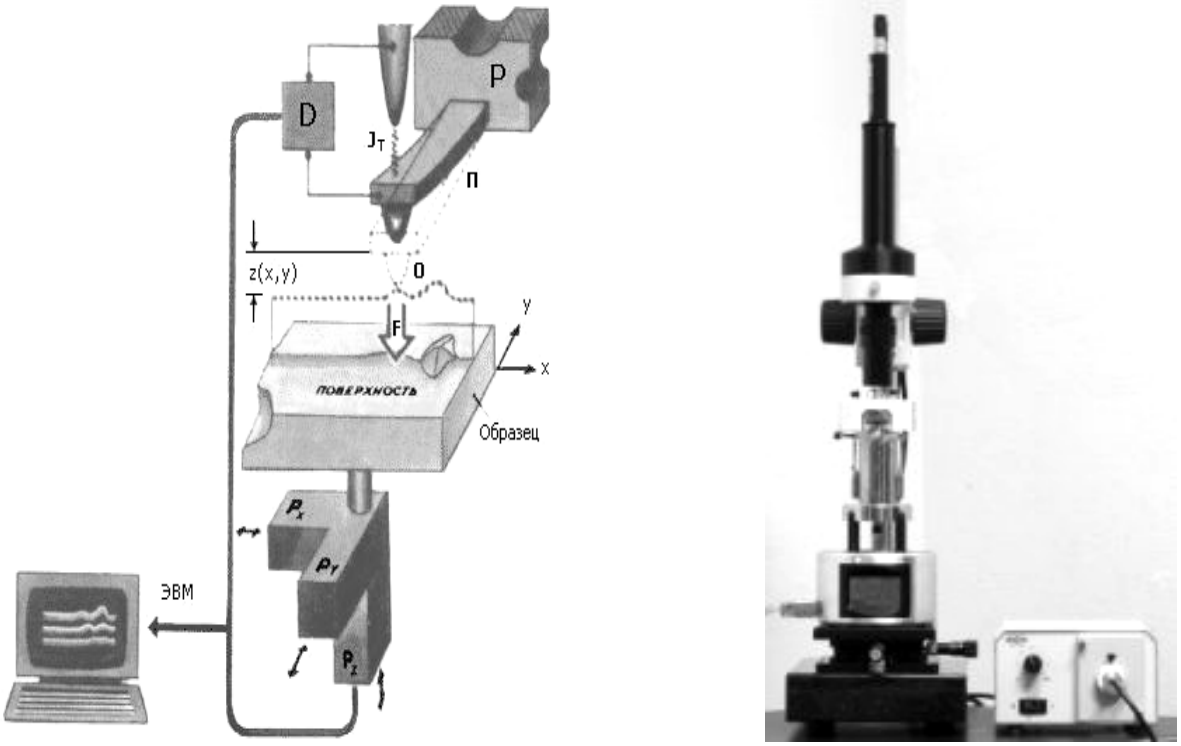
В качестве примера на рис. 5.10 показана фотография хромосомы. Сканирующая туннельная микроскопия может обеспечивать разрешение по плоскости xOy до ***1*** **Å**$=$ $=$***10***$^{-10}$ ***м***, а по высоте z – до ***0,01*** **Å**. Она базируется на анализе вольтамперных характеристик в разных точках поверхности или получении изображений поверхности при разных напряжениях. В первом случае по величине второй производной туннельного тока определяют тип атома, над которым остановилась игла, а во втором случае – параметры зонной структуры для полупроводников и сверхпроводников. Ограничениями метода в диапазоне свыше ***1 нм*** являются:

1) обязательность электропроводности исследуемого образца;

2) необходимость создания высокого или сверхвысокого вакуума;

3) для получения высокого уровня разрешения требуется понижение температуры до ***50***…***100 К***.

– *атомно-силовой микроскоп* изобретен в 1986 г. *Г. Биннигом* и *К. Гербером* (США). Он применяется для снятия профиля поверхности, изменения ее рельефа и для манипулирования микроскопическими объектами на поверхности образца. Принцип действия атомного силового микроскопа (***ACM***, на английском – ***AFM***) базируется на использовании сил атомных связей, действующих между частицами вещества. При *атомно-силовой микроскопии* регистрируют изменения силы взаимодействия кончика зонда с поверхностью (рис. 5.11).



а *б*

Рис. 5.11. *Схема сканирующего атомно-силового микроскопа* (*а*); (б) – *сканирующий атомно-силовой микроскоп* MultiMode® 8

Игла располагается на конце консольной балочки (*кантилевера*, рис. 5.12) с определенной жесткостью, которая способна изгибаться под действием малых *сил Ван дер Ваальса*. Применение специальных кантилеверов позволяет изучать электрические и магнитные свойства поверхности. В отличие от исследований на сканирующем туннельном микроскопе (***СТМ***), *атомно-силовой микроскоп* позволяет изучать как проводящие, так и непроводящие поверхности даже через слой жидкости,

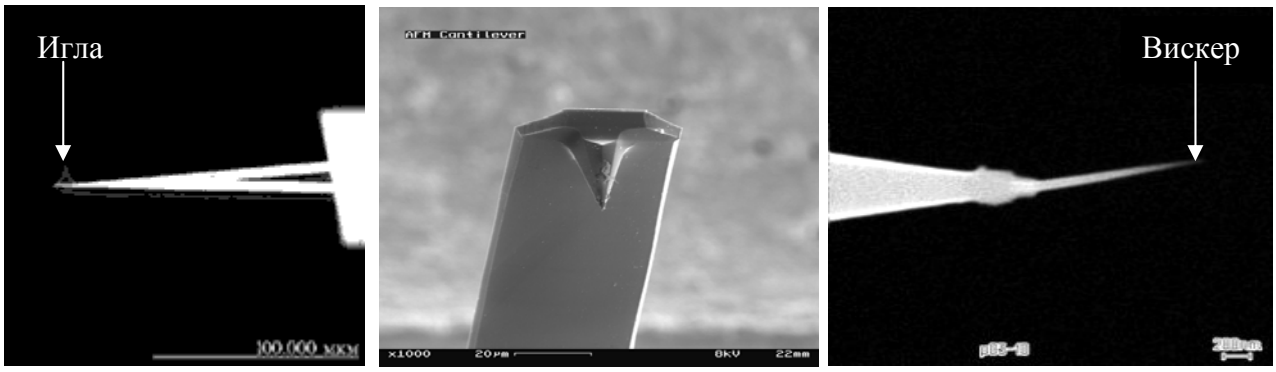
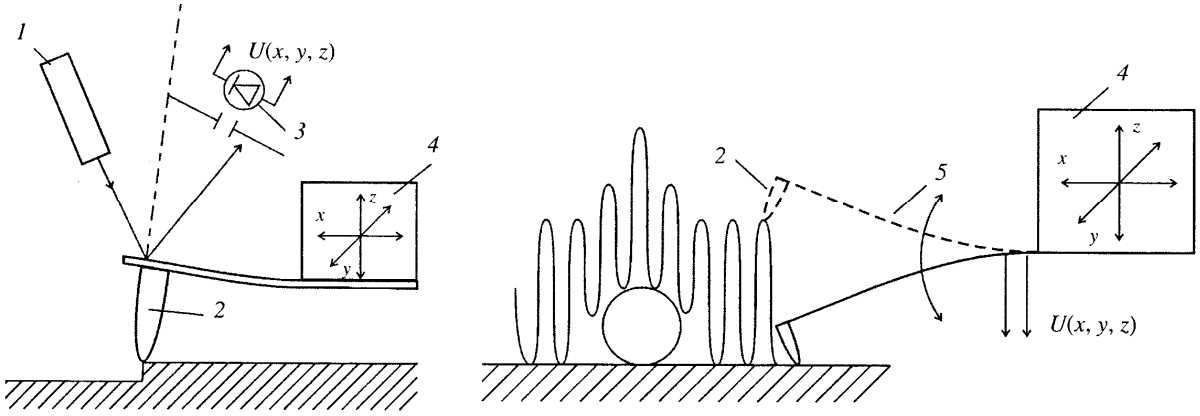


Рис. 5.12. *Электронно-микроскопические снимки кантилеверов*

что позволяет работать даже с органическими молекулами (***ДНК***). Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от размера кантилевера и кривизны его острия. Разрешение достигает атомарного по горизонтали и существенно превышает его по вертикали.

На малых расстояниях между двумя атомами (~ ***1*** **Å**) действуют силы отталкивания, а на больших – силы притяжения. Такие же силы действуют и между любыми сближающимися телами. В сканирующем атомном силовом микроскопе такими телами служат поверхность и скользящее над нею острие. В микроскопах используют алмазную (кремниевую или другую) иглу, которая сканирует поверхность. При изменении силы ***F*** , действующей между поверхностью и остриём иглы, пружинка ***П*** отклоняется, ее отклонение регистрирует датчик ***D***. В качестве датчика в *атомно-силовом микроскопе* используют прецизионные измерители перемещений (пьезорезистивный эффект, который возникает в материале кантилевера при изгибе), например, оптические, емкостные или туннельные датчики. Другой способ заключается в фиксировании деформации кантилевера по отклонению лазерного луча, который падает на его тыльную поверхность.

Различают *контактную* и *квазиконтактную* моды метода атомно-силовой микроскопии (рис. 5.13). Для случая *контактной моды* кончик иглы (алмазной, фуллеритовой или кремниевой с упрочняющим покрытием) в рабочем режиме непрерывно контактирует с исследуемой поверхностью. Ограниченность процесса измерения проявляется в возможности повреждения как образца, так и иглы кантилевера.

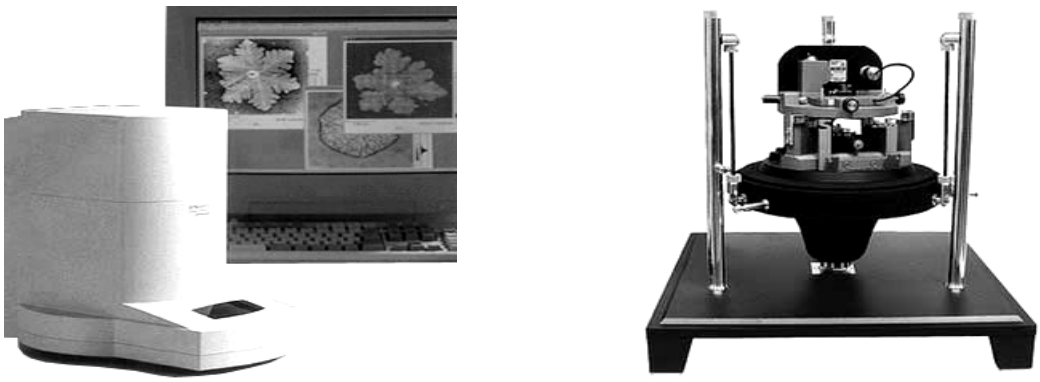


а *б*

Рис. 5.13. *Контактная* (*а*) *и квазиконтактная* (*б*) *моды атомно-силовой микроскопии*: 1 – *лазер*; 2 – *игла*; 3 – *система измерения прогиба или колебаний кантилевера*; 4 – *система регистрации усилий*, *действующих на иглу*

При "*квазиконтактном*" *или* "*неконтактном*" режиме работы кантилевера проводится измерение параметров собственных колебаний иглы (резонансные частоты, затухания колебаний, сдвиг фаз между воздействующей силой и смещением). Игла кантилевера находится в этом случае на расстоянии ***10***…***500*** **Å** от поверхности образца и взаимодействует с ней посредством дальнодействующих *сил Ван дер Ваальса*.

В ряде современных микроскопов (рис. 5.14) существуют дополнительные возможности:



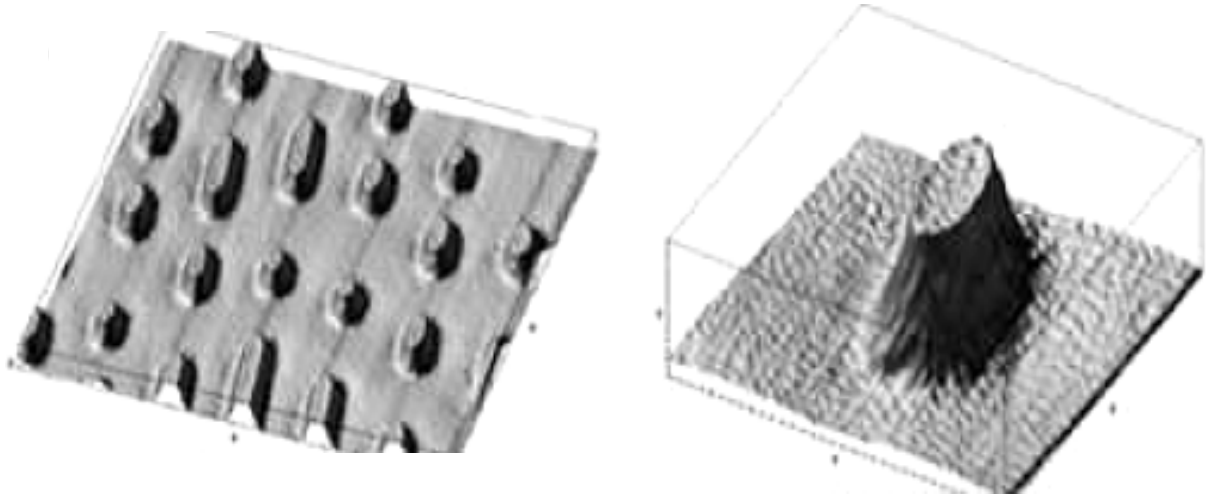
а *б*

Рис. 5.14. *Сканирующие зондовые атомно-силовые микроскопы* SPM-9600 (а) *и* Solver P47-PRO (б)

– измерение усилий трения иглы;
– снятие карт упругости изучаемых участков образца;

– определение электрического импеданса;
– проведение методом царапанья испытаний нанотвердости;
– измерение емкости поверхности и проводимости приповерхностного слоя образца;
– определение концентрации примесей методом изменяющейся емкости.

Слабым местом *атомно-силовой микроскопии* является стойкость материала иглы, но для большинства исследуемых образцов твердости алмазной или фуллеритовой иглы вполне хватает. На рис. 5.15 показаны снимки, которые были получены с помощью атомно-силового микроскопа, поверхности никелевой матрицы для производства цифровых видеодисков.



а *б*

Рис. 5.15. *Снимки поверхности никелевой матрицы* (*а*) *и отдельного выступа* (*б*)

– *магнитосиловая зондовая микроскопия* (***MFM***) является разновидностью *атомно-силовой микроскопии*, в которой игла кантилевера выполняется из магнитного материала или имеет ферромагнитное покрытие. Для данного метода исследования кантилевер чувствителен к магнитной структуре образца. Разрешение метода в настоящее время составляет величину порядка ***10…50 нм***. *Магнитосиловая зондовая микроскопия* является наиболее пригодной для исследований тонких пленок ферромагнетиков, имеющих перспективу использования в электронике. На рис. 5.16 продемонстрирован *магнитосиловой зондовый микроскоп*, ко-

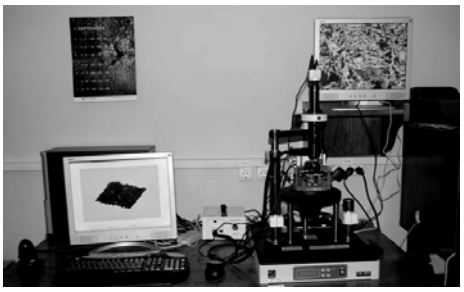


Рис. 5.16. *Сканирующий зондовый микроскоп* SOLVER MFM

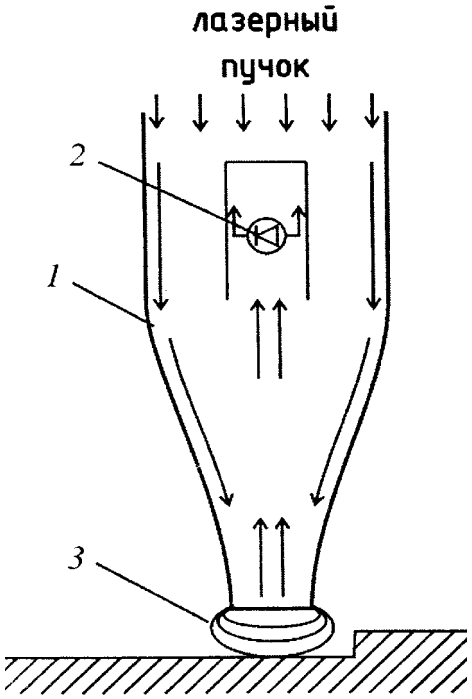


Рис. 5.17. *Схема сканирующего микроскопа ближней оптической зоны*: 1 – *волновод*; 2 – *фотоприемник*, 3 – *световое поле открытого конца волновода*

торый снабжен двумя сканерами, позволяющими исследовать поверхность объемных объектов с максимальными геометрическими размерами ***50×150×8 мкм***.

– *сканирующая микроскопия ближней оптической зоны* (*ближнепольная оптическая микроскопия*, сокращенно ***SNOM***, см. также ***пункт 5.4***, ***Глава 5***, ***Том 3***) в качестве зонда использует волновод для фотонов (стекловолокно), который сужается на конце, обращенном к поверхности исследуемого образца (рис. 5.17). Минимальный диаметр кончика волокна выбирают меньше длины волны светового излучения. Волна света не выходит из волновода на большое расстояние, а концентрируется вблизи конца зонда. На другом конце волновода располагают лазер и чувствительный приемник фотонов, отразившихся от свободного торца волновода. Для построения ***3D***-мерного изображения поверхности используют амплитуду и фазу сигнала отраженной световой волны. В ряде приборов последнего поколения, разработанных с использованием нанотехнологий, фотоприемник и лазер располагают на конце зонда микроскопа, что объединяет возможности обоих методов. Максимальное разрешение *ближнепольной оптической микроскопии* достигает величины порядка ***10 нм***.

Цветные лазерные ***2D***-/***3D***-микроскопы сочетают в себе свойства обычного оптического и растрового (сканирующего) электронного микроскопов с функциями прибора по измерению шероховатости поверхности. Они имеют увеличение до ***18000***х и максимальное разрешение ***1***

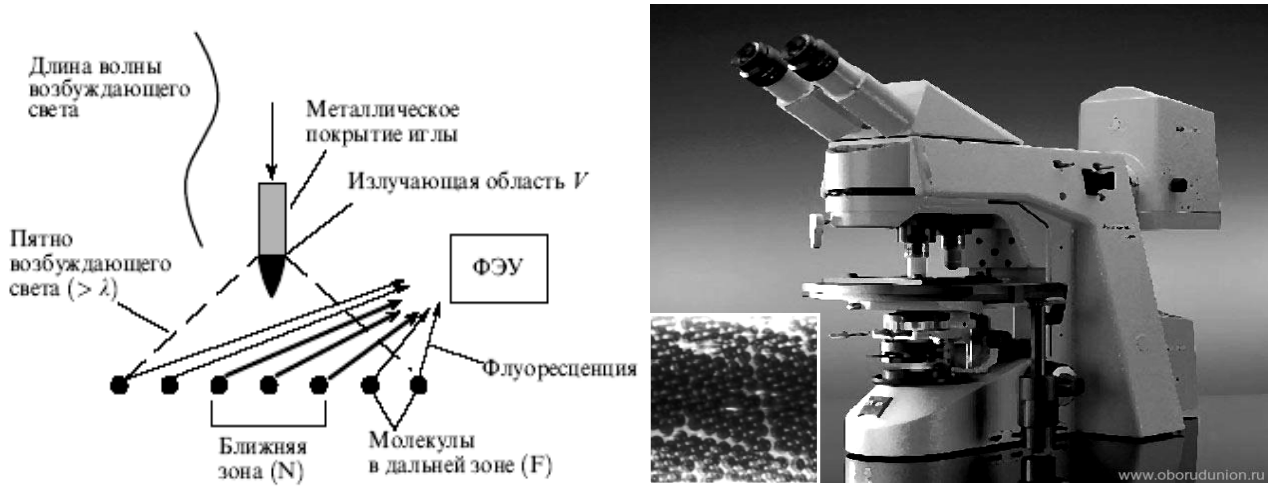
нм. Это обеспечивает анализ структуры металлов, дефектов материалов (пор, микрораковин, пузырьков газа, трещин, ликвации), измерение наночастиц и визуализацию строения полупроводников.

5.4. Микроскоп ближнего поля

Для исследования процессов, протекающих на микро- и мезоструктурных масштабных уровнях деформации, применяют различные приборы. Они сочетают высокое разрешение со сканированием протяженных поверхностей деформируемого твердого тела. К этим приборам относятся атомно-силовая и сканирующая туннельная микроскопия, лазерные профилометры, электронная спекл-интерферометрия и другие. Однако для понимания механизмов зарождения дислокаций требуется фиксация распределения частиц и его изменений на наноуровне. Одним из таких приборов является *микроскоп ближнего поля*.

Основным элементом микроскопа ближнего поля является игла, выполненная из оптически прозрачного диэлектрического материала. Зондовые микроскопы используют световые или электронные волны для идентификации объектов исследования. Разрешение микроскопа зависит от длины используемой волны λ, которая позволяет зафиксировать два объекта, расположенных на расстоянии $l > \lambda$. Отличительная особенность микроскопа ближнего поля состоит в том, что он позволяет различать объекты, расстояние между которыми в десятки раз меньше используемой световой волны. Высокая разрешающая способность микроскопа ближнего поля определяется его устройством (рис. 5.18). Лазерное излучение направляется по оптоволокну в кварцевую иглу с металлизированным покрытием, конец которой не покрыт металлом, и имеет диаметр меньше, чем используемая длина волны. На конце иглы наводится поляризация, которая колеблется с частотой рабочей волны и является источником переменного электромагнитного поля вне иглы. Это поле представляет собой сложную суперпозицию полей электрических и магнитных мультиполей с преобладанием поля электрических диполей.

Электрические диполи создают поле, которое с расстоянием r спа-



а *б*

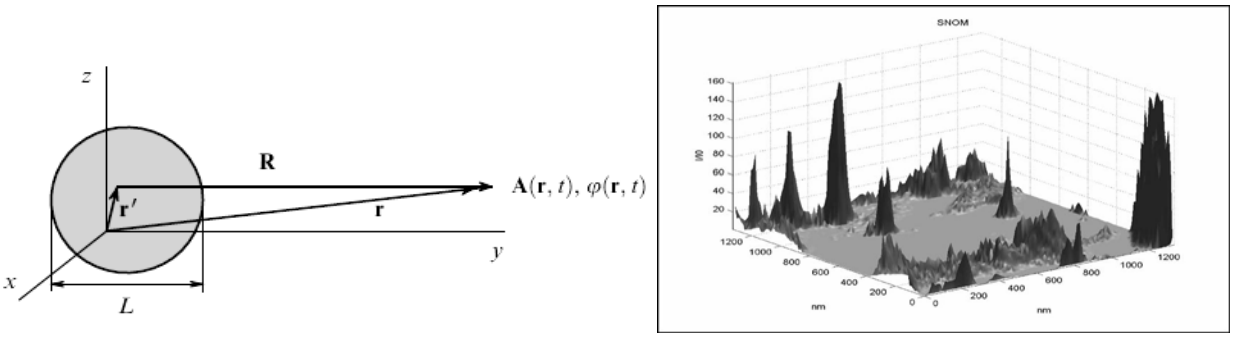
Рис. 5.18. *Принципиальная схема действия микроскопа ближнего поля* (*а*) *и его техническая реализация* Olympus LEXT (*б*; *вставка – снимок поверхности*)

дает по закону r^{-3}, поэтому молекулы, расположенные в ближней зоне (рис. 5.18), возбуждаются электрическим полем значительно сильнее тех, которые находятся в дальней зоне. Отметим, что размер ближней зоны гораздо меньше длины световой волны, прошедшей через кончик зонда. Возникающая флуоресценция возбужденных молекул регистрируется фотоэлектрическим умножителем (***ФЭУ***). Наибольший вклад в детектируемую флуоресценцию дают наиболее сильно возбужденные молекулы, расположенные в ближней зоне, флуоресценция других молекул находится ниже шумового уровня ***ФЭУ***. Следовательно, перемещение кантилевера позволяет просканировать поверхность материала с разрешением, превышающим длину используемого света.

Для расчета электромагнитного поля в ближней и дальней зонах воспользуемся теорией запаздывающих потенциалов в вакууме, порождаемых зарядами и токами с плотностями $\rho(\boldsymbol{r}, t)$ и $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t)$, соответственно, в точке $\boldsymbol{r}$ и в момент времени t (рис. 5.19). В *калибровке Лоренца* выражения для скалярного $\varphi(\boldsymbol{r}, t)$ и векторного $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)$ потенциалов имеют вид:

$$\varphi(\boldsymbol{r}, t) = \int_V \frac{\rho(\boldsymbol{r}', t - R/c)}{R} dV', \tag{5.4}$$

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{c}\int_V \frac{\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}', t - R/c)}{R} dV', \tag{5.5}$$



а *б*

Рис. 5.19. *Излучающая область размера L, создание ее потенциалов электромагнитного поля в точке* r (*а*) *и распределение электромагнитных полей* (*б*)

где $R=\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'\right|=\sqrt{r^2+r'^2-2(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}')}$. Напряженности электрического $\boldsymbol{E}$ и магнитного $\boldsymbol{H}$ полей определяются формулами:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=-\nabla\varphi-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}, \tag{5.6}$$

$$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)=rot\,\boldsymbol{A}. \tag{5.7}$$

Выражения для потенциалов (5.4) и (5.5) получим в виде степенных рядов по двум малым параметрам $\frac{L}{r}<<1$ и $\frac{2\pi L}{\lambda}<<1$, разложив в аналогичные ряды плотности $\rho(\boldsymbol{r},t)$ и $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$. Ограничиваясь линейными членами рядов, получим:

$$\varphi(\boldsymbol{r},t)\approx\varphi_m(r,\tau)+\varphi_d(r,\tau)+\varphi_{rad}(r,\tau), \tag{5.8}$$

где $\tau=t-\frac{r}{c}$, кулоновский потенциал полного заряда $e(\tau)=0$ излучающей области

$$\varphi_m(\boldsymbol{r},\tau)=\frac{1}{r}\int_V\rho(\boldsymbol{r}',\tau)dV'=\frac{e(\tau)}{r}=0; \tag{5.9}$$

потенциал полного электрического диполя $\boldsymbol{d}(\tau)\neq 0$

$$\varphi_d(\boldsymbol{r},\tau)=\frac{1}{r^2}\int_V(\boldsymbol{r}'\cdot\boldsymbol{n})\rho(\boldsymbol{r}',\tau)dV'=\frac{(\boldsymbol{d}(\tau)\cdot\boldsymbol{n})}{r^2}, \tag{5.10}$$

$\boldsymbol{n}=\frac{\boldsymbol{r}}{r}$ – единичный вектор в направлении радиус-вектора $\boldsymbol{r}$; потенциал излучения

$$\varphi_{rad}(\boldsymbol{r},\tau)=\frac{1}{r}\int_V\frac{(\boldsymbol{r}'\cdot\boldsymbol{n})}{c}\frac{\partial\rho(\boldsymbol{r}',\tau)}{\partial t}dV'=\frac{(\dot{\boldsymbol{d}}(\tau)\cdot\boldsymbol{n})}{c\,r}. \tag{5.11}$$

Для векторного потенциала первый неисчезающий член ряда равен

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\, t)=\frac{1}{c}\int_V \frac{\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}',t-R/c)}{R}\,dV' \approx \frac{1}{c\,r}\int_V \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}',\,\tau)dV' = \frac{\dot{\boldsymbol{d}}(\tau)}{c\,r} = \boldsymbol{A}_{rad}(\boldsymbol{r},\,\tau). \quad (5.12)$$

Скалярный и векторный потенциалы излучения в этом случае связаны соотношением

$$\varphi_{rad}(\boldsymbol{r},\, t)=(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{A}_{rad}(\boldsymbol{r},\,\tau)). \quad (5.13)$$

Подставив равенства (5.8) и (5.13) в формулы (5.6) и (5.7), найдем выражения для электрического и магнитного полей:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\, t)=\frac{[[\ddot{\boldsymbol{d}}\times\boldsymbol{n}]\times\boldsymbol{n}]}{c^2 r}+\frac{3\boldsymbol{n}(\dot{\boldsymbol{d}}\cdot\boldsymbol{n})-\dot{\boldsymbol{d}}}{c\,r^2}+\frac{3\boldsymbol{n}(\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{n})-\boldsymbol{d}}{r^3}, \quad (5.14)$$

$$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},\, t)=\frac{[\ddot{\boldsymbol{d}}\times\boldsymbol{n}]}{c^2 r}+\frac{[\dot{\boldsymbol{d}}\times\boldsymbol{n}]}{c\,r^2}. \quad (5.15)$$

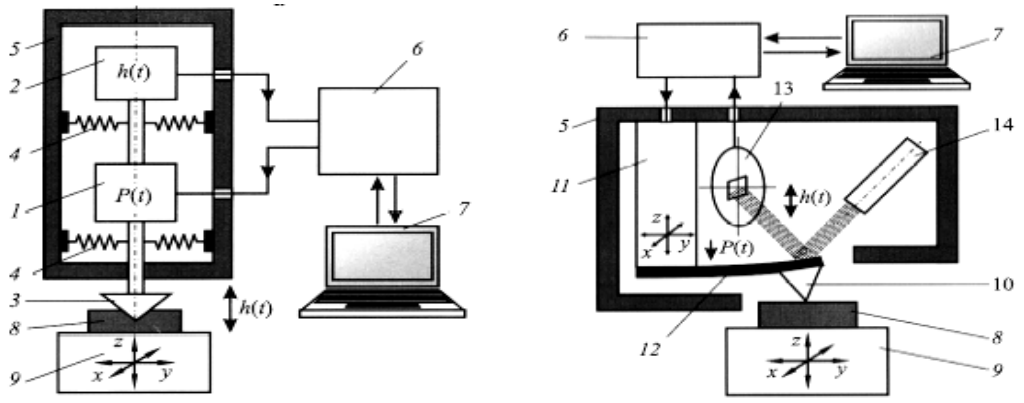
Первые слагаемые в формулах (5.14) и (5.15) убывают с увеличением расстояния от излучающей области по закону r^{-1}, поэтому их называют дальним полем. Остальные слагаемые в (5.14) и (5.15), которые убывают с расстоянием быстрее, чем r^{-1}, называют *ближним полем*. Наличие *ближнего поля* лежит в основе высокого разрешения микроскопа. В статистическом случае, когда $\dot{\boldsymbol{d}}=0$, работа микроскопа обеспечивается быстро убывающим по закону r^{-3} переменным электрическим полем диполей. Таким образом, применение микроскопа *ближнего поля*, а также туннельно-зондовых микроскопов для исследования наноуровня позволит наблюдать новые структурные и масштабные особенности макроэффектов. Кроме того, туннельно-зондовые нанотехнологии позволят формировать поверхностные рельефы контактным и бесконтактным способами, что должно существенно изменить механические и другие характеристики современных материалов.

5.5. Другие методы исследования нанообъектов

Модифицирование поверхностных слоев образца легирующими элементами приводит к изменению служебных характеристик материала. Внедрение нанотехнологических методов обработки поверхности

требует измерения физико-химических, механических и трибологических свойств нанообъектов, которые значительно отличаются от аналогичных параметров традиционных материалов. Рассмотрим некоторые физические методы измерения различных величин:

1. При *механических испытаниях* по измерению твердости и модуля упругости поверхностных слоев применяют метод *непрерывного индентирования* при малых нагрузках. Несмотря на малые нагрузки, индентор проникает в поверхностный слой от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Данный метод позволяет исследовать микромеханические характеристики и структурную чувствительность механических свойств тонких пленок и покрытий. На рис. 5.20 *а* показана схема *наноиндентора Берковича*, совмещенного с атомно-силовым микроскопом (рис. 5.20 *б*).



а *б*

Рис. 5.20. *Схема индентора Берковича* (*а*) *и атомно-силового микроскопа* (*б*): 1 – *силовая ячейка*; 2 – *датчик регистрации перемещений штока*; 3 – *индентор*; 4 – *пружины подвески штока*; 5 – *корпус прибора*; 6 – *блок контроллера*; 7 – *компьютер*; 8 – *образец*; 9 – *предметный столик*; 10 – *зонд*; ***11*** *– пьезоэлектрический актуатор*; 12 – *кантилевер*; 13 – *регистратор перемещений зонда*; 14 – *лазер*

Применение компьютерной программы, которая задает величину нагрузки, скорость перемещения штока, длительность измерения и скорость разгрузки, позволяет определять механические свойства материалов в автоматическом режиме. Разрешение измерительного комплекса составляет порядка ***0,01 нм***. Соединение методов атомно-силовой ми-

кроскопии и индентирования позволяет проводить ***2D***-мерные исследования поверхности и ***3D***-мерные измерения механических свойств на заданной глубине.

Основной сложностью при измерении твердости методом наноиндентирования является обработка полученной диаграммы внедрения наноиндентора. Прибор не измеряет глубину проникновения $h_{\max}$, которая определяется суммой глубины контакта h_c и глубины упругого прогиба поверхности образца на краю контакта h_S. Основная сложность измерения нанотвердости и модуля упругости связана с определением упругого прогиба h_S при максимальной нагрузке $P_{\max}$ (рис. 5.21). Упругий прогиб не измеряется, а вычисляется по *методике Оливера-Фарра*:

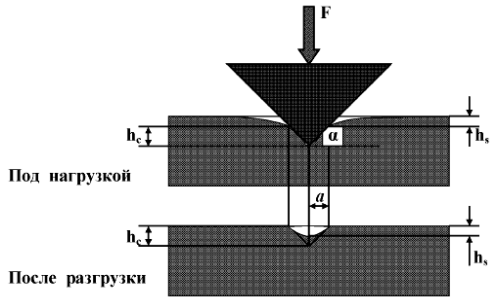


Рис. 5.21. *Воздействие индентора на поверхность образца*

$$h_S = \varepsilon \frac{P_{\max}}{C}, \qquad (5.16)$$

где коэффициент пропорциональности $\varepsilon = 1$ для плоского конца зонда (для сферы и параболоида вращения $\varepsilon = 0{,}75$; конуса – $\varepsilon = 0{,}72$). Величину жесткости $C = \frac{dP}{dh}$ определяют по нагрузочной кривой индентора (рис. 5.22). Зная глубину контакта h_c (при расчете этой величины по *методике Оливера-Фарра* принимают $\varepsilon = 0{,}75$), находят площадь отпечатка A, которая для абсолютно острого *индентора Берковича* равна

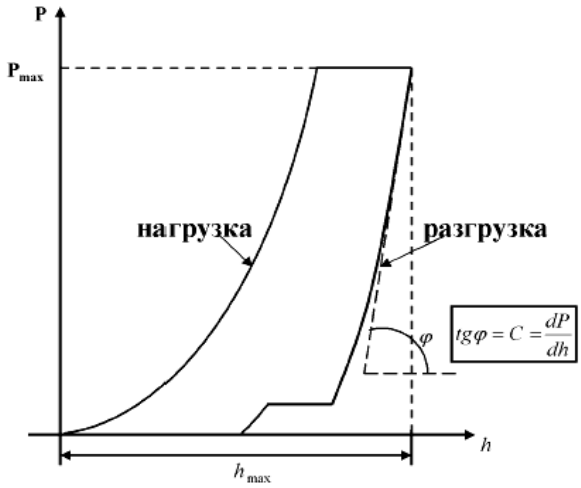


Рис. 5.22. *Кривая нагрузки-разгрузки при индентировании*

$$A = 24{,}56\, h_S^2 . \qquad (5.17)$$

Твердость материала вычисляют по формуле

$$H = \frac{P_{\max}}{A}. \qquad (5.18)$$

Кривая нагрузки-разгрузки (рис. 5.22) позволяет:

– определить сопротивление упругопластическому локальному деформированию в локальном наноконтакте;

– вычислить твердость при упругопластическом контакте;

– измерить поглощенную в контактном взаимодействии энергию;

– установить упругопластические характеристики материалов, которые не поддаются деформированию (керамика, металлические и минеральные стекла, карбиды, нитриды металлов и т.п.);

– определить подвижность дислокаций и их скоплений в кристаллах;

– вычислить коэффициент вязкости разрушения по размерам трещин вокруг отпечатка и величине силы вдавливания;

– смоделировать процессы изнашивания и усталости в приповерхностных слоях;

– оценить пористость материала;

– исследовать структуру многофазных материалов;

– изучить фазовые переходы, индуцированные высоким давлением под индентором;

– определить модули упругости, скорость звука и анизотропию механических свойств;

– определить толщину, степень адгезии и механические характеристики тонких слоев и покрытий;

– исследовать зависимые от времени параметры материала и коэффициенты скоростной чувствительности механических свойств как на стадии нагружения, так и на стадии вязкоупругого восстановления отпечатка после разгрузки;

– оценить величину и распределение внутренних напряжений.

2. *Электрические* методы измерения применяют при исследовании металлов (электропроводность и другие характеристики) и полупроводников (с целью получения информации о поверхностных локальных уровнях, которые расположены вблизи *уровня Ферми* твердого тела). Они ос-

нованы на фиксации процесса переноса электронов между твердым телом и его поверхностью, а также на измерении потенциала границы раздела двух фаз (потенциала двойного электрического слоя). Возникновение потенциала двойного электрического слоя связано с захватом электронов поверхностными ловушками. В этой связи измерение его величины и скорости изменения дает ценную информацию о процессах переноса электронов в приповерхностных слоях. Для измерения работы выхода электрона применяют *метод Кельвина* (рис. 5.23). В *методе Кельвина* вибрирующий электрод с известной работой выхода электронов (например, электрод из оксида цинка) помещается вблизи поверхности исследуемого материала для образования плоского конденсатора. Разность работ выхода электронов определяется разностью поверхностных потенциалов пластин конденсатора U_a:

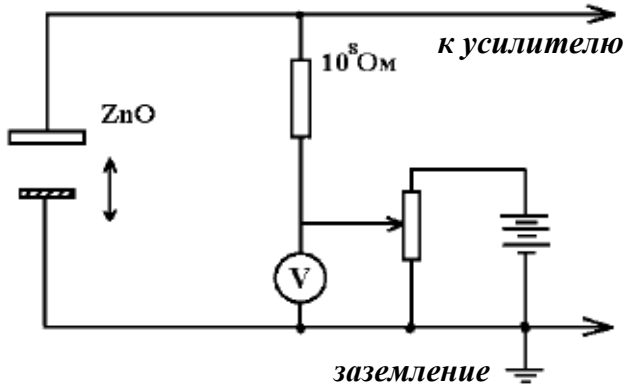


Рис. 5.23. *Схема метода Кельвина по измерению работы выхода электрона*

$$U_a = \frac{q}{C}, \tag{5.19}$$

где q – заряд поверхностей, C – емкость конденсатора.

Вибрация эталонной пластины приводит к периодическим колебаниям емкости. Производная по времени от переменного заряда дает величину тока I:

$$I = \frac{dq}{dt} = U_a \frac{dC}{dt}. \tag{5.20}$$

Сигнал вибрирующей пластины поступает на усилитель по компенсационной схеме: напряжение изменяется до тех пор, пока измеряемый ток I не станет равным нулю. Значение напряжения, при котором ток I обращается в нуль, равно по абсолютной величине и противоположно по знаку контактной разности потенциалов. Таким образом, измерение работы выхода является прямым определением потенциала двойного элек-

трического слоя. Ограничением *метода Кельвина* является его высокая чувствительность к загрязнению поверхностей пластин плоского конденсатора.

3. В экспериментах по *электроотражению* от образца излучений (*оптические* методы), приводящих к переходу валентных электронов в зону проводимости, исследуют электрическое поле, зависящее от степени отражения. Слабое электрическое поле прикладывается вдоль нормали к поверхности образца, которое в сумме с электрическим полем пространственного заряда определяет общее суперпозиционное поле бомбардируемой мишени. Отражение квантов излучения зависит от величины приложенного потенциала, а фаза квантов – от знака потенциала. Переменная составляющая отраженных квантов обращается в нуль при $U_a = 0$.

Если поверхность полупроводника облучается светом из области собственного поглощения, то происходит рождение электрон-позитронных пар. Перемещение электронов и позитронов под действием электрического поля в области пространственного заряда порождает *фото-э.д.с.*, которая определяет знак величины U_a.

Метод *эллипсометрии* основан на изучении свойств поверхности, влияющих на отражение квантов света. При зеркальном отражении светового луча от поверхности его взаимодействие с границей образца характеризуется амплитудным коэффициентом отражения r и фазовым сдвигом δ. Величины этих параметров зависят от угла падения светового пучка. Свет любой поляризации можно представить в виде суммы двух слагаемых, т.е.

$$r = r_p + r_s \text{ и } \delta = \delta_p + \delta_s, \qquad (5.21)$$

где r_p, δ_p – значения амплитудного коэффициента и фазового сдвига в плоскости падения, т.е. поляризация параллельна плоскости, в которой лежат падающий и отраженный лучи; r_s, δ_s – значения указанных характеристик в плоскости, перпендикулярной к плоскости падения. При известных оптических параметрах исследуемого образца вычисляются величины, входящие в равенства (5.21). При падении на поверхность ми-

шени плоскополяризованного светового луча его отраженная составляющая оказывается эллиптически поляризованной. В эксперименте измеряют ***2*** эллипсометрические величины: разность между фазовыми сдвигами

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \tag{5.22}$$

и отношение амплитудных коэффициентов

$$tg\,\Psi = \frac{r_p}{r_s}. \tag{5.23}$$

Измеряя сдвиг фаз, который надо создать между p- и s-компонентами для того, чтобы отраженный свет был плоскополяризованным, находят значения величин (5.22) и (5.23). Знание этих величин позволяет вычислить оптические параметры поверхностной пленки или слоя адсорбированных на поверхности атомов другого вещества. Достоинствами эллипсометрии являются:

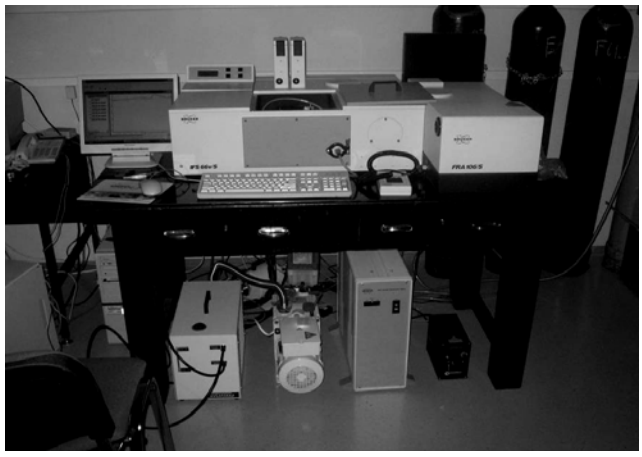
– неразрушающий характер исследований;

– высокая чувствительность;

– исследования могут проводиться в широком диапазоне температур, высоких давлений, в условиях агрессивной среды и при модификации поверхности.

На рис. 5.24 показаны приборы, которые используют оптические методы при исследовании поверхности материала.

а



б

Рис. 5.24. *Нуль-эллипсометр* ЛЭФ-3М (*а*) *и инфракрасный спектрометр* Bruker IFS 66v/S (*б*)

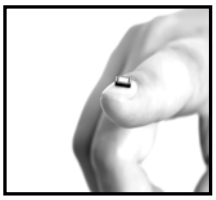
Инфракрасная спектроскопия применяется для исследования газов, прозрачных для инфракрасного излучения жидкостей и кристаллов. Инфракрасное излучение используется для зондирования поверхности при внесении несущественного возмущения в измеряемые величины. Оно вызывает лишь колебания молекул с малыми энергиями. Метод отражательно-абсорбционной спектроскопии применяется для изучения моноатомных слоев и многослойных абсорбционных пленок. Неразрушающий характер и высокая чувствительность инфракрасной спектроскопии делает ее одним из перспективных методов исследования наноматериалов.

Контрольные вопросы

1. Для чего применяют *электронные микроскопы*?
2. На каких *физических принципах* основана работа электронных микроскопов?
3. Как с помощью *рентгеноструктурного анализа* определить *размер зерен*?
4. Какие методы *спектроскопии* используют в нанофизике?
5. Как устроен *просвечивающий электронный микроскоп*?
6. Какие *методы* применяют для исследования гетерофазных сплавов?
7. Когда используют *растровый электронный микроскоп*?
8. Что такое *электронная Оже-спектроскопия*?
9. Что исследуют с помощью метода *масс-спектроскопии*?
10. Какие достоинства имеет *лазерный микрозондовый анализ*?
11. Для чего предназначена *сканирующая туннельная микроскопия*?
12. В чем состоит принцип работы *атомно-силового микроскопа*?
13. Как *устроен кантилевер*?
14. Чем различаются *контактная* и *квазиконтактная моды*?
15. Как работает *ближнепольная оптическая микроскопия*?
16. Для чего предназначен *наноиндентор Берковича*?
17. Какие *характеристики* измеряют с применением *эллипсометрии*?

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ

Д
Ф
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ



Глава 6.
Наноскопические устройства, механизмы и машины

Использование ионной обработки и субмикронной литографии позволяет изготавливать крошечные металлические структуры произвольной сложности на микро- и наноуровне (рис. 6.1). На макроуровне изготовление различных механизмов и деталей машин осуществляется, в частности, путем применения контролируемой деформации материала (резка, изгиб, штамповка и другие). Однако известные способы изменения формы материала непригодны при переходе на наномасштабный уровень.

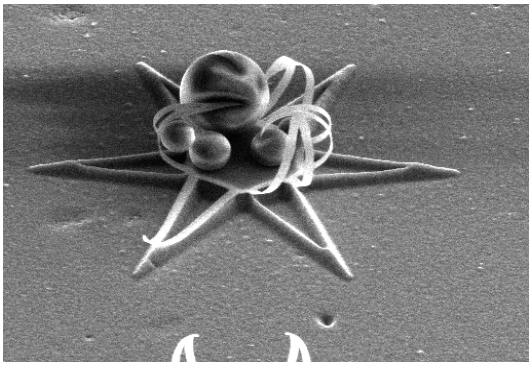


Рис. 6.1. *Наномасштабные структуры из металла*

Нанотехнологии позволили получить эластичные наноструктуры, которые обладают высокой прочностью и сохраняют свои свойства при повышенных температуры, а также в сильных электрических и магнитных полях. Для целенаправленной деформации наноструктуры применяют ионный луч, который производит локальный изгиб наноматериала. Созданные наномеханизмы могут захватить и манипулировать частицами, размеры которых составляют несколько микрометров. Даже такие ограниченные способности микроустройств становятся востребованными в повседневной жизни из-за процессов микро- и наноминиатюризации бытовых машин («умная пыль», «электронный нос» и т.п.).

Российскими учеными были разработаны уникальные микро- и наномеханические инструменты (нанопинцет, нанозахват, наноплоскогубцы и другие) на основе функциональных материалов с эффектом памяти формы. Они дают возможность манипулирования нанообъектами, что может быть использовано во многих областях промышленности и науки. Закрепленные на конце микроманипулятора наноинструменты можно сравнить с «нанопальцами», позволяющими совершать сверх-

точные операции на наноуровне. В микроскопах для перемещения нанообъекта используют манипуляторы, которые вначале присоедяют к нему, а после завершения требуемых операций – отсоединяют. Эти операции занимают от ***20*** минут до ***2*** часов, что ограничивает скорость проведения исследований и изменений нанообъекта. Новые наноинструменты обеспечивают отсутствие потерь времени на подготовительные действия, позволяют перемещать нанообъекты с размерами из интервала ***30…300 нм*** в пространстве, отделять частицы от подложки, поворачивать, изгибать и интегрировать нанообъект в ансамбль. Таким образом, набор новых наноинструментов преобразует используемый микроскоп в нанотехнологическую установку для сборки наноустройств и наномеханизмов.

Американские ученые создали устройство, которое объединяет в себе функции антенны и выпрямительного диода (*ректенна* − от англ. *rectifying antenna* − выпрямляющая антенна) для преобразования света непосредственно в постоянный ток. Оптические ректенны построены на многослойных углеродных нанотрубках с крошечными выпрямителями, интегрированными в трубки. Они также могут использоваться, например, в качестве источников электроэнергии, преобразующих тепло или свет в электричество.

Приведенные сообщения о научных достижениях в разработке и использовании наноустройств и наномеханизмов составляют мизерную часть тех исследований, которые проводятся по важнейшим направлениям:

− *молекулярный дизайн* состоит в перекраивании молекул и синтезе новых объединений атомов в сильно неоднородных электрических и магнитных полях;

− в *материаловедении* поставлена задача получения «бездефектных» высокопрочных материалов и сплавов с высокой проводимостью;

− в *приборостроении* создаются многоострийные системы для молекулярного дизайна, миниатюрные сверхчувствительные сенсоры, нанороботы и т.д.;

− в *электронике* конструируют наноэлементы для ЭВМ следующего

поколения, нанопровода, нанотранзисторы, нановыпрямители, акустические системы и другие устройства;

− в *оптике* проектируют нанолазеры и прорабатывают возможность их включения в многоострийные системы;

− в *химии* проводят эксперименты с наноструктурами для реакций селективного катализа;

− в *медицине* назрела необходимость в наноинструментарии для уничтожения вирусов, точечной «настройки» органов, высокоточной доставки лекарства в определенное место биоорганизма;

− в *трибологии* (науке о трении) определяют связь наноструктурой материалов и силой сопротивления для создания новых пар трения.

− в *ядерной физике* предпринимают попытки создания реакторов для управляемых и нестатистических ядерных реакций, а также наноускорителей элементарных частиц.

Одной из ключевых технологий (вплоть до 2012 г.) является технология микроэлектромеханических систем − ***MEMS*** (***M***icro-***E***lectro ***M***echanical ***S***ystems). ***MEMS*** − это микроустройства различных конструкций и назначения. Для их производства используют модифицированные технологические приемы микроэлектроники: на общем кремниевом основании устанавливают механические элементы, датчики и электронику в виде единого изделия. В основе производства лежит развитая технология производства полупроводниковых интегральных микросхем. ***MEMS*** используют в: пассивных фильтрах высокой частоты, терминалах беспроводной или сотовой связи, системах подвижных зеркал для мультимедийных проекторов и микрофонах. ***MEMS***-устройства: миниатюрные детали (пневмоклапаны, пружины для подвески головки винчестера, струйные сопла принтера), микроинструменты (скальпели и пинцеты для работы с объектами микронных размеров), микромашины (моторы, насосы, турбины величиной с горошину), микророботы, микродатчики и исполнительные устройства, аналитические микролаборатории (на одном кристалле) применяются практически повсюду. Одним из таких устройств является микроактюатор (рис. 6.2), механизм который преобразует энергию в управляемое движение. Микроактюаторы

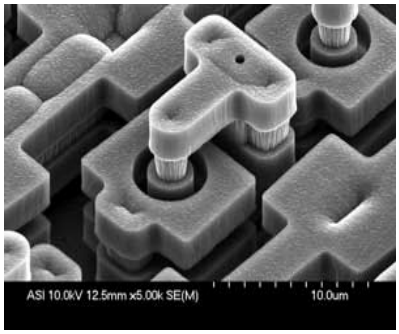
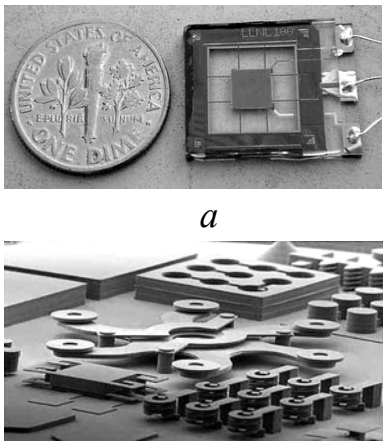


Рис. 6.2. *Микроактюатор*

используются в: робототехнике, управляющих устройствах, космической области, дозиметрии, биомедицине, автомобилестроении, технологиях развлечения, измерительных приборах и домашнем хозяйстве. Они применяются в виде микродвигателей, которые управляют реле, зеркалами, зажимами, устройством для возбуждения мускульных тканей в неврологических протезах.

Сотрудники Sandia National Laboratories разработали образец датчика, который обнаруживает перемещение в менее чем ***1 нм*** (рис. 6.3).



а

б

Рис. 6.3. *MEMS-датчик* (*а*) *и MEMS-дисплей* (*б*)

Прибор представляет собой решетку, изготовленную из ***2*** перекрывающихся гребенок (поперечный размер ***50 мкм***): одна неподвижная, а другая прикреплена к пружине. Расстояние между зубцами гребенки составляет ***600…900 нм***, что сопоставимо с длиной волны видимого света. Малое перемещение прибора вызывает колебания подвижной гребенки, что приводит к расширению-сужению решетки. Вариация зазоров решетки изменяет ее оптические свойства, поэтому отраженный от решетки лазерный луч будет становиться ярче или тусклее. Такой детектор можно использовать в качестве навигационного прибора. Одним из его достоинств, помимо малого энергопотребления и размера, будет возможность работать независимо от спутниковой сети глобальной системы позиционирования.

Для активации (движение, деформация, приведение в действие и другие) ***MEMS***-устройств применяют электростатический, магнитный, пьезоэлектрический, гидравлический и тепловой методы. Исходя из законов пропорционального уменьшения размеров объекта, наиболее перспективными методами считаются пьезоэлектрический и гидравлический, которые применяют и для управления наноэлектромеханическими

механизмами (***NEMS***).

6.1. Наномеханические устройства

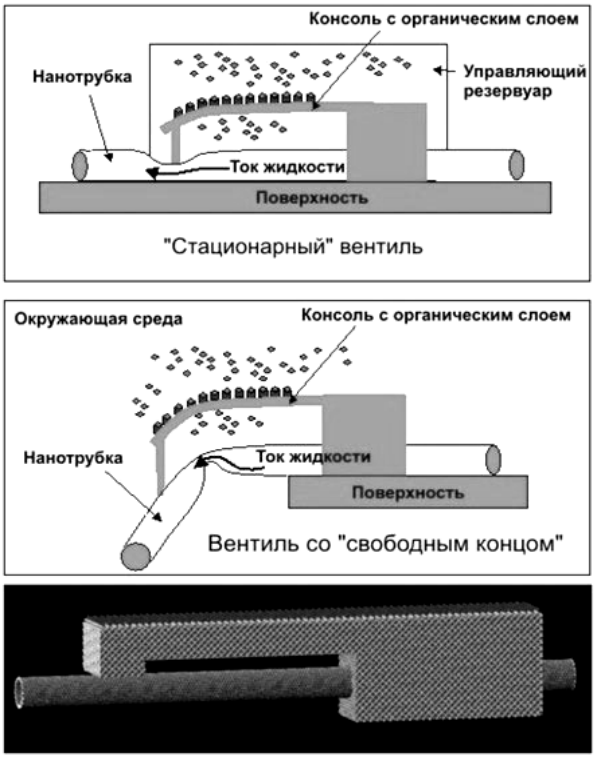


Рис. 6.4. *Нановентиль*

1. *Наномеханический вентиль* (рис. 6.4) был спроектирован в Калифорнийском институте технологии. Он может использоваться в: медицине (доставка лекарств), биологии и химии (тестирование жидких сред), наномеханике (инжектор для нанодвигателей) и компьютерной технике (струйные принтеры). Основной частью вентиля является одслойная нанотрубка из кремния (Si), по которой протекает жидкость. На трубку опирается консоль, давление которой на трубку зависит от состояния окружающей среды. Консоль покрывается слоем акриловой кислоты, а все устройство погружается в жидкость с изменяющейся кислотностью. Накопление отрицательных (изгиб консоли) или положительных (выпрямление консоли) зарядов на консоли осуществляет управление устройством регулирования потока жидкости. Длина управляемого вентиля составляет ***34,5…70 нм***, а на его сборку уходит до ***75000*** атомов.

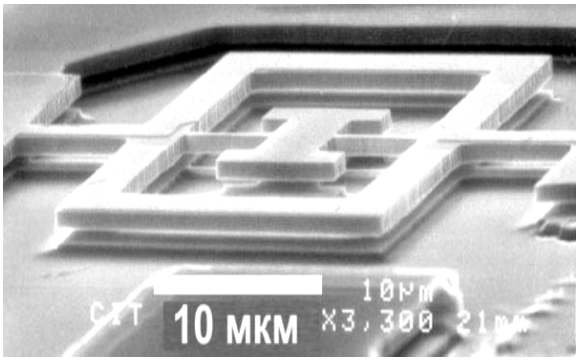


Рис. 6.5. *Нанопамять-осциллятор*

2. *Наномеханическая память* разрабатывалась профессором физики Бостонского университета П. Моханти с 2000 года. Его ячейка памяти базируется на наномеханических осцилляторах. Он изготовил ячейки из Si, причем они в ***1000*** раз меньше диаметра человеческого волоса.

П. Моханти заявил, что механопамять:

– не ограничена физическим пределом плотности информации, существующим для магнитных устройств;

– она обгонит по емкости современные магнитные устройства;

– может выполнять миллионы и миллиарды циклов в секунду;

– механопамять потребляет в 10^6 раз меньше энергии, чем их электронные аналоги.

Он сказал: «Взяв старые принципы за основу и воспользовавшись последними достижениями в области ***МЭМС***- и нанотехнологий, мы можем производить компьютерную память, которая будет быстрее, дешевле и меньше современной электронной. Эти наномеханические устройства – новое слово в области хранения данных».

Рис. 6.6. *Наномашины для борьбы с раковыми клетками*

3. В университете Северной Каролины (США) нашли способ программирования нанороботов на захват и перенос отдельных клеток (рис. 6.6). Это делает возможным создание наномашин, которые будут способны не только обнаруживать «больные» клетки, но и «ремонтировать» такие биомеханизмы. Как отмечают разработчики проекта, это позволит раз и навсегда решить проблему раковых опухолей. Наноробот американских ученых представляет собой полимерный куб, имеющий с одной стороны металлическую «подошву». Она служит для манипулирования нанороботом посредством изменения напряженности магнитного поля. Нанороботы должны уметь трансформироваться и менять форму, быть подвижными и оснащенными захватами для фиксации клетки и транспортировки ее в заданное место.

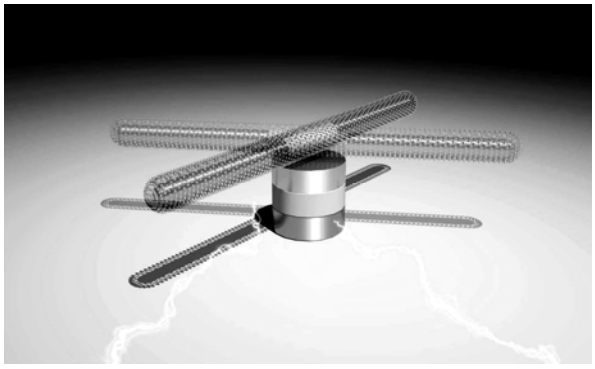


Рис. 6.7. *Наномотор*

4. *Наномотор* разработан в Инженерной школе им. Кокрелла при Техасском университете. Наномотор будет приводить в движение микроботов, осуществляющих доставку лекарств к поражённым клеткам, не затрагивая при этом здоровые ткани. Размер мотора сравним с размером единичной человеческой клетки, оно обеспечивает ***18000*** оборотов в минуту в течение ***15*** часов непрерывной работы, может преобразовывать электрическую энергию в механическую (рис. 6.7).

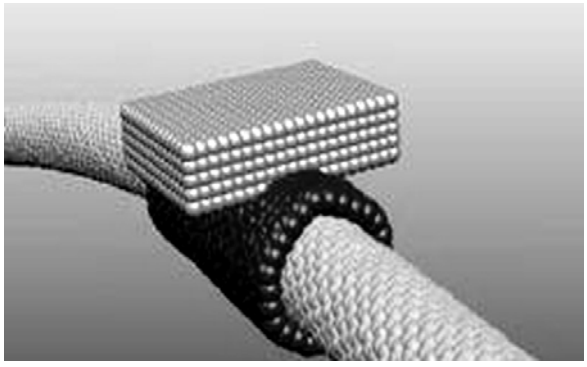


Рис. 6.8. *Тепловой нанодвигатель*

Исследовательский коллектив из Барселоны (Испания) сообщил о создании нанодвигателя с потреблением энергии от незначительных перепадов температуры (рис. 6.8). Устройство состоит из углеродной нанотрубки, на которую одет короткий полый цилиндр. Если концы трубки имеют разные температуры, которые сколь угодно мало отличаются между собой, то цилиндр начинает вращаться и двигаться вдоль трубки. Ограничением данной конструкции является односторонность движения в направлении холодного конца, но она позволяет контролировать положение полезного груза с точностью до отдельного атома.

Создание механизмов на наноуровне ограничивается слипанием частиц. Этот квантовый эффект обусловлен взаимным притяжением крошечных объектов в вакууме под действием силы Казимира. Она была теоретически открыта в 1948 году, а экспериментально измерена в 1997 году. В нанотехнологии сила Казимира приводит не только к нежелательному слипанию частиц между собой, но и вызывает избыточное трение в некоторых микроэлектромеханических системах (***MEMS***).

6.2. Электронные наноприборы

В начале 80-ых годов XX века появились первые интегральные микросхемы, так как размеры транзисторов уменьшились с ***1 мм*** до ***20…60 нм***. Это позволило разместить на одном кристалле до 10^9 нанотранзисторов. Нижний порог определяется критическим размером, ниже которого значительную роль начинают играть квантовые эффекты, а электропроводность определяется квантово-механической интерференцией электронных волн. Отметим, что на макроуровне исследуют не изолированные свободные электроны (из-за взаимодействий с огромным числом атомов твердого тела), а квазичастицы – *электроны проводимости* и *дырки* в валентной зоне. Колебания атомов в кристаллической решетке также представляют в виде квазичастиц, которые называют *фононами*.

Несмотря на наличие квантовых эффектов, нанотехнологам удается создавать электронные приборы. Физические законы, лежащие в основе работы транзисторов, устанавливают свои пределы на размеры элементов, а производство электронных приборов требует новых подходов и процессов. Одной из основных проблем при переходе к наноразмерам транзисторов является проблема межсоединений. С уменьшением геометрических параметров этих дорожек на кристалле наблюдаются следующие феномены:

– возрастают плотность тока и сопротивление, происходит разогрев соединений и изменение их геометрии (при плотности тока ~ 10^5 ***А/см***^{2} и температуре ***210*** $^{\mathbf{o}}$***С*** токоведущие дорожки выходят из строя); время работы межсоединений существенно уменьшается, а надёжность работы чипа резко падает;

– с увеличением частоты сигналов электропроводные линии становятся волноводными (начиная с частот 10^{11} ***Гц*** задержки сигнала, обусловленные волновыми свойствами, становятся сравнимыми со временем переключения транзисторов $t_П \approx 10^{-11}$ ***с***);

– наличие квантовых эффектов вызывает необходимость разработки на-

нопроводников.

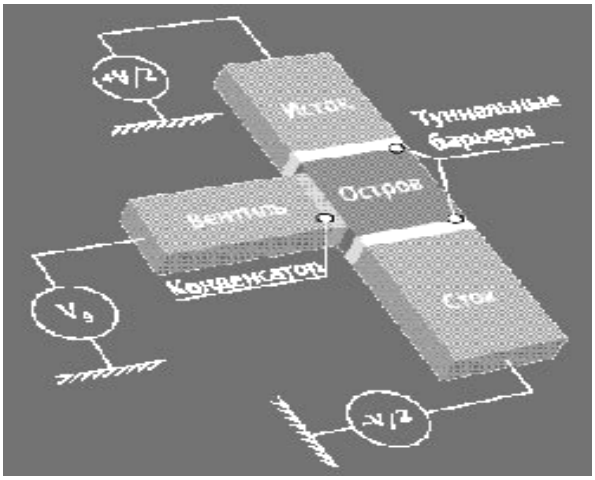
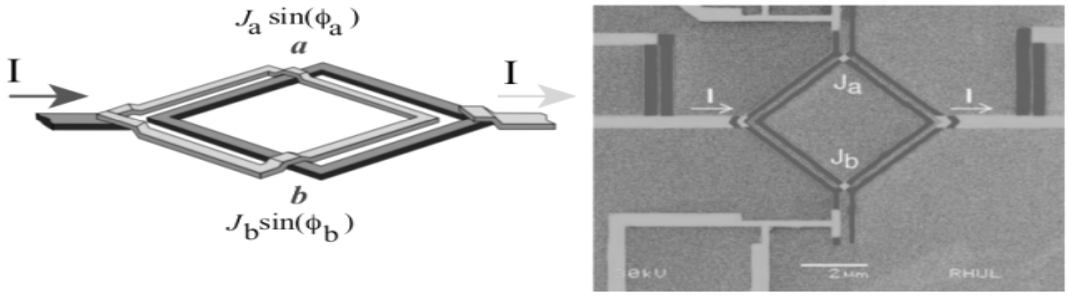


Рис. 6.9. *Биполярный нанотранзистор*

1. *Биполярный нанотранзистор* (рис. 6.9) был создан в Университете штата Иллинойс (США). Он работает с частотой ***600 ГГц***. При достижении терагерцевого предела компьютерные нанопроцессоры будут содержать в ***25*** раз больше транзисторов и в столько же раз быстрее работать, потребляя при этом значительно меньше энергии. Эти быстродействующие компьютеры и иные электронные системы найдут широкое применение в связи, промышленности и армии.

Рис. 6.10. *Детектор квантовых состояний*

2. В Московском физико-техническом институте (Россия) создали датчик магнитного поля, работающий при низких температурах. Его можно использовать как в качестве исследовательского инструмента, так и в виде элемента квантового компьютера. Устройство представляет собой плоский чип с двумя квадратными сверхпроводящими контурами из алюминия. Между контурами располагается нанослой диэлектрика с толщиной ***1…2 нм***. Другими словами, параллельно расположенные контуры связаны джозефсоновскими переходами. При последовательном изменении квантовых чисел в каждом из контуров разность фаз волновых функций на сегментах контуров скачкообразно изменяет критический ток всей структуры от нуля до максимального значения и обратно (рис. 6.11). Датчик охлаждают до температуры ниже сверхпроводящего перехода алюминия (***0,6…1,3 К***) и прикладывают постоянный ток сме-



а *б*

Рис. 6.11. *Схема сверхпроводящих контуров* (*а*) *и система в целом* (*б*)

щения. При изменении магнитного поля вокруг датчика наблюдаются регулярные скачки напряжения, указывающие на изменения квантовых состояний сверхпроводящих контуров детектора. Период колебаний напряжения пропорционален кванту магнитного потока. Отклик детектора определяется только квантовыми числами, его величина не зависит от напряженности магнитного поля и площади сверхпроводящих контуров. Поэтому этот прибор является идеальным детектором квантовых состояний. Кроме того, он может использоваться для создания кубитов в квантовых компьютерах и считывания информации.

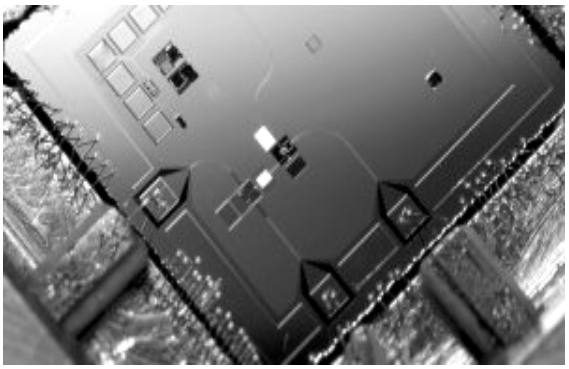


Рис. 6.12. *Квантовый чип*

4. В Тюбингенском университете (Баден-Вюртемберг, Германия) исследователям удалось поместить атомы с магнитными свойствами на микрочип со сверхпроводящим микроволновым резонатором (рис. 6.12). Такое устройство является принципиально новым аппаратным компонентом в компьютерах. Оно способно обрабатывать сложные квантовые состояния, значительно ускорить вычислительные процессы, обеспечить информационную безопасность и предоставить потребителю точные данные. В современных компьютерах расчеты выполняются в процессоре, информация хранится на магнитных носителях, а данные передаются через оптоволоконные кабели.

Такой же гибридный подход будет использован для создания квантовых компьютеров и устройств связи.

Рис. 6.13. *Звездная батарейка*

5. Уникальная «звездная батарея» (рис. 6.13) разработана в Научном центре прикладных исследований (НЦеПИ) Объединенного института ядерных исследований (Дубна). Технология создания батареи базируется на применении гетероэлектрика (новое вещество на основе наночастиц золота и серебра). Источник питания состоит из двух основных элементов: гетероэлектрического фотоэлемента и малообъемного гетероэлектрического конденсатора огромной емкости. Фотоэлемент преобразовывает видимый и инфракрасный свет в электричество, а конденсатор служит для накапливания поглощенной энергии. Батарейка работает круглосуточно, поглощая видимые и инфракрасные световые потоки, именно поэтому ее называют «звездной батареей».

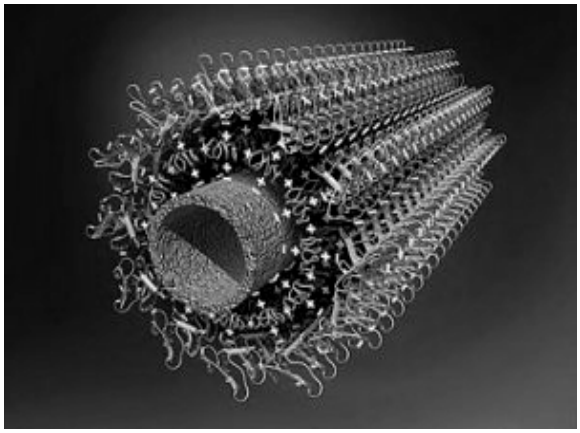


Рис. 6.14. *Углеродная нанотрубка*

6. Другой подход для создания генератора постоянного электрического тока предлагают исследователи из Массачусетса (США). Они предлагают использовать многослойные углеродные нанотрубки (рис. 6.14), которые придут на смену традиционным методам генерации электричества при помощи турбин. Новое устройство сможет питать электричеством буквально все – от сотовых телефонов до автомобилей. Массив из углеродных нанотрубок погружается в топливо (бензин, этанол), затем с одного края установки начинается нагрев. Топливо реагирует на растущую температуру и производит еще больше тепла, причем труб-

ки выступают в качестве катализаторов тепла. Устройство, созданное в Массачусетсе, способно произвести в ***10*** раз больше электричества, чем обычная литий-ионная батарея той же массы.

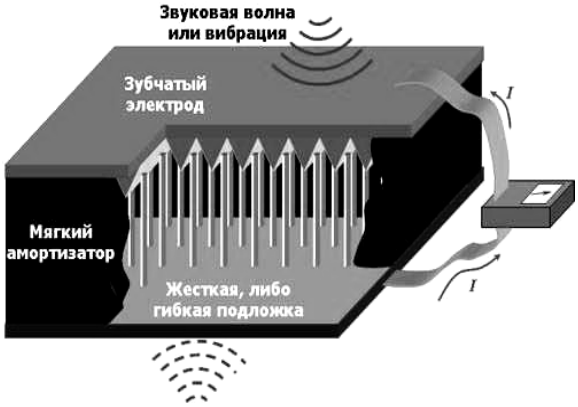
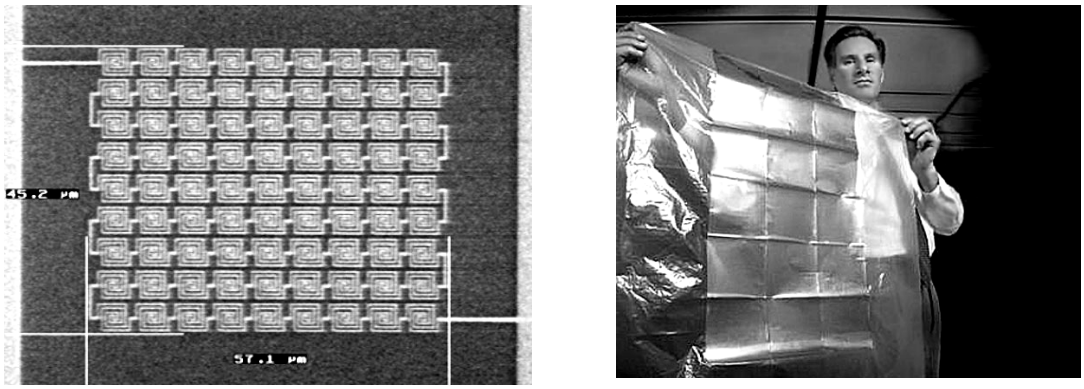


Рис. 6.15. *Наногенератор*

7. Преобразователь механической энергии в электрический ток был создан в школе материаловедения и инжиниринга института технологии Джорджии (США, рис. 6.15). Изготовленный наногенератор вырабатывает электричество из внешних механических возмущений (например, потоков газа или жидкости). Используя метод осаждения, исследователи вырастили на сапфировой подложке, покрытой наночастицами Au, вертикально стоящие нанопроводники из ZnO (пьезоэлектрик и полупроводник). Геометрические размеры нанопроводников составляли ***20*** …***40 нм*** в диаметре и ***200***…***500 нм*** в высоту, расстояние между столбиками составляло ~ ***100 нм***. Столбики соединялись между собой пленкой ZnO, которая образовывалась на поверхности подложки. Эти наногенераторы можно использовать в качестве источников питания ***MEMS*** и ***NEMS***, зарядных устройств для мобильных телефонов и т.д.

8. В национальной лаборатории Айдахо совместно со специалистами из американской компании MicroContinuum и университета Миссури (все – США) создали новый тип солнечной батареи (рис. 6.16).



а *б*

Рис. 6.16. *Схема солнечной панели* (*а*) *и готовое к эксплуатации изделие* (*б*)

Батарея построена из наноантенн, отпечатанных на тонкой и гибкой подложке в виде решетки (толщина узорного проводящего покрытия в новой батарее составляет всего тысячу атомов). При попадании инфракрасного излучения на решетку в антеннах возникает электромагнитная волна, которая и порождает разность потенциалов. По предварительным расчетам коэффициент полезного действия (***КПД***) солнечной батареи составляет ***36 %***. Главная особенность батареи состоит в ее круглосуточной работе, так как она может выдавать ток даже ночью, поглощая тепло, испускаемое зданиями, дорогами, площадями и другими предметами, нагретыми за день солнечными лучами.

6.3. Нанолектромеханические системы

При создании микро(***MEMS***)- и наноэлектромеханических механизмов (***NEMS***) учитывалась их возможная реакция механическими откликами на электрические воздействия и наоборот – электрическими реакциями на механическую деформацию, однако их реальные возможности оказались гораздо шире. Например, ***MEMS***-устройства обладают уникальными характеристиками: миниатюрностью; простотой изготовления; малыми габаритами, позволяющими в большом количестве размещаться на небольших пространствах; возможностью интеграции в микроэлектронику, невысокой себестоимостью готовой продукции.

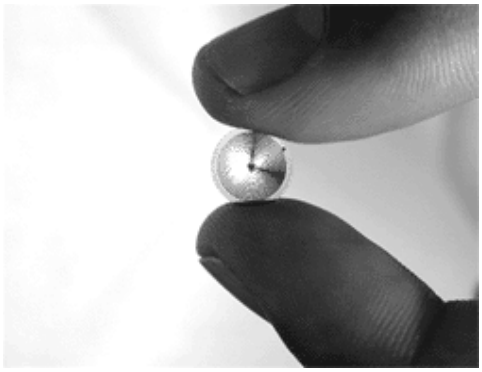


Рис. 6.17. *Внешний вид микросенсора*

Современные ***MEMS***-сенсоры обладают размером с десятикопеечную монету (рис. 6.17) и имеют невысокую стоимость. Они состоят из компонентов, движение которых определяется поверхностными силами и силами трения, а не силами тяготения и инерции. Кроме того, молекулярные силы взаимодействия (*силы Ван дер Ваальса*) могут превышать упругие силы отталкивания. Поэтому возможно прилипание микромеханизмов к управляющему зонду (вставка на рис. 6.18), для предот-

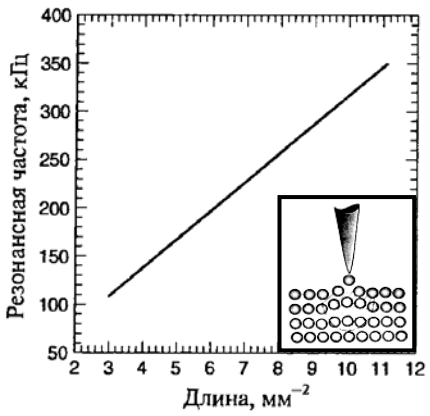


Рис. 6.18. *Зависимость резонансной частоты микрокантилевера от обратной длины консоли*

вращения которого следует разрабатывать специальные покрытия. При использовании электростатических сил для управления микромашиной разным элементам сообщают одноименные заряды, *кулоновское отталкивание* которых приводит их в движение. При разработке ***MEMS***-датчиков применяют кантилеверы (например, силовых микроскопов, ***рис. 5.12***, ***Глава 5***, ***Том 3***) – продолговатую консоль с иглой на одном из концов консоли. Игла покрывается материалом, отличным от материала консоли, и устанавливается так, чтобы она смогла осциллировать при механических, электрических, магнитных или тепловых возбуждениях. Резонансная частота такого ***MEMS***-сенсора зависит от длины консоли (рис. 6.18) и используется для измерений, например, температуры с точностью до микроградуса. При нанесении на иглу магнитострикционного слоя получают датчик для измерения магнитных полей с малой напряжённостью (до 10^{-5} ***Гс*** $= 10^{-9}$ ***Тл***).

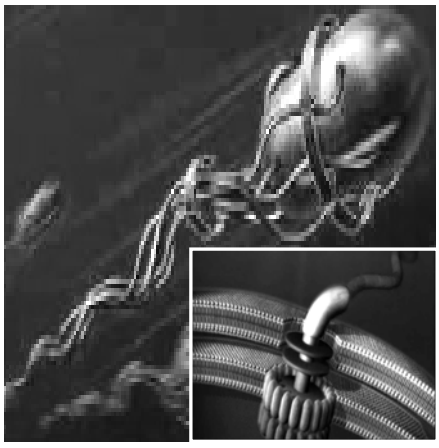
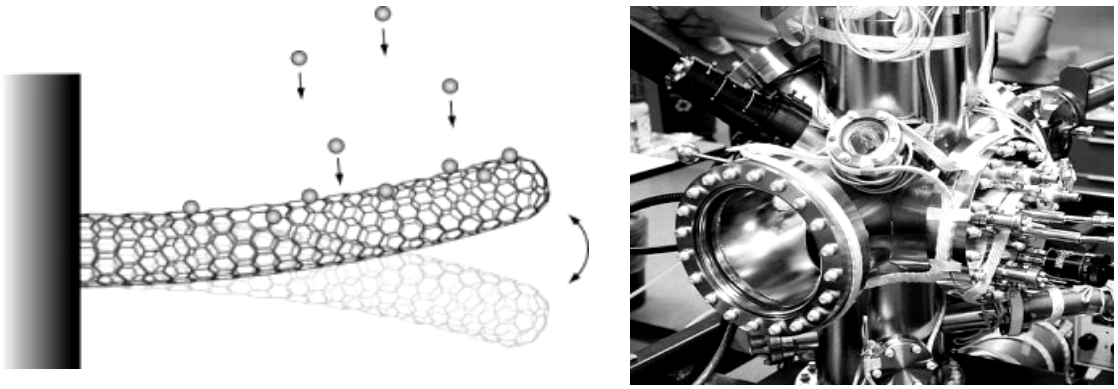


Рис. 6.19. *Флагеллум – молекулярный мотор бактерий для движения в среде* (*вставка – строение мотора*)

NEMS-механизмы используются природой для перемещения биоорганизмов (например, углеродные хвосты у мицелл, ***рис. 6.28***, ***Глава 6***, ***Том 2***; жгутики у бактерий, рис. 6.19). Молекулярный мотор (*flagellum*) бактерий состоит из прикрепленных к клетке длинных, тонких, кнутовидных жгутиков, которые способны вращать бактерию. *Флагеллум* закреплен на бактериальной мембране структурированным конгломератом белковых молекул. Он приводится в действие химическим превращением богатых энергией молекул аденозин трифосфата (***АТФ***).

Самособирающиеся *нанообъекты* применяются в технических устройствах. Так с помощью углеродной нанотрубки (рис. 3.14, см. ***пункт 3.3***, ***Глава 3***, ***Том 1***) можно измерить вес молекул (рис. 6.20).



а *б*

Рис. 6.20. *Измерение веса молекул с помощью углеродной нанотрубки* (*а*) *и оборудование для взвешивания молекул* (*б*)

В случае классической пружины отсутствие трения способствует бесконечно долгим колебаниям груза с постоянной амплитудой. Если груз с массой m колеблется на пружине с жесткостью k в среде с коэффициентом трения γ, то по *второму закону Ньютона* уравнение затухающих колебаний имеет вид

$$m\ddot{x}+\gamma\dot{x}+kx=0, \tag{6.1}$$

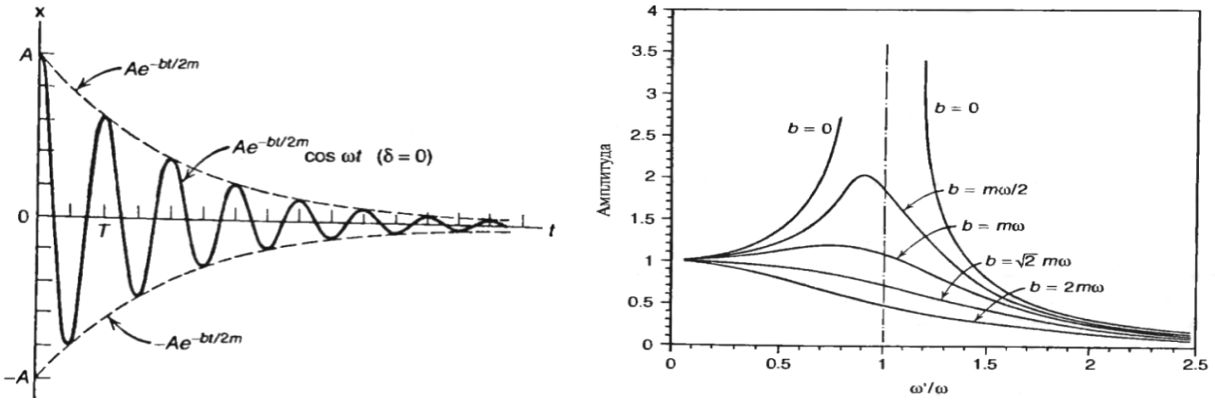
где x, $\dot{x}=\frac{dx}{dt}$ и $\ddot{x}=\frac{d^2x}{dt^2}$ – смещение, скорость и ускорение колеблющегося тела, соответственно. Решение уравнения (6.1) определяется выражением

$$x=A\exp\left(-\frac{bt}{2m}\right)\cos(\omega t+\delta), \tag{6.2}$$

(A – амплитуда колебаний, ω – их частота, δ – начальная фаза, а t – время) геометрическое отображение которого представлено на рис. 6.21 *а*. Частота затухающих колебаний вычисляется по формуле:

$$\omega=\sqrt{\left(\frac{\gamma}{2m}\right)^2-\omega_0^2}\ , \tag{6.3}$$

где $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ – частота собственных колебаний. Если тело совершает колебания под действием внешней силы, оказывающей воздействие на физический маятник с частотой ω', то при равенстве частот $\omega' = \omega_0$ наблюдается резонансное возрастание амплитуды колебаний (рис. 6.21 *б*).



а *б*

Рис. 6.21. *Зависимость смещения затухающих колебаний* (*внешняя побуждающая сила отсутствует*) *от времени* (*а*) *и резонансные кривые частотной зависимости амплитуды вынужденных колебаний* (*б*)

В случае нановесов демпфирование среды малозначительно (силы трения практически отсутствуют), при этом резонансные кривые амплитуды вынужденных колебаний стремятся к виду δ*-функции Дирака*. Наноустройства весьма чувствительны к появлению сил трения, поэтому они могут применяться в качестве сенсоров для их измерения. Обладая высокой *добротностью* (отношение количества запасенной энергии к количеству рассеянной энергии), наноразмерные устройства являются практически консервативными системами (сохраняют энергию), т.е. при колебаниях слабо диссипируют энергию. Кроме того, они обладают низким уровнем термомеханических шумов (см. ***пункт 1.3***, ***Глава 1***, ***Том 1***), что позволяет достичь высокой чувствительности нанодатчиков, а с их помощью – высоких уровней точности и надежности измерений.

Для оценки возможностей ***NEMS***-механизмов применяют компьютерное моделирование (рис. 6.22).

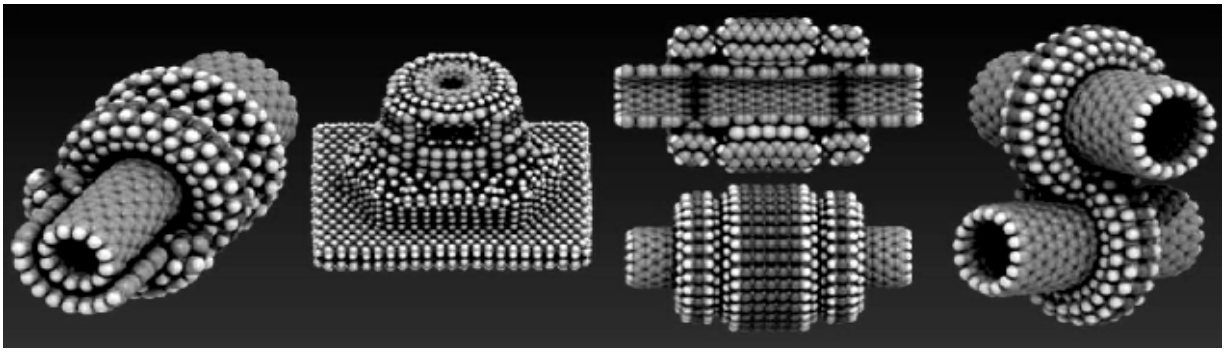


Рис. 6.22. *Компьютерные модели **NEMS**-механизмов*

Ключевым моментом любой мобильной системы является способ её перемещения. Для перекатывания молекул фуллерена C_{60} (рис. 6.23) по поверхности идеально плоского ионного кристалла (например, поваренной соли NaCl) предложено использование вращающегося электрического поля. Благодаря большой поляризуемости и большому диаметру в молекуле фуллерена C_{60} возникает большой дипольный момент. Превышение взаимодействия диполя с электрическим полем над взаимодействием фуллерена с поверхностью вызывает его перекатывание по поверхности ионного кристалла.

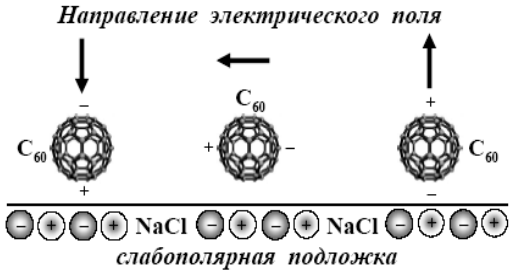


Рис. 6.23. *Перемещение фуллерена C_{60} по поверхности ионного кристалла вращающимся электрическим полем*

Для повышения чувствительности ***AFM*** (атомных силовых микроскопов) на конец иглы кантилевера приклеивают углеродную нанотрубку, которая при ударе о поверхность не ломается, а изгибается и затем возвращается в исходное состояние. Такие наноэлектромеханические устройства могут применяться в качестве зондов сканирующих туннельных микроскопов (см. ***пункт 5.3***, ***Глава 5***, ***Том 3***).

Исследователи из Висконсина (США) и Мюнхенского университета (Германия) создали электромеханический транзистор с «механической рукой», которая может переносить один электрон от истока к стоку Аналогичное устройство было предложено Р. Блайком (рис. 6.24) в цен-

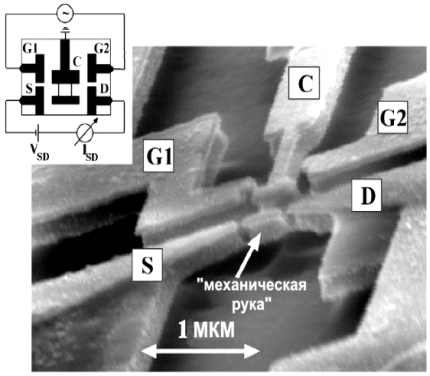


Рис. 6.24. *Наномеханический осциллятор Блайка*

тральной части которого расположен вибрирующий маятник С. Его Р. Блайк назвал «электронным челноком», а журналисты – «механической рукой». Если между электродами G1 и G2 приложить переменное напряжение, то маятник будет колебаться с частотой, пропорциональной частоте переменного напряжения (например, ***100 МГц***). От электродов Gl и G2, истока S и стока D транзистора маятник С электрически изолирован, а также заземлен. При соприкосновении маятника с электродом S на его поверхность переносится один электрон (туннельный эффект), который затем передается с помощью колебаний маятника на сток D. Устройство производилось с помощью электронно-лучевой литографии: расстояние между электродами S и D было ~ ***300 нм***, а емкость перехода S-D составила ***84 аФ***. При напряжении V_{SD} = ***+1 В*** маятник мог перенести ***527*** электронов, снижение этого напряжения до определенной величины приводит к переносу одного электрона. Достоинства наномеханического осциллятора Р. Блайка состоят в следующем: сток и исток физически разделены, что приводит к отсутствию тепловых шумов; низкое энергопотребление; возможность работы в условиях повышенной радиоактивности (позволяет использовать его в качестве одного из элементов спутниковой электроники); для обеспечения состояния 1 или 0 информационной ячейки достаточно одного электрона (развитие новых вычислительных и накопительных устройств).

Исследования пограничной области между наномиром и квантовым миром атомов привели к ряду крупных открытий:

− слабая и сильная локализация зарядов в случайных полях;

− квантование проводимости в баллистических проводниках;

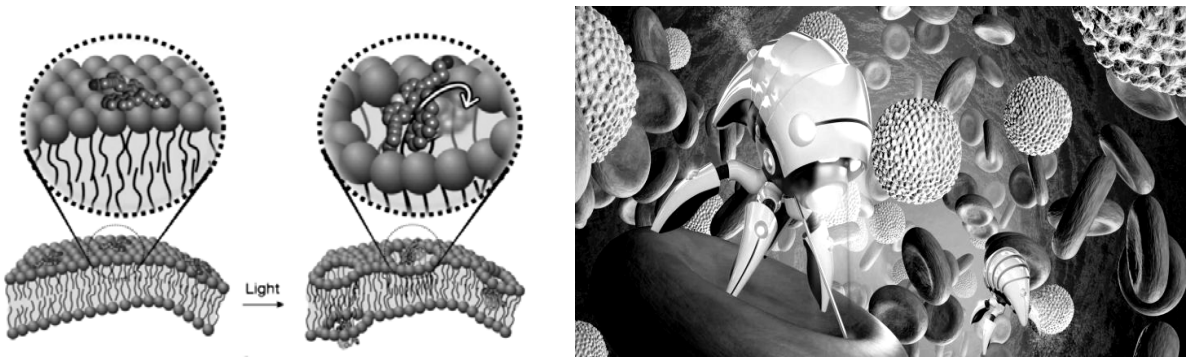
− универсальность флуктуаций проводимости в проводниках, размер которых не более длины сбоя фазы волновой функции;

− кулоновская блокада туннелирования частиц в полупроводниковых наноструктурах;

− целочисленный и дробный квантовые эффекты Холла;
− необычность поведения сопротивления мезоскопических проводников при изменении их геометрических размеров и другие.

6.4. Биологические нанотехнологии

Переход с уровня физико-химических явлений на уровень биоорганизмов сопровождается не только сохранением старых закономерностей, но и появлением новых взаимосвязей, порождающих квант биологического развития – клетку. Живые клетки отличаются от других объектов как функциональностью, так и способами защиты от воздействий внешней среды. Клетки ограничены двойной полупроницаемой мембраной, которая служит защитным слоем (рис. 6.25)



а *б*

Рис. 6.25. *Защитная мембрана живой клетки* (*а*) *и использование нанороботa для преодоления защитного слоя клетки* (*б*)

Преодоление защиты клетки осуществляется с помощью сверхтонких стеклянных игл, электрических и магнитных полей, ультразвука, температурного шока и других методов. Биологический способ проникновения в клетку был разработан в университете Райса (США). Он копирует поведение вируса, но из программы удалена часть, обеспечивающая воспроизводство вируса, а наномашина, реализующая эту программу, просверливает мембрану клетки. Наномашина с неподвижным статором закрепляется на мембране «распорками», а ротор запускают

ультрафиолетовые лучи, при этом ротор вращается со скоростью ***2…3 млн***. оборотов в секунду. Подобные «нанодрели» можно использовать для разрушения раковых клеток. Аналогичное устройство успешно уничтожило клетки рака простаты у мыши, не повредив обычные фибробласты здоровых клеток.

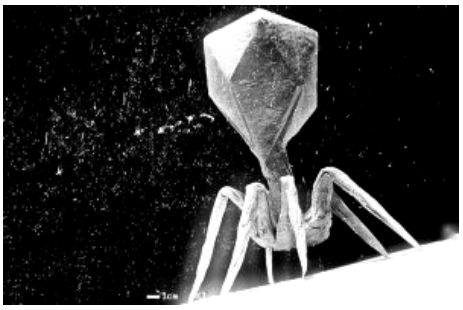


Рис. 6.26. *Шприцеобразный вирус*

Совместная разработка российских и французских ученых описывает внутреннее устройство и работу белковых шприцеобразных наномашин (рис. 6.26). Такие структуры часто встречаются среди вирусов и ряда бактерий. Эволюция вирусов привела к появлению особых структур, помогающих им проникать в клетку-хозяина и помещать там свой генетический материал (ДНК или РНК). Наиболее приспособленными оказались организмы, имеющие шприцеобразные устройства, которые состояли из двух соосных трубок. Сокращение внешнего цилиндра вызывает поступательное движение внутреннего цилиндра, что приводит к протыканию мембраны клетки и впрыскиванию в клетку информационных молекул. Например, бактериофаг Т4 использует шприцеобразную наномашину для введения вирусной ДНК в свою «жертву». Белки же пиоцины R-типа не впрыскивают какое-либо вещество в клетку, а разрушают ее, проделывая «дыру» в оболочке и нарушая электрохимическое равновесие.

Шприц наномашины состоит из внешнего цилиндра, способного сжиматься при соприкосновении с мембраной клетки, и жесткого внутреннего цилиндра («шпаги»), прокалывающего оболочку. Втянутое положение «шпаги» приводит к тому, что система обладает наибольшей внутренней энергией. Для прокалывания «шпага» выдвигается из «чехла» (внешнего цилиндра) и совершает работу за счет перехода системы в состояние с минимальной внутренней энергией. Взаимосвязь между геометрическими изменениями цилиндров объясняется явлением соразмерности, т.е. соотношением между параметрами цилиндров (расстояние и угловой сдвиг). Появление соразмерности уменьшает как энергию

взаимодействия шпаги и чехла, так и внутреннюю энергию системы. Выигрыш во внутренней энергии увеличивает силу, с которой «шпага» пробивает мембрану клетки. Феномен соразмерности увеличивает эффективность работы шприцеобразных наномашин, которые реализуются в виде фагоподобных структур (помогают морским животным ориентироваться в пространстве), шприцеобразных органелл клетки и т.д.

Поглощение света и превращение его в энергию осуществляют цианобактерии, появившиеся на Земле около миллиарда лет назад. Они готовят себе «пищу» с помощью фотосинтеза, что позволяет создать крошечные биопанели для блоков питания крошечных устройств (рис. 6.27). Из цианобактерий делают «живые» чернила и используют обычный принтер для создания на бумаге биосолнечных батарей. Цианобактерии выжили в процессе печати и начали производить электричество. За ***100*** часов они выработали столько энергии, что ее хватило для работы небольшого биосенсора. В целом, такие панели пригодны для подпитки маленьких гаджетов. Производство биопанелей из цианобактерий не требует дорогостоящих материалов и технологий, биопанели могут быть одноразовыми. Они могут вырабатывать электричество в темноте из молекул, образующихся на свету. Кроме того, эти панели биоразлагаемые, поэтому их можно использовать без вреда для окружающей среды.

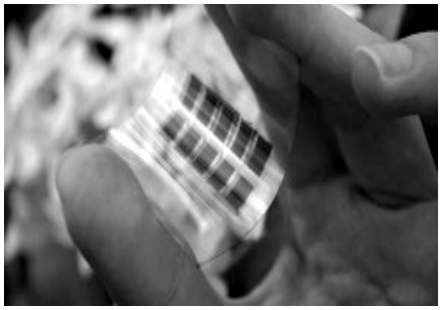


Рис. 6.27. *Биопанель из цианобактерий*

Гематоэнцефалический барьер (рис. 6.28) – крайне важная структура головного мозга. Этот барьер защищает мозг от нейротоксинов, бактерий и вирусов, но он же и не пропускает в мозг лекарственные вещества. Итальянским исследователям удалось воссоздать эту структуру. При помощи ***3D***-печати они создали гематоэнцефалический барьер с цереброспинальной жидкостью, микрокапиллярами и нерв-

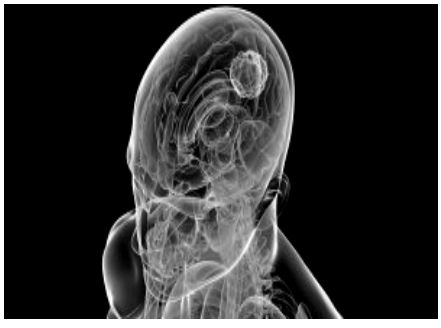


Рис. 6.28. *Защита мозга*

но-сосудистой системой в масштабе 1:1. Главной проблемой лечения нейродегенеративных заболеваний (например, болезни Альцгеймера или Паркинсона) является отсутствие знаний о конкретном биохимическом механизме, ответственном за пересечение этого барьера веществами и молекулами. Поэтому большинство лекарств тестируются экспериментальным путем, для чего надо строить модели структур головного мозга. Исследователи из Итальянского технологического института создали биогибридный (сочетание искусственных и биологических элементов) гематоэнцефалический барьер. Он применяется для испытаний различных лекарств и нанопрепаратов, оценки их способности пересекать этот барьер и дает возможность изучить биопроцесс без привлечения лабораторных животных. Отметим, что в этой модели капилляры изготовлены из нанотрубок, напечатанных на ***3D***-принтере методом двухфотонной лазерной литографии.

6.5. Наномедицина

Наночастицы, металлические наноструктуры, керамика и полимеры, биосовместимые с жизнедеятельностью живого организма, называют *биоматериалами*. Они применяются для диагностики биологических организмов, лечения онкологических болезней, имплантации, создания биосенсоров и медицинских нанобироботов. К материалам предъявляют следующие требования:

− *химия*: отсутствуют нежелательные химические реакции с тканями и межтканевыми жидкостями, а также коррозия или растворение в организме с контролируемой скоростью;

− *механика*: обладают достаточной прочностью, устойчивы к образованию трещин, сопротивляются медленному разрушению (усталостная прочность), являются изностойкими;

− *биология*: отсутствуют реакции отторжения, т.е. нанообъект биосовместим с иммунной системой, срастается с костной тканью, стимулирует остеосинтез.

Биоматериалы используют для лечения, восстановления, диагнос-

тики и протезирования тканей мускулов, кожи, восстановления кровеносных сосудов, мягких тканей, суставов, для создания эндопротезов и имплантов. Например, костная ткань (рис. 6. 29 и 6.30) представляет собой композит, который состоит из коллагена (***20 масс. %***), фосфата кальция (***69 масс. %***), воды (***9 масс. %***) и белков, полисахаридов, липидов (***2 масс. %***). По своему взаимодействию с тканями организма биоматериа-

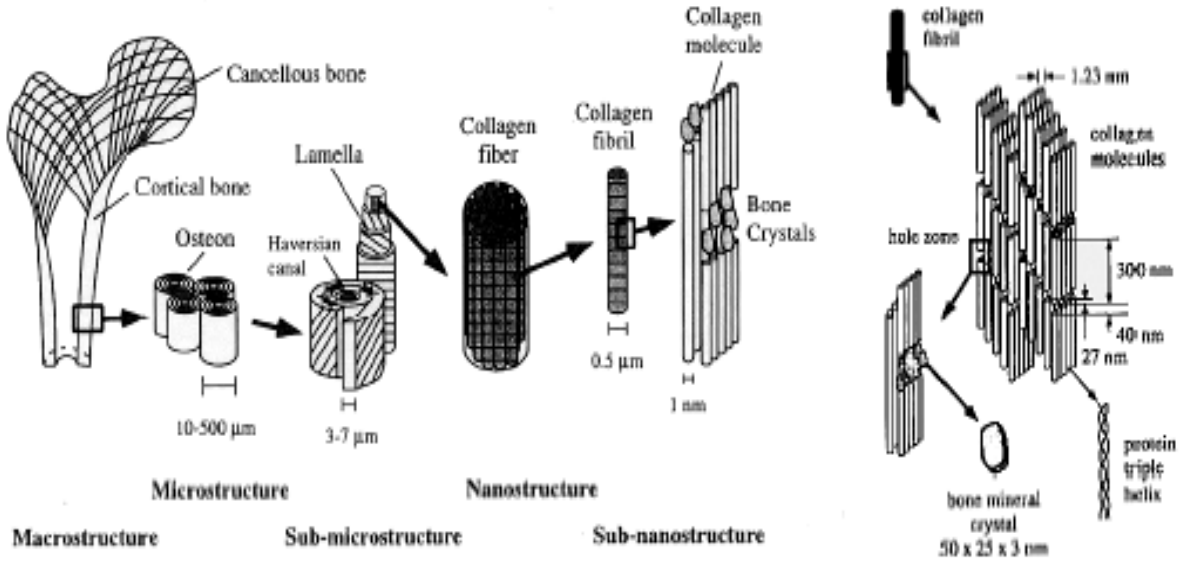


Рис. 6.29. *Строение костной ткани*

Рис. 6.30. *Структура зуба человека*

лы разделяют на:

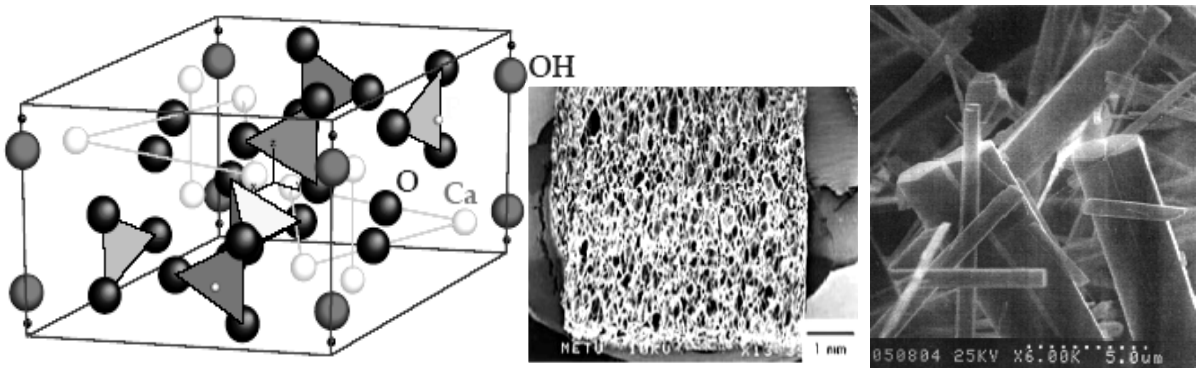
− *токсичные* (отмирают окружающие ткани);

− *биоинертные* (образуется соединительная волокнистая ткань);

− *биоактивные* (формируется костная ткань);

− *биорезорбируемые* (костная ткань замещает материал).

Основой костей, зубной эмали, дентина является гидроксиапатит кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (рис. 6.31) − природный минерал, который отлично усваивается биологическим организмом. На основе этого минерала разработан набор космети-



а *б* *в*

Рис. 6.31. *Элементарная ячейка гидроксиапатита* $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (*а*) *и его вид на макро-* (*б*) *и наноуровне* (*в*)

ческих средств, улучшающих структуру и внешний вид кожи. Медицинские препараты с гидроксиапатитом назначаются с целью профилактики дефицита кальция, деструкции костной ткани, для лечения остеопороза, а также для быстрого восстановления костей после травм и переломов.

Помимо гидроксиапатита в медицине применяют бионертную керамику и стеклокерамику. В табл. 6.1 продемонстрированы основные свойства биосовместнимой керамики.

Таблица 6.1.

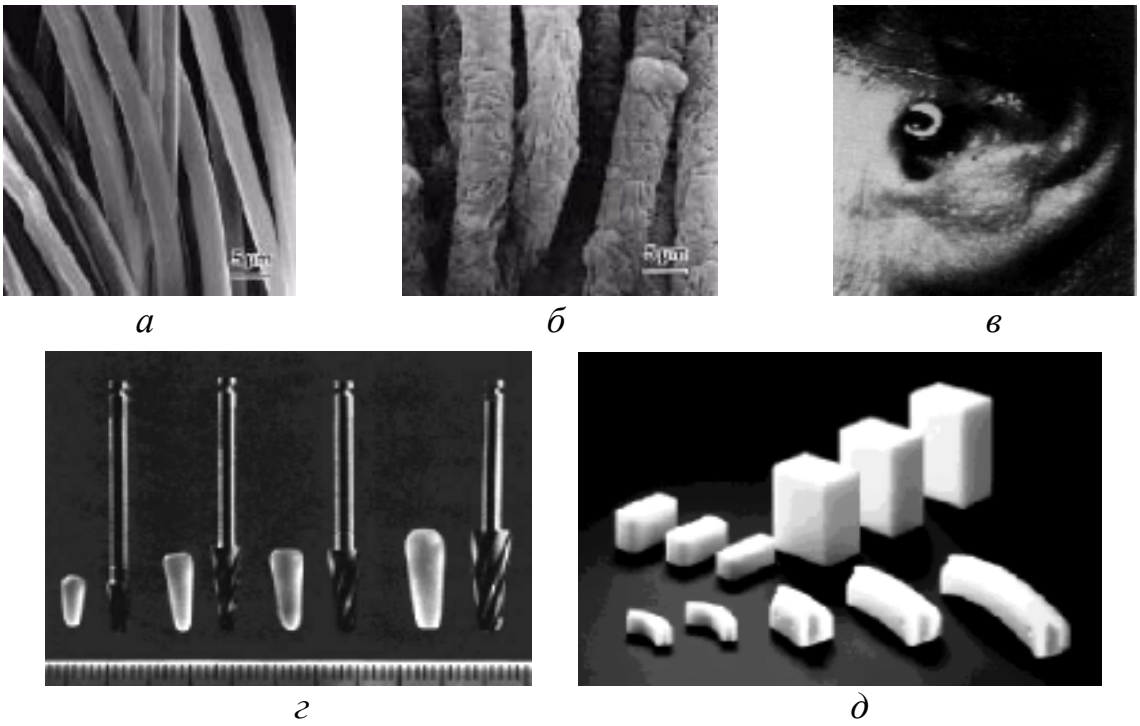
Свойства биоинертной керамики

Свойство	Al_2O_3	Mg-PSZ*	TZP**
Химический состав	99,9 % Al_2O_3+MgO	ZrO_2	ZrO_2
Плотность	3,97 г/см^3	5,74…6 г/см^3	> 6 г/см^3
Прочность на изгиб	500 МПа	450…700 МПа	900…1200 МПа
Прочность на сжатие	4100 МПа	2000 МПа	2000 МПа
Модуль Юнга	380 ГПа	200 ГПа	210 ГПа
Трещиностойкость	4 Мпа/м^{0,5}	7…15 Мпа/м^{0,5}	7…10 Мпа/м^{0,5}
Теплопроводность	30 Вт·м/К	2 Вт·м/К	2 Вт·м/К
Твердость (Виккерс)	2200	1200	1200

* PSZ – **P**artially **S**tabilized **Z**irconic

** TZP – **T**etragonal **Z**irconia **P**olycrystal

На рис. 6.32 показано осаждение гидроксиапатита на полимерных волокнах при погружении в раствор-аналог межтканевой жидкости, а



а *б* *в*

г *д*

Рис. 6.32. *Полимерные волокна* (*а*) *и их покрытие гидроксиапатитом* (*б*) *в растворе-аналоге межтканевой жидкости*; *имплантация электродов для восстановления слуха при повреждении слухового нерва* (*в*); *восстановление корней зубов* (*г*); *ортопедические импланты из апатитволлостонитовой стеклокерамики* (*д*)

также использование стеклокерамики при изготовлении имплантов.

Оптически активные наночастицы применяют: для визуализации частей не только клеток, но и органов; в качестве биологических меток; для разрушения раковых клеток (фототермический эффект) и увеличения чувствительности аналитических методик. В табл. 6.2 приведены данные по использованию наночастиц в различных областях медицины, а также указаны предположительные характеристики новых наночастиц. По мнению ведущего ученого в этой области Р. Фрейтаса, наномедицина – это: «слежение, исправление, конструирование и контроль над биологическими системами человека на молекулярном уровне, используя разработанные наноустройства и наноструктуры». Следовательно, в медицине нанотехнологии должны изменять структуру клетки на молекулярном уровне с помощью нанороботов или другими нанометодами.

Несмотря на значительный прогресс в медицинских науках оста-

Таблица 6.2.

Реальные и возможные применения наночастиц в медицине

Применение	Требуемые или предполагаемые функции
Лечение рака с помощью гипертермии	Размер частиц, $T_c \sim 45…60$ ºС, проявление магнитных свойств, биосовместимость
Диагностика, визуализация	Радиометка, размер частиц, оптическая флюоресценция, долговечность окраски
Доставка лекарств	Размер частиц, химическая функциональность, проявление магнитных свойств, наводящее устройство
Иммунологический анализ	Химическая функциональность, проявление магнитных свойств
Изучение фагоцитоза и потока крови	Радиометка, размер частиц, химическая функциональность, проявление магнитных свойств, биосовместимость
Изучение подвижности клеток	Радиометка, размер частиц, оптическая флюоресценция

ются нерешенными целый ряд проблем, в частности, с онкологическими заболеваниями. Даже частичное решение указанной проблемы будет иметь широкий общественный резонанс. Общепринятой и устойчивой тенденцией в решении проблемы раковых заболеваний является привлечение достижений нанотехнологий. В этой связи происходит поиск биосовместимых наночастиц с контролируемой морфологией и подходящими свойствами при температуре человеческого тела. Предпринимаются попытки использовать «умные» наноматериалы: транспортные капсулы, которые не вызывают отторжения со стороны иммунной системы и доставляют лекарства в строго определенные места человеческого организма; терапевтически-активные магнитоуправляемые и/или фотоактивные жидкости; использование природных материалов и т.п.

Например, исследователи из Санкт-Петербургского государственного университета (Россия) разработали технологию производства пористых полимеров из карбида кальция и углеводов (рис. 6.33). В полые

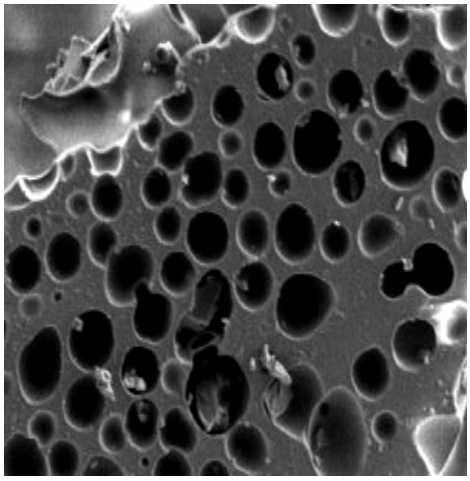


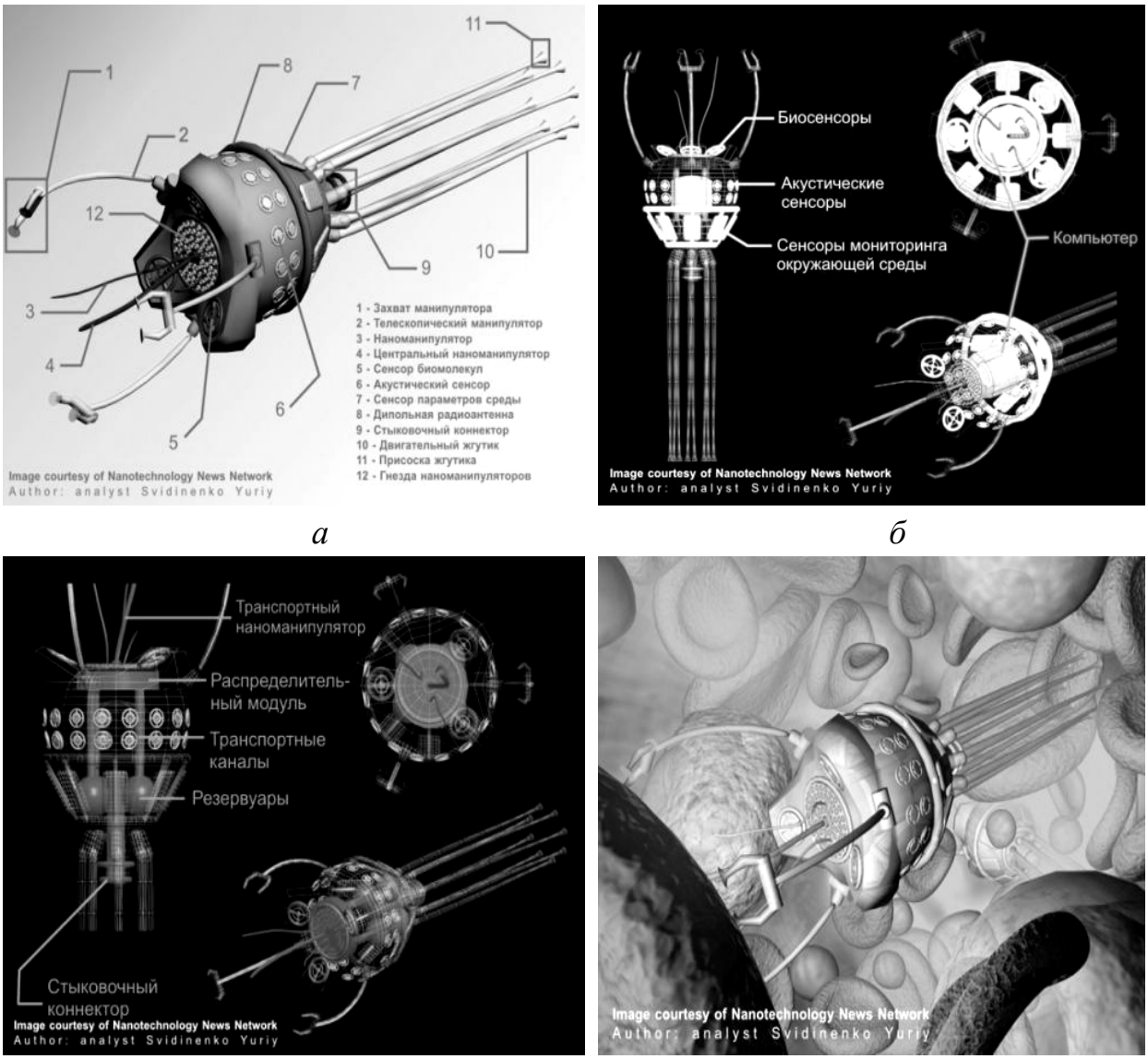
Рис. 6.33. *Пористый полимер на основе фруктозы*

микросферы полимера помещают лекарство, которое высвобождается только при определенных условиях. Для того чтобы карбид кальция реагировал только с нужными гидроксильными группами углеводородов, было предложено присоединять к оставшимся гидроксильным коллективам изопропилиден, который не дает им вступать в химические реакции на дальнейших стадиях синтеза полимера. После этого модифицированные углеводы винилируются (к ним присоединяется винильная группа $CH{=}CH_2$). Полученные вещества подвергают полимеризации для объединения в единую цепочку. Исследователи получили два вида структуры: в виде полых микросфер и единую матрицу с полыми сферическими включениями размером около микрометра (структура типа швейцарского сыра). Сферы можно использовать в качестве носителей лекарственных веществ. В присутствии специального растворителя сферическая оболочка растворяется и выпускает наполнитель.

Рис. 6.34. *Атеросклероз кровеносного сосуда*

Другой способ лечения состоит в использовании нанороботов, например, в борьбе с атеросклерозом (рис. 6.34). Нанороботы должны лечить множество заболеваний. Они могут доставлять нужное лекарство (например, антибиотик) в строго определенное место (например, в область с инфекцией). Это позволит минимизировать побочные эффекты от действия лекарства. Очевидно, что нанороботы смогут коренным образом изме-

нить обстановку в медицине (рис. 6.35).



а *б*

в *г*

Рис. 6.35. *Наноробот* (*а*): *сенсорная и обрабатывающая подсистемы* (*б*), *транспортная подсистема* (*в*); *наноробот лечит клетку крови* (*г*)

Нанороботы могут применяться для:

– *лечения атеросклероза* (механическое удаление жировых отложений на стенках сосудов);

– *ликвидации сгустков крови* (тромбов), в этом случае возникает опасность перекрытия кровеносного потока как самим нанороботом, так и частями разбираемого тромба;

– борьбы с раковыми клетками (лазерная нанохирургия, микроволно-

вая, ультразвуковая, медикаментозная или химическая нанотерапия);
– *ускорения свертывания крови* (создание в нужном месте искусственного тромба);
– *лечения подагры* (при потере почками способности удалять отходы работы человеческого организма они кристаллизуются в суставах, задача наноробота удалить отложения и облегчить симптомы болезни);
– *удаления камней желчном пузыре или почках* (лазерная нанохирургия);
– *чистки ран* (снижение вероятности инфекции вследствие очистки ран от гноя и посторонних частиц);
– *для борьбы с паразитами*: бактериями, микробами и другими микроорганизмами;

Наноробот общемедицинского назначения должен передвигаться по кровеносной системе человека. Он должен иметь: мощную навигационную систему, набор сенсоров для мониторинга окружающей среды, коммуникационную подсистему и средства работы с отдельными молекулами. Основным требованием к таким устройствам является их биосовместимость с человеческим организмом. Следовательно, идеальным бионанороботом является устройство:
– биосовместимое с человеческим организмом;
– способное «ремонтировать» поврежденные клетки, ткани;
– производить диагностику и лечение заболеваний;
– картографировать кровеносные сосуды;
– производить анализ ДНК с последующей ее коррекцией;
– уничтожать бактерии, вирусы и т.п.
– максимальный размеры наноробота (без двигательных жгутиков) не должны превышать 1×1×3 микрона.

Нанотехнологии уже применяются в борьбе со злокачественными опухолями – это нехирургический метод удаления опухолей, основанный на гипертермии. В клетки опухоли вводят углеродные нанотрубки, которые под воздействием излучения определенной частоты начинают выделять теплоту. Повышение температуры опухоли вызывает ее отмирание. На похожем принципе работают наночастицы с диоксидом

титана, прикрепленные к антителам, способным обнаруживать клетки мультиформной глиобластомы и соединяться с ними. Под воздействием света титан ионизируется, передавая электрон молекуле кислорода. Активированный кислород начинает разрушать клеточную мембрану глиобластомы и запускает механизм апоптоза. В этом варианте применения нанотехнологического метода требуется хирургическое вмешательство для доставки источника света к опухоли.

Очередной шаг в борьбе с раковыми заболеваниями был сделан по пути создания эффективного принципа доставки в ткани опухоли наночастиц с фотосенсибилизаторами. Сенсибилизатор зачастую вводится в организм внутривенно и накапливается в тканях опухоли. Облучение ткани лазером вызывает гибель злокачественной ткани. Поглощение молекулами фотосенсибилизатора квантов света в присутствии кислорода приводит к фотохимической реакции, в результате которой образуется синглетный кислород, вызывающий некроз клеток опухоли. При росте опухоли в ней возникают новые сосуды, стенки которых недостаточно прочны. Для проникновения через стенки сосудов и накапливания наночастиц в опухоли подбирают их размер и подвижность. Пока наночастицы находятся в потоке крови, они удерживают молекулы фотосенсибилизаторов, а после их проникновения в ткани опухоли они освобождаются от сенсибилизаторов под действием света определенной частоты. В настоящее время проведены практические испытания на опухоли толстой кишки. Установлено, что применение наночастиц существенно повышает эффективность фотодинамической терапии. В качестве наноматериалов, нагреваемых ближним инфракрасным излучением, для проведения терапии было предложено использовать кремниевый наноматериал (в том числе, пористый) и одностенные углеродные нанотрубки.

Контрольные вопросы

1. Что такое *ректенна*?
2. Какие *направления* существуют в применении нанотехнологий?
3. Какие устройства называют *микроэлектромеханическими системами*?
4. Как устроен *нанодатчик движения*?
5. Как работает *нановентиль*?
6. Какой принцип заложен в работу *наномеханической памяти*?
7. Что понимают под словом «*наноробот*»?
8. Как работают *наномоторы*?
9. Какие *эффекты* наблюдают при уменьшении размеров электронных приборов?
10. Что фиксирует *детектор квантовых состояний*?
11. Какую батарейку назвали *звездной*?
12. Как устроены *наногенераторы*?
13. Как изготавливают *солнечные батареи из наноантенн*?
14. Как описывают работу *весов для взвешивания молекул*?
15. Как работает *электромеханический транзистор с* «*механической рукой*»?
16. Какие *открытия* сделаны при исследовании пограничной области между наномиром и квантовым миром атомов?
17. Как работают «*шприцеобразные*» *наномашины*?
18. Для чего применяют *цианобактерии*?
19. Как *преодолеть гематоэнцефалический барьер*?
20. Какие *требования* предъявляют к *биоматериалам*?
21. Какие *методы борьбы с онкологическими заболеваниями* используют *достижения нанотехнологий*?
22. В каких *областях медицины* могут использоваться *нанороботы*?
23. Как работает *метод оптически активируемых наночастиц*?

Google
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ

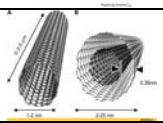
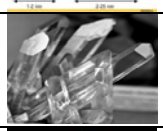
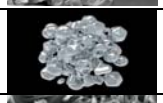
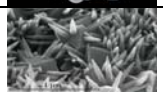
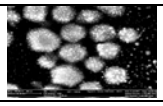
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ

Глава 7.
Будущее нанотехнологий: перспективы, проблемы, безопасность

В последние годы активно создаются наноматериалы и внедряются в производство нанотехнологии. С каждым годом нарастает объем выпускаемой продукции. Например, в табл. 7.1 показана малая часть производимого ассортимента.

Таблица 7.1.

Некоторые виды и объем выпускаемой продукции

№	Наноматериал	Название	Производство, т/год
1.		**Фуллерен C_{60}**	***500***
2.		**Одностенные и многостенные углеродные нанотрубки**	***100***
3.		**Наночастицы кремния и его диоксида**	***100 000***
4.		**Наночастицы оксида цинка**	***20***
5.		**Наночастицы диоксида титана**	***5000***
6.		**Наночастицы серебра**	***500***

Пополняются ряды стран мира, которые включаются в программы исследований и практических разработок нанотехнологий, технических систем, созданных с применением наноструктур и наноустройств. Наиболее существенное развитие получили нанотехнологии, с помощью которых создают ультрадисперсные или наноразмерные (рис. 7.1) порошки, поверхностные и пленочные наноструктуры, объемные наноматериалы.

Номенклатура наноизделий существенно расширилась за счет изготовления водо- и грязеотталкивающих нанопокрытий, суперпрочных тканей из нановолокон, трибологических гелей и смазок на основе нанопорошков и т.д. Внедрение в производство нанотехнологий привело

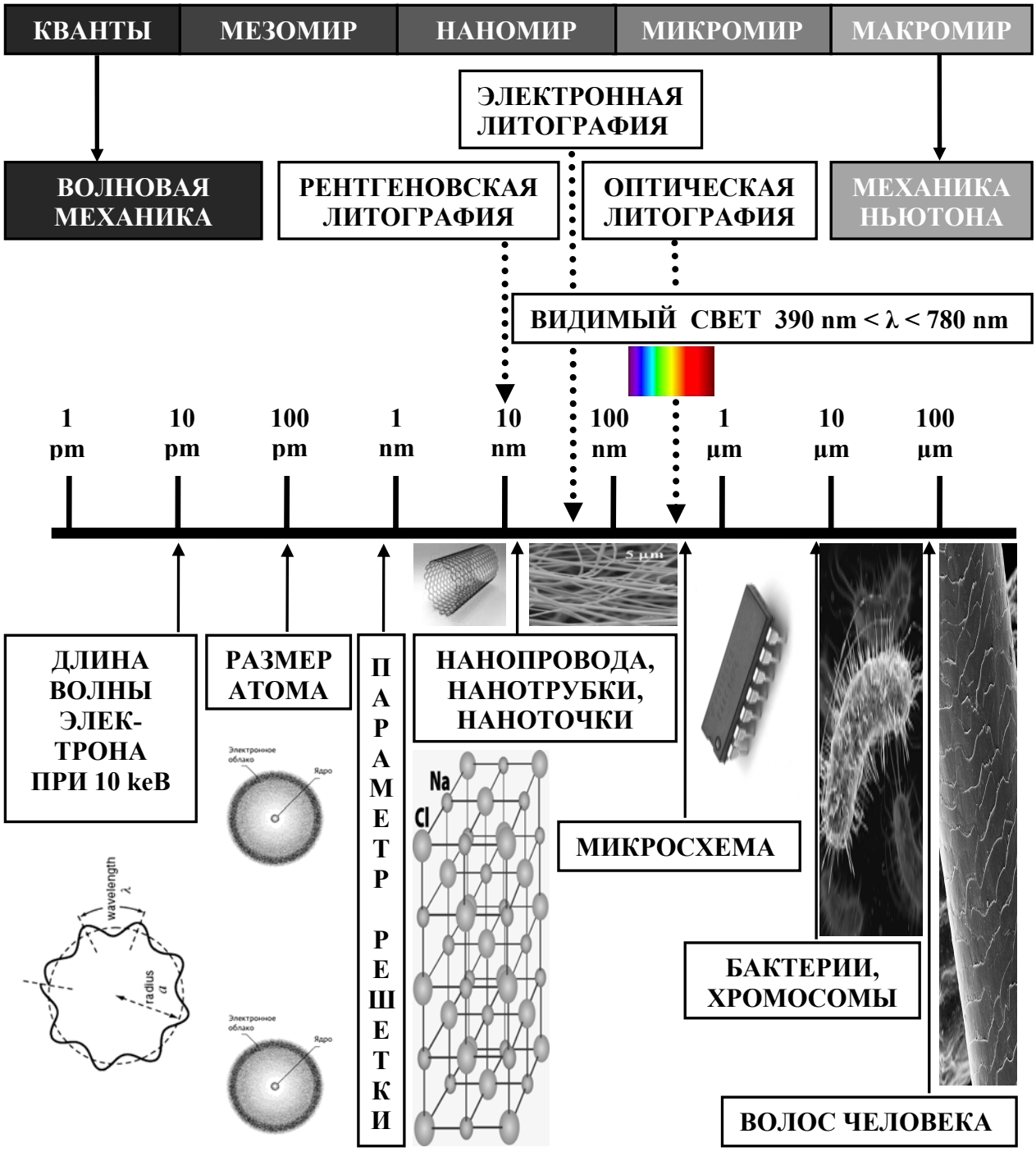


Рис. 7.1. *Масштабные ограничения размеров частиц и технологий*

к применению технологии размерной нанообработки: лазерной, лезвийной, электроэрозионной и других. Наноразмерный диапазон погрешностей обработки обусловил появление нанометрологической службы. Помимо наномеханических приложений, развивается наноэлектроника (например, комплектация компьютеров осуществляется с применением наноэлектромеханических устройств).

Нанотехнологии применяются при изготовлении полупроводни-

ковых транзисторов и лазеров, фотодетекторов и солнечных батарей, сенсоров и устройств для записи информации, детекторов и нанороботов, наноустройств и наномашин. Наномашины будут иметь размер молекулы и будут способны совершать заданную работу по транспортировке или преобразованию одного вида энергии в другой. Но уже сейчас спроектированы и внедрены разработки по созданию новых ультрадисперсных материалов, созданы новые приборы на использовании квантовых эффектов, развиваются атомно-силовая и сканирующая зондовая микроскопии.

Несмотря на все успехи нанотехнологий, не следует забывать о биологической безопасности не только персонала производств, но и всех живых существ, обитающих на планете Земля. В частности, фактором потенциальной опасности может быть нанотоксичность того или иного материала. Ее причинами выступают: развитая удельная поверхность наноматериалов; возрастание химического потенциала веществ на межфазной границе с высокой кривизной; увеличение адсорбционной емкости, химической активности и склонности к катализу. Это может приводить к увеличению в организме производства свободных радикалов и активных форм кислорода. Следствием этих процессов будет повреждение биологических структур: липидов, белков, нуклеиновых кислот и других.

Существенное изменение растворимости, реакционной и каталитической способностей наночастиц и их компонентов может приводить не только к созданию полезных биопрепаратов, но и создавать определенные риски для здоровья пациента. Например, на рис. 7.2 показана зависимость интенсивности воспалительного процесса у крыс от размера наночастиц диоксида титана TiO_2.

Этот эффект пропорционален не их массе, а суммарной активной площади наночастиц, содержащихся в единице объема аэрозоля. Другими словами, накопление наночастиц в организме или окружающей среде (табл. 7.2) чревато возникновением новых заболеваний, причина которых будет расположена на наноуровне.

Расширение области применения наноматериалов повышает требования к: обеспечению биологической безопасности существования со-

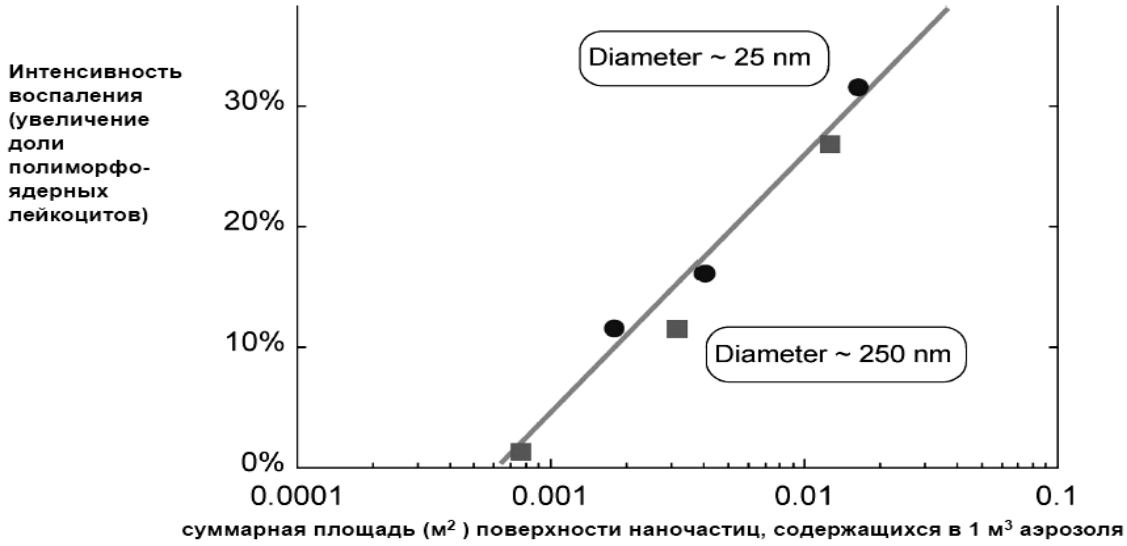


Рис. 7.2. *Линейная зависимость интенсивности воспалительного процесса у крыс от размера наночастиц диоксида титана*

Таблица 7.2.

Наличие наночастиц в выпускаемых изделиях
и их накопление в окружающей среде

Отрасль/ применение	Наноматериал	Пути распространения					
		Воздух	Воды (поверхн.)	Воды (грунтов.)	Воды (сточн.)	Почва	Отходы
Косметика, средства личной гигиены	TiO_2, ZnO, фуллерен C_{60}, Fe_2O_3, Ag	–	▼	–	▼	–	–
Катализаторы, смазки, присадки к топливу	CeO_2, MoS_3, Pt	▼	▼	–	▼	–	–
Покрытия, краски	TiO_2, SiO_2, Ag, квантовые точки	▼	▼	–	▼	–	–
Обработка воды, рекультивация среды	Fe, Fe – Pd, полиуретан	–	▼	▼	▼	▼	–
Агрохимикаты	пористый SiO_2 (в качестве носителя)	▼	▼	–	–	▼	–
Пищевая упаковка	TiO_2, Ag, наноглина	–	–	–	–	▼	▼
Фармацевтические препараты	нанопрепараты, нанонаполнители	–	–	▼	▼	▼	–

«▼» – поступает в среду; « – » – не поступает в среду.

циума; разработке новых средств защиты на производствах ультрадисперсных структур; детекторов и сенсоров, контролирующих допустимые нормы присутствия в среде тех или иных видов наночастиц, разработка методов лечения последствий их проникновения в биоорганизмы.

7.1. Перспективы применения нанотехнологий

Нанотехнологии и наноустройства являются закономерным шагом на пути совершенствования техники и приближения к использованию волновых свойств элементарных частиц. За наномиром (рис. 7.1) лежат области пико- (10^{-12}), фемто- (10^{-15}), атто- (10^{-18}) и т.д. миров, в которых материя (поля и частицы) обладает пока еще слабо предсказуемыми, неизвестными параметрами. Для внедренных нанотехнологий характерны очень скромные достижения: продаются самоочищающиеся покрытия и упаковки, позволяющие дольше сохранять свежими продукты питания; препараты для защиты и восстановления двигателей; присадки для топлива и бетонных покрытий; наноглина на основе монтмориллонита и морских водорослей, а также ассортимент других наноматериалов и наноизделий. В табл. 7.3 приведены показатели темпов роста наноиндустрии в мире и России.

Таблица 7.3.

Показатели темпов роста наноиндустрии

Показатели	2008	2015	Темп роста 2015/2008, %
Мировой рынок нанопродукции, млрд. долл. США	***700***	***1200…1500***	***171,4…214,2***
Объем производства продукции наноиндустрии в РФ, млрд. рублей	***20***	***900*** (в т.ч. ***180*** – экспорт)	***4500***

Из табл. 7.3 видно, что за семь лет (2008 – 2015 г.г.) объем мирового рынка наноизделий вырос в два раза. Футурологи (предсказатели будущего) утверждают, что в недалеком будущем нанотехнологии будут переживать триумф ввиду их проникновения во все отрасли производства:

– **материалы и промышленное производство**: разработка наноструктурированных металлов, керамик и полимеров строго определенных форм без механической обработки; улучшение печати вследствие применения наночастиц, обеспечивающих наилучшие свойства как красителей, так и пигментов; карбиды с вяжущими и гальваническими покрытиями и защитными слоями для режущих инструментов; электронные, химические и структурные приложения; новые стандарты измерения в наномасштабе; наноконструирование микросхем с высоким уровнем интегральности и функциональности;

– **наноэлектроника и компьютерная технология**: наноструктурированные микропроцессоры; коммуникационное оборудование с более высокой передающей частотой и более полной утилизацией оптического спектра для обеспечения, по крайней мере, десятикратного увеличения полосы пропускания с последующим использованием в бизнесе, образовании, индустрии развлечений и обороне; легкие запоминающие устройства с емкостями порядка мультитерабитных; интегральные наносенсорные устройства минимального размера, веса, энергопотребления, способные собирать, обрабатывать и передавать огромное количество данных;

– **медицина и здоровье**: эффективное проектирование генома, что вызовет революцию в диагностике и терапии; менее дорогое здравоохранение при использовании дистанционных и вживляемых устройств; новые составы и маршруты доставки лекарств, что значительно расширит их терапевтический потенциал, программируя доставку новых типов лекарств к ранее недостижимым участкам организма; повышение надежности стойких к отторжению искусственных тканей и органов; создание устройств для улучшения зрения и слуха; сенсорные системы, обнаруживающие возникновение заболевания в организме, что в конечном итоге, сместит акценты здравоохранения от лечения к раннему обнаружению и профилактике, изготовление нанороботов;

– **аэронавтика и исследование космического пространства**: маломощные, с радиационной защитой, высокопроизводительные компьютеры; нанооборудование для микроспутников; авиационная электрони-

ка, появившаяся благодаря наносенсорам и наноэлектронике; теплозащитные и износостойкие наноструктурные покрытия;

– **окружающая среда и энергетика**: открытие упорядоченных мезопористых материалов MCM41, вырабатываемых нефтяной промышленностью, с размерами пор в интервале ***10…100 нм***, широко используемых для удаления ультратонких загрязнений; развитие упрочненных полимерных наноматериалов, которые могут заместить металлические компоненты в автомобильной промышленности, широкое использование таких нанокомпозитов может привести к уменьшению потребления бензина на ***1,5 млрд***. литров за срок всего годового выпуска автомобилей и уменьшить соответствующее выделение углекислого газа более чем на ***5 млрд.*** кг ежегодно; замена сажи в шинах наночастицами неорганических глин и полимеров, что приводит к производству экологически чистых, износостойких шин;

– **биотехнология и сельское хозяйство**: конструирование на молекулярном уровне биоразрушаемых химикатов для питания растений и защиты биоорганизмов от насекомых; улучшение генофонда животных и растений; снабжение генами и лекарствами животных и растений; опреснение морской воды с десятикратной экономией энергии (применение токопроводящих электродов из ориентированных углеродных нанотрубок с сильно развитой поверхностью); тестирование ДНК (такие технологии позволят растениеводам узнать, какие гены активизируются в растении при засолении или засухе);

– **государственная безопасность**: более изощренные системы виртуальной реальности, основанные на наноструктурной электронике, обеспечивающие более доступные и эффективные тренировки; возрастающее использование улучшенной автоматики и робототехники для компенсации сокращения количества личного состава армии, уменьшения риска в войсках и улучшения эксплуатационных качеств транспорта; достижение более высоких эксплуатационных качеств (меньший вес, более высокая прочность), требуемых для орудийных платформ, с одновременным уменьшением аварийности и снижением стоимости обслуживания; крайне необходимы улучшения в химических, биологиче-

ских, радиационных датчиках и в уходе за ранеными; конструктивное улучшение систем, используемых для управления и контроля за нераспространением ядерного оружия; комбинированные нано- и микромеханические приборы контроля систем ядерной защиты; более легкое и безопасное оборудование для транспортных систем, измерение, контроль и нейтрализация загрязнителей; развитие судебных исследований, высококачественные печать и гравировка защищенных от подделки документов и валюты.

Перспективами применения достижений нанотехнологий являются:

1) *в сфере здравоохранения*: возможное увеличение продолжительности жизни, улучшение ее качества и расширение физических возможностей человека;
2) *в фармацевтической отрасли*: с помощью нанотехнологий будет производиться около половины всей продукции;
3) *в химической промышленности*: уже изготавливаются нанокатализаторы для улучшения свойств бензина и пленки для долгого хранения продуктов питания;
4) *в транспортной промышленности*: будут созданы более легкие, быстрые, надежные и безопасные автомобили;
5) *в сельском хозяйстве и в сфере защиты окружающей среды*: увеличение урожайности сельскохозяйственных культур, обеспечение более экономичных способов фильтрации воды, развитие преобразователей солнечной энергии для снижения загрязненности окружающей среды и экономии природных ресурсов.

Использование нанотехнологий позволит в будущем решить ряд наиболее значимых для человечества проблем, одной из которых является обеспечение мировых энергетических потребностей (к 2025 году спрос на электроэнергию вырастет на ***50 %***). В настоящее время около ***1,6 млрд***. человек не обеспечены электроэнергией, а у ***2,4 млрд***. жителей планеты единственными источниками энергии и тепла являются сельскохозяйственные отходы и растительные материалы. Предполагается, что нанотехнологии позволят решить энергетические проблемы по-

средством применения более эффективного освещения, топливных элементов, водородных аккумуляторов, солнечных батарей, распределения источников энергии и децентрализации производства.

Наряду с восторженными отзывами об успехах в промышленном производстве наноизделий, возникли страхи перед нанотехнологиями. Они появились после опубликования книги Э. Дрекслера «Машины созидания» (1986). Автор нарисовал утопическую картину нанотехнологического будущего и затронул «обратную сторону» проникновения в наномир. Одной из опаснейших проблем Дрекслер считает появление «серой слизи», т.е. нанороботов, вышедших из-под контроля в результате случайной или намеренной порчи системы их управления. Для копирования самих себя они могут использовать в качестве строительного материала все и всех: леса, заводы, домашних животных, людей и т.д. С теоретической точки зрения такие нанороботы со своим потомством окажется в состоянии переработать всю биомассу Земли за считанные часы.

На сегодняшний день остро встают следующие вопросы:

− способна ли образовательная система подготовить достаточно квалифицированных специалистов в области нанотехнологии?

− может ли снижение стоимости нанопродукции сделать ее легкодоступной для террористов, чтобы разработать опасные микроорганизмы?

− каким будет эффект от вдыхания некоторых нановеществ, которые в настоящее время формируются на молекулярном уровне?

− что случится, если в окружающую среду будет выпущено большое количество наноматериала, начиная от компьютерных чипов и заканчивая краской для самолетов?

− не будут ли наноматериалы вызывать аллергию?

− не приведет ли вторжение наночастиц в наши тела к непредсказуемым последствиям?

− что случится, если наночастицы вызовут пересворачивание белка?

«Эти и другие вопросы, стоящие сегодня перед исследователями, действительно очень актуальны и важны. В бешеной гонке нанотехнологий ученые должны взять на себя всю полноту ответственности за

жизнь и здоровье других людей, чтобы не оказаться беззаботными фанатиками, совершившими «революцию» только лишь «во имя революции», не утруждая себя размышлениями о возможных трагических последствиях и катастрофах…».

7.2. Нанотехнологии в аграрно-промышленном комплексе

Нанотехнологии дали начало третьей научно-технической революции (информационная стадия развития человечества), которая породит новую реальность и изменит облик мира уже к началу второго десятилетия XXI в. (рис. 7.3).

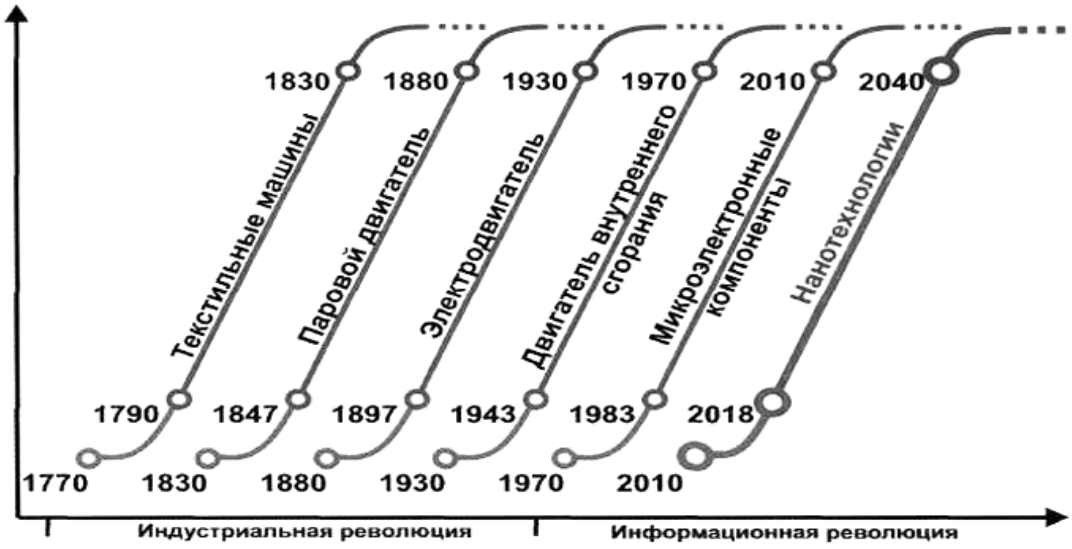
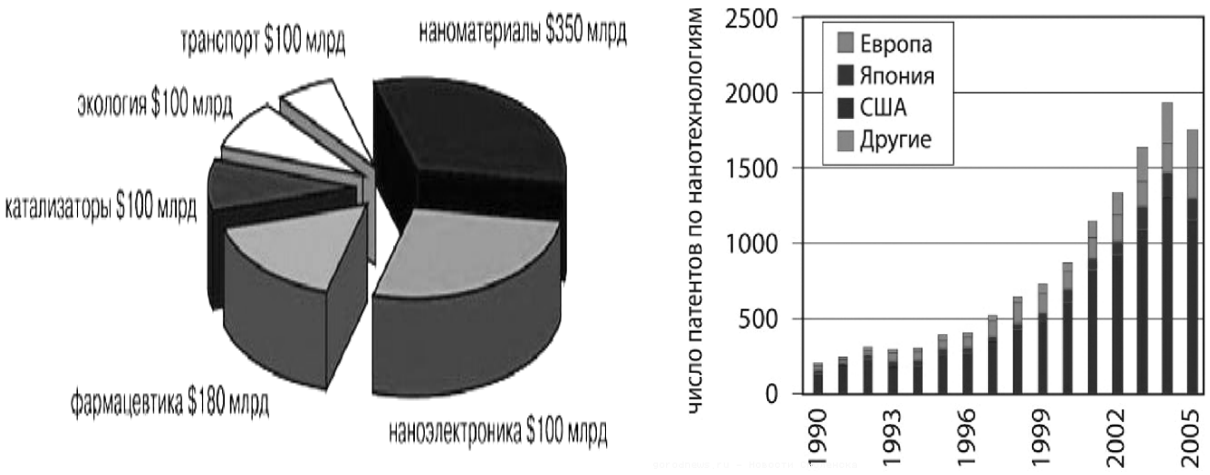


Рис. 7.3. *Виды революционных преобразований и этапы их реализаций*

В настоящее время агропромышленный комплекс (особенно земледелие) обладает низкой наукоемкостью и отстает в нанотехнологической гонке. Сельское хозяйство является важнейшей отраслью любого государства, так как обеспечивает его население продуктами питания и сырьем для изготовления предметов потребления. В России оно производит ***12 %*** валового общественного продукта и ***15 %*** национального дохода. В нем сосредоточено ***15,7 %*** производственных основных фондов.

Интенсификация сельского хозяйства, повышение его эффективности и расширение ареалов производства невозможно без внедрения достижений науки и техники. Однако созданная в России инфраструктура наноиндустрии, несмотря на высокое качество проводимых исследований и созданные научные центры, еще значительно отстает от мировых лидеров в области нанотехнологий (рис. 7.4).



а *б*

Рис. 7.4. *Финансовые вложения в различные отрасли* (*а*) *и количество патентов по нанотехнологиям в мире* (*б*)

Создание элементов инфраструктуры наноиндустрии в России направлено на получение новых знаний, а не на коммерческое использование результатов научных исследований. Это связано с отсутствием комплексного решения коммерческой задачи и государственной поддержки процесса коммерциализации наноиндустрии. Остро стоит вопрос об инновационной деятельности, связанной с разработкой и внедрением новых высокоэффективных, экономически и экологически целесообразных технологий.

Техногенное воздействие на биосферу нарастает с каждым годом. Увеличение антропогенной нагрузки на почву снижает устойчивость природных экосистем, а также увеличивает энергозатраты на рекультивацию земель. Это приводит к ощутимому недостатку натуральных продуктов питания. На рис. 7.5 показана производимая продукция, ко-

Рис. 7.5. *Продукты питания с сомнительным качеством*

торая признается экспертами вредной для здоровья человека. В этой связи нецелесообразно увеличение применения агрохимикатов и конфликтующих с природой технологий. Пренебрежение экологическими законами приближает человечество к природной катастрофе. Поэтому развитие нового этапа в агрохозяйстве надо начинать с культивирования иных подходов к земледелию для максимального снижения всевозможных рисков (зависимость величины и качества урожая от внешних условий; увеличивающиеся затраты энергии на производстве; побочные эффекты используемых технологий и т.п.).

«Сырьем» для агронанотехнологий служат не микро- и макроскопические объемы материала, а отдельные атомы, молекулы и их химические соединения. Основными направлениями использования нанообъектов в сельском хозяйстве и пищевой промышленности являются производство, переработка и хранение продукции агропромышленного комплекса, сельскохозяйственное машиностроение, технический сервис и экология. Конечная цель внедрения нанотехнологий в сельскохозяйственное производство – это создание благоприятной среды обитания человека и забота о его здоровье в течение всей жизни. В настоящее время наноматериалы используют в: растениеводстве, животноводстве, птицеводстве, рыбоводстве, ветеринарии, перерабатывающей промышленности, производстве сельхозтехники и т.д. Применение нанопрепаратов в растениеводстве повышает устойчивость растений к неблаго-

приятным внешним условиям и повышает урожайность в ***1***,***5***…***2*** раза. Такой эффект достигается вследствие малого размера наночастиц и их электрохимической нейтральности. В частности, наночастицы Mg позволят ускорить процесс фотосинтеза у растений. Соединения Si (силатраны) оказывают позитивное физиологическое воздействие практически на все биоорганизмы. Кремнеорганические биостимуляторы делают растения устойчивыми к погодным колебаниям от жары к холоду, усиливают защитные функции по отношению к болезням и вредителям. Кроме того, нанотехнологии применяют при послеуборочной обработке подсолнечника, табака, картофеля и хранении яблок.

В животноводстве и птицеводстве наноструктуры применяются при электрохимической очистке воздуха с обеспечением нормативных параметров микроклимата: температура, влажность, микробиообсемененность, газовый состав, запыленность, скорость движения воздуха, устранение запахов с сохранением тепловыделений животных. В России применяют наночастицы железа для повышения жизнестойкости и продуктивности животных. Также используется экологически чистая нанотехнология консервирования силоса, что позволяет повысить сохранность кормов до ***95 %***. При подготовке кормов нанотехнологии обеспечивают повышение продуктивности в ***1***,***5***…***3*** раза, сопротивляемость стрессам, падеж скота уменьшается в ***2*** раза.

В молочной промышленности для насыщения пищевого сырья биоактивными компонентами применяют витаминные наночастицы. В фильтрах и другом оборудовании предприятий по переработке молока используют наночастицы Ag, Cu и другие для: ингибирования процессов брожения и скисания; дезинфекции помещений и инструментов; хранения молока в упаковках.

Для механизмов и машин, работающих в сельском хозяйстве, на основе наноматериалов созданы препараты, уменьшающие трение и износ деталей, что увеличивает срок службы используемой техники. Наночастицы выступают в роли катализаторов горения для биотоплива и гидрирования растительного масла в масложировой промышленности. Наноэлектротехнологии применяют для комбинированной сушки зерна,

что снижает микроповреждения семян до ***6 %*** и улучшает их посевные качества на ***5 %***. Нанобиотехнологии позволяют выявить гены, ответственные за устойчивость к стрессам, инфекционным заболеваниям, а также гены, отвечающие за хозяйственно-ценные признаки и рецессивные мутации.

Таким образом, агронанотехнологии позволяют:

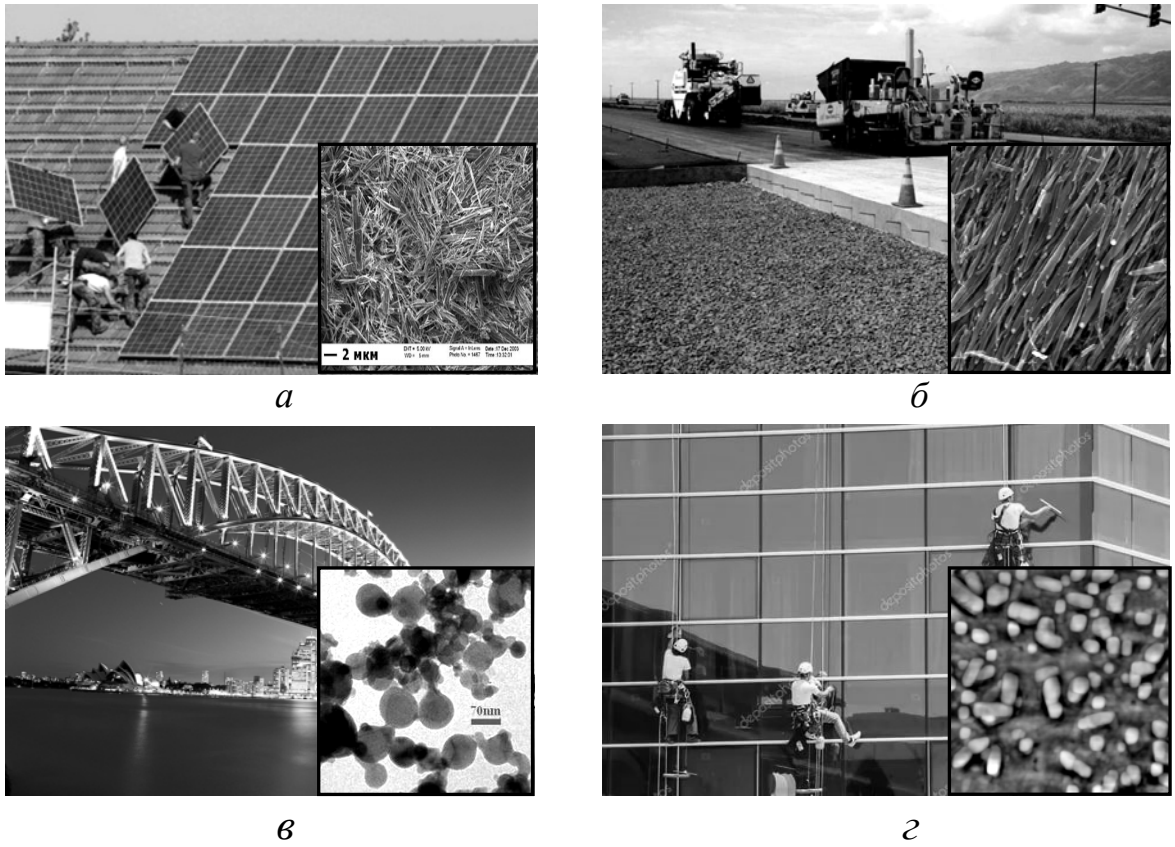
– повысить безопасность производства и качество продукции;
– сократить затраты при выращивании растений;
– улучшить качество посевного материала;
– снизить заболеваемость и повысить устойчивость к вредителям;
– увеличить урожайность растений;
– получить экологически чистую (безопасную) продукцию.

Однако существует угроза потери контроля человека над используемыми процессами. Кроме того, вызывает обоснованную тревогу и возможное неблагоприятное воздействие аграрной продукции, полученной с применением нанотехнологий, на здоровье человека и состояние окружающей среды. Поэтому до тех пор, пока не будут получены достоверные сведения о возможных последствиях применения нанотехнологий и не будет разработан свод правил для защиты человека и других биоорганизмов, необходимо с осторожностью относиться к познанию наномира, вплоть до моратория на отдельные научные исследования.

7.3. Наноматериалы в строительстве

Использование современных конструкционных материалов ограничивается тем, что увеличение их прочности приводит к снижению пластичности. Создание конструкционных материалов, обладающих повышенной прочностью и пластичностью, износостойкостью, низкой воспламеняемостью при облегченном весе и более рациональных при использовании в строительном деле является первоочередной задачей технического применения наноматериалов (рис. 7.6).

Технологии в строительной сфере направлены, в первую очередь, на повышение функциональных характеристик зданий, а не на внедре-



а *б*

в *г*

Рис. 7.6. *Применение наноматериалов в строительстве*: *солнечные батареи на крыше дома* (*а*, вставка – *нанопроволока* TiO_2 *на подложке из* Si); *бетонное покрытие дороги* (*б*, вставка – *углеродные нанотрубки*); *современный стальной мост* (*в*, вставка – *наночастицы* Cu); *современные окна* (*г*, вставка – *пленка с наночастицами* SnO_2)

ние новых строительных материалов, в том числе и с наноструктурой. На данный момент существуют следующие перспективы использования наноматериалов в строительстве (табл. 7.4):

– создание фундамента с саморегуляцией усадки грунта;

– разработка конструктивных элементов, реагирующих на повреждения или деформацию;

– применение солнечных батарей в качестве ограждающих конструкций;

– изобретение покрытий, восприимчивых к психическому и физическому состоянию людей;

– создание функциональных покрытий;

– увеличение показателей прочности и надежности зданий.

Таблица 7.4.

Применение нанопродукции в строительстве

Наноматериал	Архитектурные / строительные материалы	Ожидаемая польза
Углеродные нанотрубки	Бетон, керамика. Сенсоры /актюаторы. Солнечные батареи	Механическая прочность, предотвращение трещин. Улучшение механических и тепловых свойств. Мониторинг структуры в реальном времени. Повышение эффективности
Наночастицы SiO_2	Бетон. Керамика. Окна	Механическая прочность. Хладагент, пропускание света, стойкость к огню. Огнезащита, противоотражение
Наночастицы TiO_2	Цемент. Окна. Солнечные батареи	Быстрая и более полная гидратация, самоочистка. Супергидрофильность, самоочистка. Повышение эффективности
Наночастицы Fe_2O_3	Бетон	Повышение прочности на сжатие, стойкость к абразивному износу
Наночастицы Cu	Сталь	Свариваемость, стойкость к коррозии, формуемость
Наночастицы Ag	Покрытия/краски	Биоцидная активность

Наиболее широко используемыми материалами, созданными на основе нанотехнологий, являются *нанобетон*, *наносталь* и *нанопокрытия*. *Нанобетон* отличается высокой прочностью и огромным сроком службы, который может достигать до ***500*** лет. Этот материал активно используется для возведения небоскребов, больших мостов, куполов над атомными объектами и т.д. *Наносталь* также широко применяется в строительстве ввиду своей особой прочности и стойкости. *Нанопокрытия* используются для защиты зданий от внешних воздействий. Например, внедрение в поверхностные слои стекла ионов серебра вызывает разрушение метаболизма микробов и грибков. Такое стекло предлагают использовать в больницах и ванных комнатах жилых помещений. Если на поверхность такого наностекла нанести тонкий слой оксидов металлов In_2O_3-SnO_2, то его коэффициент теплопередачи снижается на ***70*** …***80 %***, а теплопроводность стеклопакета с его использованием – в ***2*** …***2***,***5*** раза. Еще одним достоинством этого стекла является его полное

самоочищение, дождь будет смывать любое загрязнение. *Инновационные пленки* имеют особые пигменты, позволяющие отражать до ***80 %*** инфракрасных (тепловых) лучей и не позволяющие конструкциям перегреваться. В результате пленка защищает как окна, так и само помещение от перегрева, продлевая этим срок службы конструкции и снижая затраты на кондиционирование. В настоящее время специальным составом защищают фасады зданий не только от грязи, но и от плесени, мхов, грибков и ультрафиолетового излучения.

В России при изготовлении систем водоснабжения, отопления и газоснабжения используют нанокомпозитные трубы, которые имеют невысокую стоимость и в несколько десятков раз превосходят металлические аналоги по эксплуатационным свойствам. В любом виде строительства можно использовать стеклопластиковую композитную арматуру. Она обладает: удельным весом в ***4*** раза меньшим, чем у стали; химической стойкостью; высокой прочностью; низкой электропроводностью и теплопроводностью, а также не подвергается коррозии. Перспективными наноэлементами для строительной отрасли являются *фулерены* и *нанотрубки*. Фуллерены могут удерживать на своей поверхности слой ориентированных молекул воды толщиной ***20…80 нм***. Это значительно повышает подвижность и прочность бетона, но стоимость нанотрубок и фуллеренов очень высока (***1*** грамм чистого фуллерена C_{60} стоит ***100 $***).

Одним из перспективных направлений технологии ведения дорожных работ называют способ создания нанопленки на дороге. Эмульсионно-минеральная смесь, в состав которой входят мелкая фракция щебня, битумная эмульсия и минеральные наполнители наносится на поверхность асфальта. Смесь можно изготавливать прямо на месте строительства с помощью самоходной или прицепной смесительно-распределительной установки. Полученная холодная смесь, нанесенная на асфальт, образует прочный верхний слой износа («нанопленку»). В силу того, что смесь застывает очень быстро, движение на ремонтируемом или вновь созданном участке дороги открывается всего через несколько часов после укладки слоя. Покрытие наносится на влажный асфальт, исключением являются места скопления жидкости.

Нанотехнологии в строительстве проявляются:

– в теоретических и экспериментальных исследованиях, направленных на разработку методов наноструктурного модифицирования материалов;

– в изучении количественных и качественных изменений свойств материалов;

– в разработке технологических процессов получения различных видов строительных материалов, изделий и конструкций с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Несмотря на то, что новые технологии и материалы уже внедряются в строительную отрасль, их доля еще достаточно невелика (менее 1% в общем объеме материалов строительного сектора).

Не менее важные вопросы ставит промышленная экология о реакционной способности наночастиц, связи их свойств с токсичностью, загрязнении ими среды обитания человека. Это связано с тем, что изначально “безопасные” наноматериалы подвергаются изменениям. Они могут претерпеть физические, химические или биологические превращения (сорбция, агрегация, окисление, восстановление, биотрансформация) под воздействием внешнего окружения (химические элементы, кислотность среды, соленость воды, микробы, бактерии и т.д.). Например, углеродные нанотрубки из дорожных покрытий, не должны вымываться сильными ливнями и накапливаться в воде, через которую они поступают в биоорганизмы. Поэтому приоритетом при внедрении наноматериалов в строительстве должна быть забота о здоровье человека, его безопасности и сохранении ноосферы.

7.4. Биологическая безопасность

«*Может случиться в будущем, что процесс, который до настоящего времени считался необратимым, окажется обратимым в результате какого-нибудь нового открытия или изобретения. Тогда все здание II начала термодинамики разрушится...*». *Макс Планк*

Термодинамический закон возрастания энтропии утверждает: все процессы движутся в направлении разрушения, деградации и распада. Управление нанопроцессами возможно позволит вмешиваться в законы природы и видоизменять их, переводя в желаемое русло. С помощью нанотехнологий возможно удастся получить новые самовосстанавливающиеся материалы, а также оригинальные источники энергии. В настоящее время практически все естественные науки (химия, физика, биология, биомедицина, микроэлектроника) исследуют атомы, молекулы и их системы. Они открывают большие перспективы в познании и управлении процессами в мире элементарных частиц (см. рис. 7.1).

Увлекаясь картинами радужного будущего, не следует упускать из виду сценарий нежелательного развития событий, связанных с внедрением активных синергетических наносистем. Наночастицы, наноматериалы и наномашины могут существенно изменить русло *глобального мутационного процесса.* Известный русский математик С.П. Курдюмов (один из основателей синергетического движения в России) говорил, что человечество живет «в режиме с обострением, под которым следует понимать экстремальную фазу развития, сверхбыстрое нарастание нелинейных неустойчивых процессов, порождающих хаос и… креативность».

Наука вплотную подошла к созданию биологических организмов, которые отсутствуют в природе. Ученые Японии «собрали» молекулу, отвечающую за наследственность и состоящую из двух нуклеотидов. Создание нового генетического алфавита откроет «ящик Пандоры» по конструированию искусственных живых организмов. Кроме того, наносистемы, созданные искусственным образом, могут способствовать зарождению новых форм жизни. Малые размеры и разнообразие наночастиц позволяют им связываться с нуклеотидами, вызывая, например, образование ДНК-аддуктов (рис. 7.7). Это можно использовать для реализации целей метаболической и генной инженерии, но несет в себе риски изменения экспрессии генов, а также появления мутагенного и канцерогенного эффектов. Кроме того, наночастицы могут выступить в качестве катализаторов неуправляемого биологического процесса, вступив

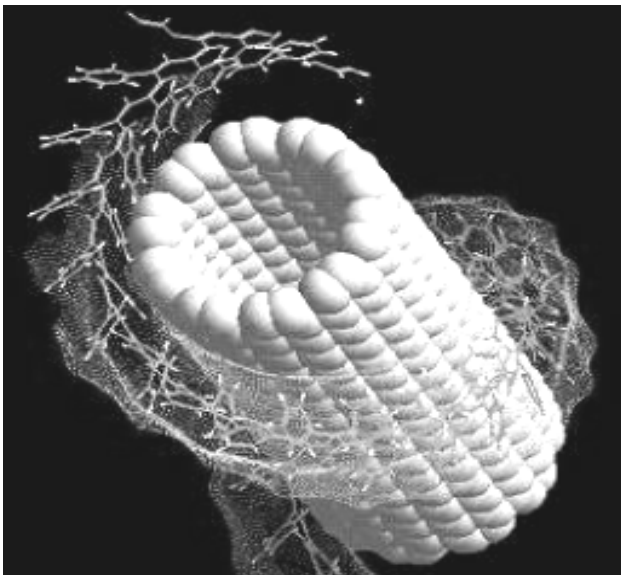


Рис. 7.7. *Компьютерная модель взаимодействия генов с нанообъектом*

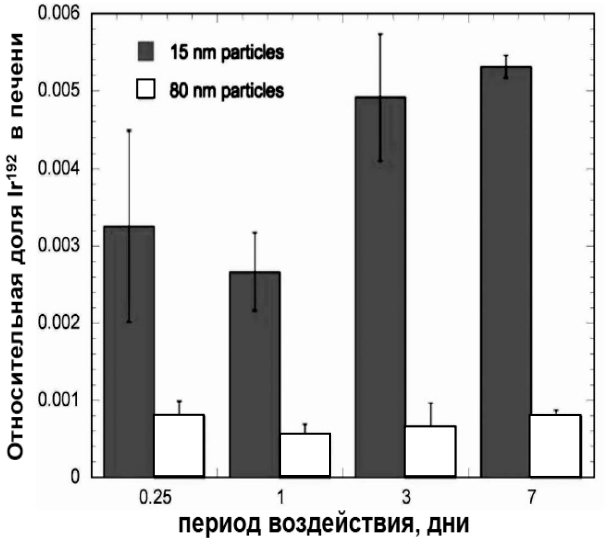
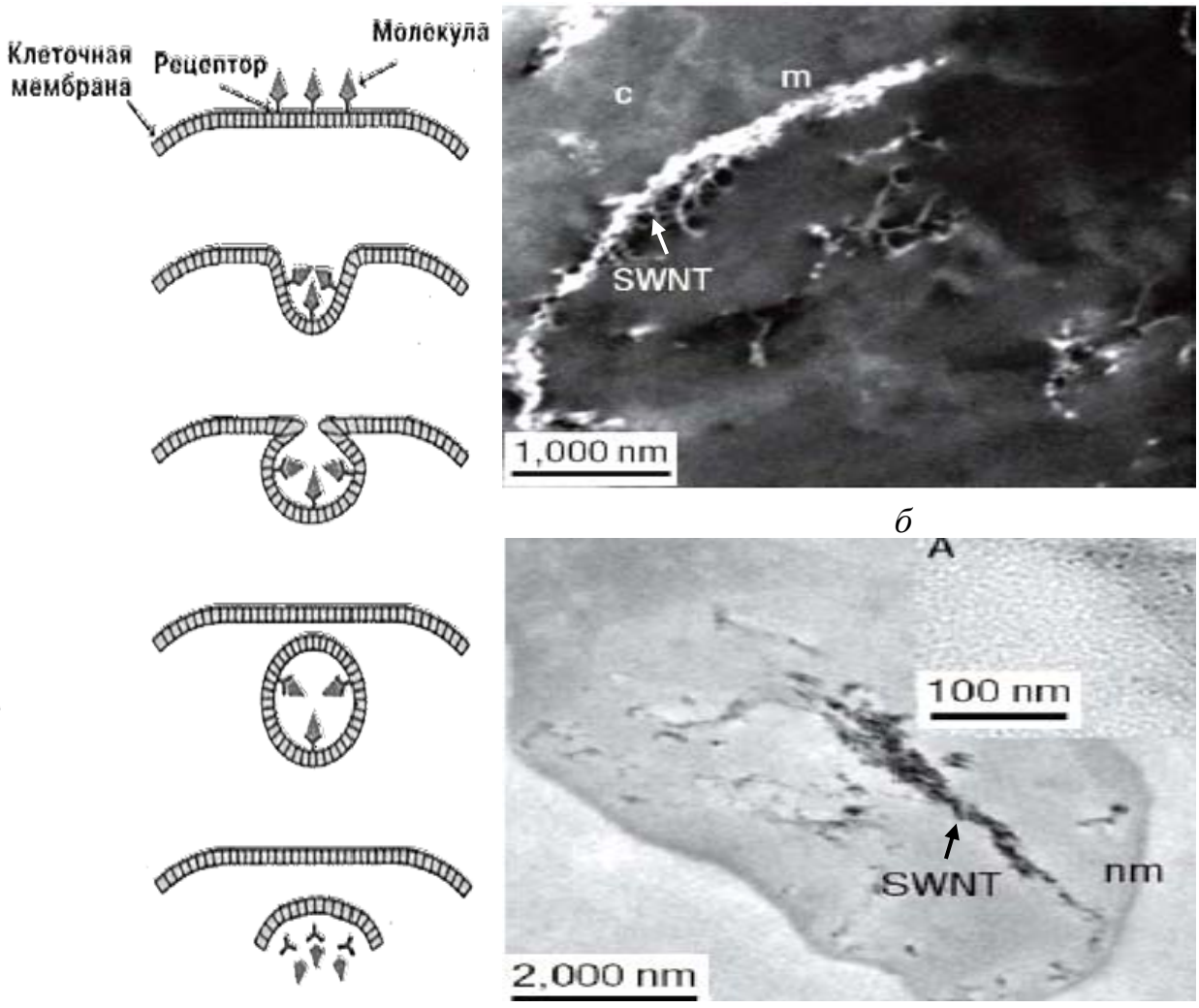


Рис. 7.8. *Диаграмма накопления наночастиц* Ir^{192} *в печени крыс при ингаляции*

в реакцию с древними доклеточными образованиями. Это приведет к появлению целой плеяды специфических раздражителей, обладающих мутагенной активностью, т.е. способностью поражать гены и хромосомы. В пределах второго закона термодинамики и пока неизвестных биологических ограничений эти мутагенные образования не жизнеспособны, т.е. их развитие сдерживается некими скрытыми биоинформационными составляющими эволюционного процесса.

С появлением нанотехнологий завершился пассивный период *глобального мутационного процесса*, наступила эра активного влияния человека на ноосферу. Последствия этой деятельности проявляются в мутациях растений, животных и самого человека. В качестве примера на рис. 7.8 приведена диаграмма накопления нерастворимых наночастиц Ir^{192} в печени крыс при вдыхании из воздуха.

Имея высокоразвитую поверхность, наночастицы являются высокоэффективными адсорбентами. Это делает наноматериалы потенциально полезными для вывода из организма вредных примесей. Однако возможна обратная ситуация, когда «вредные» вещества присоединяются к наночастицам и проникают в клетки организма (рис. 7.9). Многие наноматериалы обладают гидрофобными свойствами или несут электри-



а *б* *в*

Рис. 7.9. *Стадии проникновения углеродной нанотрубки в клетку* (*а*); *нанотрубка на клеточной мембране* (*б*); *нанотрубка в ядре клетки* (*в*)

ческий заряд. Это увеличивает шансы присоединения к ним различных токсикантов, а также их проникающую способность.

В силу малого размера наночастицы не распознаются защитными системами организма, не подвергаются биологическому изменению и не выводятся из организма. Защитные тела человеческого организма (макрофаги) «не отслеживают» объекты с размером менее ***70 нм***. Это приводит к тому, что накопленные в воде, микроорганизмах, растениях и продуктах животного происхождения наночастицы поступают в организм человека. Основные пути попадания наночастиц в тело человека из окружающей среды (желудочно-кишечный тракт (ЖКТ), кожа и дыхательные пути, центральная и периферическая нервные системы). В

Рис. 7.10. *Стандартный костюм химической защиты*

частности, наночастицы с размером ***1 нм*** не достигают легочных альвеол, а оседают в верхних дыхательных областях легких. Наночастицы с размером ***5 нм*** депонируются в носу, зеве, трахеях, бронхах и альвеолах. Наночастицы с размером более ***20 нм*** (более ***50 %*** всех видов наночастиц) оседают в альвеолах. Надо отметить, что стандартные средства защиты (рис. 7.10) не могут обеспечить отсутствия проникновения наночастиц в организм человека.

Для исследования мест сосредоточения наночастиц в биоорганизме используется флуоресцентная микроскопия. В эксперименте наночастицы Fe_2O_3, покрытые SiO_2, с флуоресцентным маркером вводились подопытным мышам. Минимальное количество наночастиц осаждалось в легких мышей, а, кроме того, вводимые наноструктуры проникали через гематоэнцефалический барьер (см. ***пункт 6.4***, ***Глава 6***, ***Том 3***).

Приведенные факты указывают на необходимость введения токсилогического контроля при использовании изделий наноиндустрии, особенно, в отношении окружающей среды и продуктов питания. Самые подробные исследования должны быть проведены в отношении влияния наночастиц на гены и клетки живых организмов, а также мутационных свойств нанообъектов. Например, до сих пор неясны принципы воздействия наночастиц золота на мужские гаметы. Предполагают, что наночастицы золота осаждаются в борозде молекулы ДНК, видоизменяя при этом программы моделирования генов в биоорганизме. Эту гипотезу подтвердили исследования в Таиланде, ученые обнаружили наночастицы Au в сперматозоидах, их ядрах и жгутиках, что приводит к снижению их подвижности и изменению структуры. Отметим, что не предусмотрев сегодня результатов влияния наночастиц на гены, завтра можно получить непоправимые последствия.

Планируемое применение нанороботов в медицинских целях создает дополнительные угрозы ноосфере со стороны нанотехнологий. Несмотря на позитивные стороны их деятельности (доставка необходимых лекарственных средств в локальные места организма, очистка клеток от шлаков, контроль за общим состоянием и т.п.), они несут угрозы по дестабилизации работы биоорганизмов при потере внешнего управления деятельностью этих «демонов Максвелла». Они могут перенять у клетки ее программу, начать самовоспроизводиться, заботиться о потомстве, а затем вступить в конфликт с генами и макрофагами биоорганизма. Как отмечает профессор Ю.И. Евдокимов: «…развитие нанотехнологий, опережающее токсикологическую оценку создаваемых продуктов, может сослужить плохую службу этому новому направлению в науке и биотехнологии».

Поэтому

Несмотря на риски и опасности, связанные с внедрением наноматериалов и нанотехнологий, не следует отказываться от новых изделий и методов их изготовления из-за страха перед возможными неприятными последствиями и продолжать движение по пути познания тайн Природы.

7.5. Крупнейшие научные центры нанотехнологий

1. Россия:

а) ГК «Роснанотех» Государственная корпорация «Российская корпорация нанотехнологий» создана в Российской Федерации в соответствии с Федеральным законом «О Российской корпорации нанотехнологий» № 139-ФЗ от 19 июля 2007. Корпорация содействует реализации государственной политики в сфере нанотехнологий, финансируя инвестиционные проекты по производству нанотехнологической продукции, содействует развитию инфраструктуры в сфере нанотехнологий и поддерживает программы подготовки и переподготовки кадров.

б) ЗАО «Нанотехнология МДТ» – российская компания, созданная в Зеленограде в 1989 году. Занимается производством сканирующих зондовых микроскопов для образования, научных исследований и мелкосерийного производства. В настоящее время компания производит четыре модельных ряда, а также широкий ассортимент аксессуаров и расходных материалов: кантилеверы, калибровочные решетки, тестовые образцы.

в) ООО «АИСТ-НТ» – российская компания, созданная в Зеленограде в 2007 году. Занимается производством сканирующих зондовых микроскопов для образования, научных исследований и мелкосерийного производства. В настоящее время компания производит два уникальных прибора, а также широкий ассортимент аксессуаров и расходных материалов.

г) ООО «Нано Скан Технология» – компания, основанная в Долгопрудном в 2007 году. Специализируется на разработке и производстве сканирующих зондовых микроскопов и комплексов на их основе для

научных исследований и образования. В настоящее время компания разработала и производит две модели сканирующих зондовых микроскопов и три научно-исследовательских комплекса на основе СЗМ.

2. США:

Центры развития нанотехнологий, финансируемые Национальным научным фондом (NSF):

а) Национальная сеть нанотехнологической инфраструктуры (National Nanotechnology Infrastructure Network, NNIN), включающая 13 организаций, занимающихся нанотехнологиями. Ведущей организацией является Корнелльский университет.

б) Центр иерархического производства (Center for Hierarchical Manufacturing, CHM) при Университете Массачусетса − Амхерст.

в) Центр наномасштабных химических, электрических и механических производственных систем (Center for Nanoscale Chemical-Electrical-Mechanical Manufacturing Systems, Nano-CEMMS) при университете Иллинойса.

г) Центр скоростного нанопроизводства (Center for High Rate Nanomanufacturing, CHN), базирующийся в Северо-Восточном университете.

д) Центр масштабируемого и интегрированного нанопроизводства (The Center for Scalable and Integrated Nanomanufacturing, SINAM) при Калифорнийском университете в Беркли.

3. Германия:

Creavis – исследовательское подразделение корпорации Degussa.

Контрольные вопросы

1. Какие *виды продукции* выпускает наноиндустрия?
2. Какие *риски для биоорганизмов* существуют со стороны наноматериалов?
3. Как используются *нанотехнологии* в промышленности?
4. Какие *устройства* изготавливает *наноэлектроника*?
5. Какие *задания* ставит *медицина* перед нанотехнологами?
6. Как используют *нанотехнологии* при *исследовании окружающей среды* и *космоса*?
7. Какую *пользу* могут принести нанотехнологии *сельскому хозяйству*?
8. В каких *областях государственной безопасности* можно использовать *наноматериалы* и *нанотехнологии*?
9. Каковы *перспективы* приложений *нанотехнологий*?
10. Какая *инфраструктура наноиндустрии* применяется в *агро-промышленном комплексе России*?
11. Какие *достижения* науки о нанообъектах применяют в *агро-промышленном комплексе*?
12. *Что* позволяют делать *агронанотехнологии*?
13. Каковы *перспективы* использования *наноматериалов в строительстве*?
14. *Какие наноматериалы* и *для каких целей* применяют *в строительстве*?
15. Что такое *нанобетон*, *наносталь*, *нанопокрытия*?
16. Как *используются нанотехнологии* при нанесении *дорожных покрытий*?
17. В чем состоит *биологическая опасность* применения нанотехнологий?
18. Что такое *активный период глобального мутационного процесса*?
19. Какие *крупнейшие научные центры нанотехнологий* вы знаете?

Список использованных источников

1. Азаренков Н.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов / Н.А. Азаренков, А.А. Веревкин, Г.П. Ковтун // Учебн. изд. – Харьков: Изд-во ХНУ. – 2009. – 69 с.

2. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрытия, нанотехнологии / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк и др. // Учебн. изд. – Харьков: Изд-во ХНУ. – 2009. – 209 с.

3. Avrami M. Kinetic of phase change. I. General theory // J. Chem. Phys. – 1939. – Vol. 7, № 12. – P.P. 1103-1112, doi: 10.1063/1.1750380.

4. Алексеев А.Ф. Некоторые особенности получения ультрадисперсных порошков оксидов меди и иттрия криохимическим способом / А.Ф. Алексеев, Е.В. Дякин, К.К. Палеха и др. // Порошковая металлургия. – 1990. – №1. – С. 1-4.

5. Алехин В.П. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов / В.П. Алехин, В.А. Хоник // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1992. – 286 с.

6. Алиев С.А. Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках. – Баку: Элм, 2007. – 286 с.

7. Алферов Ж.И. Наноматериалы и нанотехнологии / Ж.И. Алферов, А. Л. Асеев, С. В. Гапонов и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2003. – № 8. – С. 3-13.

8. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов / М.И. Алымов // Учебн. изд. – М.: МИФИ. – 2004. – 32 с.

9. Альтман Ю. Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений / Ю. Альтман // Научн. изд. – М.: Техносфера. – 2006. – 424 с.

10. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал. – 2002. – Т.46, № 5. – С. 50-56.

11. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля // Учебн. изд. – М.: Академия. – 2005. – 117 с.

12. Анищик В.М. Наноматериалы и нанотехнологии / В.М. Анищик, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок, Н.К. Толочко, В.М. Федосюк // Научн. изд. – Минск: Изд. центр БГУ. – 2008. – 375 с.
13. Антоненко С.В. Технология наноструктур / С.В. Антоненко // Учебн. изд. – М.: МИФИ. – 2008. – 116 с.
14. Антонец И.В. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких плёнок различных металлов / И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, Е.А. Голубев // Журнал технической физики. – 2004. – Т.74, № 3. – С. 24-27.
15. Astrova E.V. Morphology of macro-pores formed by electrochemical etching of p-type Si / E.V. Astrova, T.N. Borovinskaya, A.V. Tkachenko et al. // J. Micromech. Microeng. – 2004. – № 14. – P.P. 1022-1028.
16. Балоян Б.М. Наноматериалы: Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов // Учебн. изд. – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», филиал «Угреша». – 2007. – 125 с.
17. Barnsley M.F. Superfractals / M.F. Barnsley. – Cambridge: Cambridge University Press. – 2006. – 464 p.
18. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ / В.В. Болдырев // Научн. изд. – Новосибирск: Наука. – 1983. – 65 с.
19. Бражников С.М. Вакуум-сублимационный способ получения ультрадисперсных порошков неорганических солей / С.М. Бражников, М.Б. Генералов, Н.С. Трутнев // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2004. – № 12. – С. 12-15.
20. Булыгина Е.В. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование / Е.В. Булыгина, В.В. Макарчук, Ю.В. Панфилов и др. – М.: Сайнс-Пресс. – 2006. – 80 с.
21. Безсонюк С.А. Компьютерное моделирование самоорганизации фрактальных кластерных нанодендритов / С.А. Безсонюк, Я.В. Лерх, Т.М. Жуковская // Ползуновский вестник. – 2005. – № 4-1. – С. 143-151.
22. Беленький В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации

/ В.З. Беленький // Научн. изд. – М.: Наука. – 1980. – 88 с.

23. Беленький М.А. Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов // Справ. изд. – М.: Металлургия. – 1985. – 288 с.

24. Белый А.В. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев / А.В. Белый, Г.Д. Карпенко, Н.К. Мышкин // Научн. изд. – Москва: Машиностроение. – 1991. – 208 с.

25. Божокин С.В. Фракталы и мультифракталы / С.В. Божокин, Д.А. Паршин // Учебн. изд. – Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика". – 2001. – 128 с.

26. Бурцев В.А. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках / В.А. Бурцев, Н.В. Калинин, А.В. Лучинский // Научн. изд. – М.: Энергоатомиздат. – 1990. – 288 с.

27. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров // Научн. изд. – М.: Логос, 2000. – 272 с.

28. Vasiliev S.V. Analysis of the transient behavior of nucleation in the $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ glass / S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov // J. of Alloys and Compounds, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.059.

29. Верещагина Я.А. Физическая химия наноматериалов / Я.А. Верещагина // Учебн. изд. – Казань: Казан. ун-т. – 2016. – 120 с.

30. Вишенков С.А. Химические и электрохимические особенности осаждений металлопокрытий / С.А. Вишенков // Научн. изд. – М.: Машиностроение. – 1975. – 312 с.

31. Встовский Г.В. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж. Бунин // Научн. изд. – Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика". – 2001. – 116 с.

32. Гаджиев Р.Д. Методы получения аморфных и микрокристаллических сплавов / Р.Д. Гаджиев, Л.Г. Азимова, К.Г. Исмаилова, М.Б. Бабанлы // Процессы литья. – 2011. – № 6(90). – С. 63-69.

33. Галыгин В.Е. Современные технологии получения и переработки

полимерных и композиционных материалов / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин // Учебн. изд. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – 20162. – 180 с.

34. Ген М.Я. Левитационно-струйный метод конденсационного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их структур / М.Я. Ген, И.В. Платэ, Н.И. Стоенко и др. // В сб.: Физикохимия ультрадисперсных сред. – М.: Наука. – 1987. – С. 151-157.

35. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология / М.Б. Генералов // Научн. изд. – М.: ИКЦ “Академкнига”. – 2006. – 325 с.

36. Герасименко Н.Н. Кремний − материал наноэлектроники / Н.Н. Герасименко, Ю.Н. Пархоменко // Научн. изд. – М.: Техносфера. – 2007. – 352 с.

37. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А.М. Глезер // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т.XLVI, №5. – С. 57-63.

38. Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. // Zeitschrift für Metallkunde. – 1995. – Vol. 86. – P.P. 78-83.

39. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. – 2000. – V.48. – P.P. 1-29.

40. Gleiter H. Nanocrystalline materials: a way to solids with tunable electronic structure and properties? / H. Gleiter, J. Weissmuller, O. Wollersheim et al. // Acta Materialia. – 2001. – Vol. 48. – P.P. 737-745.

41. Глазов В.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В.М. Глазов, Л.М. Павлова // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1981. – 416 с.

42. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию / Ю.И. Головин // Учебн. изд. – М.: Машиностроение. – 2003. – 112 с.

43. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю.И. Головин // Науч. изд. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.

44. Григорьев С.Н. Нанесение покрытий и поверхностная модификация инструмента / Григорьев С.Н., Волосова М.А. // Науч. изд. – М.: МГТУ «СТАНКИН», Янус-К. – 2007. – 324 с.

45. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Рempель // Научн. изд. – М.: Физматлит. – 2000. – 224 с.
46. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев // Научн. изд. – М.: Физматлит. – 2005. – 416 с.
47. Гуткин М.Ю. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько // Научн. изд. – Санкт-Петербург: Янус. – 2000. – 178 с.
48. Gunter B. Ultrafine oxide powders prepareted by inert gas evaporation / B. Gunter, A. Kumpmann // Nanostruct. Mater. – 1992. – V.1, №1. – PP. 27-30.
49. Данилов Б.С. Получение тонкопленочных элементов микросхем / Б.С. Данилов // Научн. изд. – М.: Машиностроение.– 1986. – 235с.
50. Johnson W.A. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth / W.A. Johnson, R.E. Mehl // Trans. Amer. Inst. Min. Met. – 1939. – V. 135. – P.P. 416-452.
51. Дубровский В.Г. Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур / В.Г. Дубровский // Учебн. изд. – С.-Пб.: Фундаментальная и прикладная наука. – 2006. – 347 с.
52. Ежовский Ю.К. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования / Ю.К. Ежовский // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6, №1. – С. 56-63.
53. Елецкий А.В. «Экзотические» объекты атомной физики / А.В. Елецкий // Соровский образовательный журнал. – 1999. – № 47. – С. 86-95.
54. Жабрев В.А. Введение в нанотехнологию (общие сведения, понятия и определения) / В.А. Жабрев, В.И. Марголин, В.С. Павельев // Учебн. изд. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та. – 2007. – 172 с.
55. Запрягаев С.А. Нанотехнологии на основе углеродсодержащих материалов / С.А. Запрягаев // ИнВестРегион. – 2006. – №4. – С. 45-54.
56. Зоркий П.М. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы / П.М. Зоркий, И.Е. Лубнина // Вестник Московского университета, сер.2, Химия. – 1999. – Т.40, №5. – С. 300-307.
57. Ivanov V.V. Synthesis and dynamic compaction of ceramic nanopowders by techniques based on electric pulsed powder / V.V. Ivanov, Y.A. Kotov,

O.H. Samatov et al. // Nanostruct. Mater. – 1995. – V.6, №1-4. – PP. 287-290.

58. Iwama S. Nanometer-sized beta-Mn and amorphous Sb particles formed by the flowing gas evaporation technique / S. Iwama, K. Mihama // Nanostruct. Mater. – 1995. – V.6, № 1-4. – PP. 305–308.

59. Cappellia E. Surface characterisation of nano-structured carbon films deposited by Nd:YAG pulsed laser deposition / E. Cappellia, C. Scillettaa, S. Orlandob at al. // Thin Solid Films. – 2005. – V.482. – PP. 305-310.

60. Кипарисов С.С. Оборудование предприятий порошковой металлургии / С.С. Кипарисов, О.В. Падалко // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1988. – 448 с.

61. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси // Научн. изд. – М.: БИНОМ. – 2008. – 134 с.

62. Коваленко О.В. Кинетика процесса кристаллизации аморфного сплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ в широком диапазоне скоростей нагрева / О.В. Коваленко, С.Г. Рассолов // ФТВД. – 2018. – Т. 28, № 1. – С. 76-86.

63. Ковшов А.Н. Основы нанотехнологии в технике / А.Н. Ковшов, Ю. Ф. Назаров, И.М. Ибрагимов // Учеб. пос. – М.: МГОУ. – 2006. – 241 с.

64. Колесник И.В. Химические методы синтеза наноматериалов / И.В. Колесник, А.А. Елисеев // Учебн. изд. – М.: МГУ. – 2011. – С. 3-41.

65. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. матем. – 1937. – Т.1, № 3. – С. 355-359.

66. Коротаев А.Д. Наноструктурные и нанокомпозитные сверхтвердые покрытия / А.Д. Коротаев, В.Ю. Мошков, С.В. Овчинников и др. // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, вып. 5. – С. 103-116.

67. Корягин С.И. Способы обработки материалов / С.И. Корягин, И.В. Пименов, В.К. Худяков //Учебн. изд.– Калининград: КГУ.– 2000. – 448 с.

68. Котов Ю.А. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO_2 лазером / Ю.А. Котов, В.В. Осипов, М.Г. Иванов и др. // Журнал технической физики. – 2002. – Т.72, вып. 11. – С. 76-82.

69. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах, Ч.1.– М.: Мир, 1978. – 807 с.

70. Kriechbaum G.W. Superfine oxide powders – Flame hydrolysis and hydro-thermal syntesis / G.W. Kriechbaum, P. Kleinschmidt // Angew. Chem. Adv. Mater. – 1989. – V.101, №10. – PP. 1446-1453.
71. Кроновер Р. Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории / Р.Кроновер // Научн. изд. – М.: Постмаркет. – 2000. – 352 с.
72. Леонтьева О.Н. Синтез ультрадисперсных порошков железа методом гетерофазного взаимодействия / О.Н. Леонтьева, И.В. Трегубова, М.И. Алымов // Физика и химия обработки материалов. – 1993.– №5. – С. 156-159.
73. Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: Nanocrystallization, structure, and properties / K. Lu // Mater.Sci. Eng. –1996. – V.R16. – PP. 161-221.
74. Львов П.Е. Моделирование распада бинарных сплавов на основе метода функционала плотности свободной энергии / П.Е. Львов, В.В. Светухин // ФТТ. – 2017. – Т.59, вып. 2. – С. 345-350.
75. Львов П.Е. Влияние границ зерен на распределение компонентов в бинарных сплавах / П.Е. Львов, В.В. Светухин // ФТТ. – 2017. – Т.59, вып. 12. – С. 2425-2434.
76. Лякишев Н.П. Нанокристаллические структуры − новое направление развития конструкционных материалов / Н.П. Лякишев // Вестник российской академии наук. – 2003. – Т.73, № 5. – С. 422-425.
77. Лякишев Н.П. Наноматериалы конструкционного назначения / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов // Российские нанотехнологии.– 2006.– Т.1, № 1-2.– С.71-81.
78. Лякишев Н.П. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов // Научн. изд. – М.: ЭЛИЗ. – 2007. – 148 с.
79. Мазурин О.В. Стеклование и стабилизация неорганических стекол / О.В. Мазурин // Научн. изд. – Л.: «Наука». – 1978. – 62 с.
80. Макаров И.М. Рекристаллизация в нано- и микрокристаллических металлах, полученных методами интенсивного пластического деформирования / И.М. Макаров, А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Физика

твердого тела. – 2001. – вып. 1. – С. 136-151.
81. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт //Научн. изд.– М.: Институт компьютерных исследований.– 2002.– 656 с.
82. Манохин А.И. Новое в технологии получения материалов / А.И. Манохин, А.М. Поживанов, К.А. Блинов и др. // Научн. изд. – М.: Лейболд АГ. – 1990. – 448 с.
83. Марголин В.И. Основы нанотехнологии. Электронная литография и ионная имплантация / В.И. Марголин, В.А. Тупик // Учеб. пособие по дисциплине «Основы нанотехнологии». – С.-Пб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2000. – 56 с.
84. Машков Ю.К. Материалы и методы нанотехнологии / Ю.К. Машков, О.В. Малий // Учебн. изд. – Омск: ОмГТУ. – 2014. – 136 с.
85. Минько Н.И. Методы получения и свойства нанообъектов / Н.И. Минько // Учебн. изд. – М.: Изд-во «Флинта», Наука. – 2009. – 168 с.
86. Мирзоев Ф.Х. Кинетика нуклеации кластеров и формирование наноструктур в конденсированных системах / Ф.Х. Мирзоев / В сб. трудов ИПЛИТ РАН: “Современные лазерно-информационные и лазерные технологии” // Научн. изд. – М.: Интерконтакт Наука. – 2005. – С. 62-77.
87. Михайлов М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М.Д. Михайлов // Учебн. изд. – Санкт-Петербург: Изд-во Политехн. ун-та. – 2012. – 259 с.
88. Михневич Г.Л. Кинетика гетерогенной кристаллизации при образовании органического слитка / Г.Л. Михневич, В.Г. Заремба // Сб. «Кристаллизация и фазовые переходы». – Минск: Изд. АНБССР. – 1962. – С. 214-218.
89. Мищенко С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев // Научн. изд. – М.: Машиностроение. – 2008. – 320 с.
90. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. / Под ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шмарцева. – М.: Мир. – 1989. – 582 с.
91. Морохов И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок // Научн. изд. – М.: Энергоатомиздат. – 1984. – 224 с.

92. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 год / Под ред. П.П. Мальцева // Научн. изд. – М.: Техносфера. – 2006. – 14 с.
93. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова // Учебн. изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2008. – 368 с.
94. Нанотехнологии: библиографический указатель / сост.: Т.В. Ментова, С.Ю. Фролова // Библ. изд. – Ульяновск: УлГТУ. – 2007. – 69 с.
95. Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю.А. Чаплыгина // Научн. изд. – М.: Техносфера. – 2005. – 448 с.
96. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: прогноз направления исследования / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливистоса // Научн. изд. – М.: Мир. – 2002. – 292 с.
97. Насибулин А.Г. Разработка технологий получения наноразмерных порошков и углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы / А.Г. Насибулин // Автореф. … уч. степ. д.т.н. – С.-Пб.: С.-Пб. гос. политехн. университет. – 2011. – 32 с.
98. Неволин В.К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии / В.К. Неволин // Учебн. изд. – М.: МГИЭТ. – 1996. – 91 с.
99. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин // Научн. изд. – М.: Мир. – 1979. – 512 с.
100. Новакова А.А. Изучение процесса формирования нанокристаллической фазы в аморфном сплаве / А.А. Новакова, Т.Ю. Киселева // Учебн. изд. – М.: МГУ. – 2010. – 23 с.
101. Новиков Ю. Нанотехнология и нанометрология / Ю. Новиков, П. Тодуа // Наноиндустрия. – 2007. – №1. – С. 20-22.
102. Овидько И.А. Наномеханика квантовых точек и проволок / И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман // Научн. изд. – С.-Пб.: Янус. – 2004. – 165 с.
103. Орешкин В.В. Применение электрического взрыва проволочек для получения наноразмерных порошков / В.В. Орешкин, В.С. Седой, Л.И. Чемезова // Прикладная физика. – 2001. – № 3. – С. 94-102.
104. Осадько И.С. Микроскоп ближнего поля как инструмент для исследования наночастиц / И.С. Осадько // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, № 1. – С. 83-87.

105. Осминкина Л.А. Взаимодействие инфракрасного излучения со свободными носителями заряда в мезопористом кремнии / Л.А. Осминкина, Е.В. Курепина, А.В. Павликов и др. // ФТП. – 2004. – № 38. – С. 603-609.

106. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич // Научн. изд. – М.: Наука. – 1972. – 320 с.

107. Панфилов Ю.В. Нанотехнологии в инженерии поверхности / Ю.В. Панфилов // Инженерный журнал. – 2007. – № 1. – С. 14-24.

108. Пожарский А.Ф. Супрамолекулярная химия. Ч. 1. Молекулярное распознавание // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 9. – С. 32-39.

109. Прокошкин С.В. Эволюция структуры при интенсивной пластической деформации сплавов с памятью формы на основе Ti-Ni / С.В. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, С.В. Добаткин и др. // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т.97, № 6. – С. 84-90.

110. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс // Научн. изд. – М.: Техносфера. – 2005. – 336 с.

111. Пул Ч. Справочное руководство по физике. Фундаментальные концепции, основные уравнения и формулы / Ч. Пул // Справ. изд. – М.: Мир. – 2010. – 461 с.

112. Пчеляков О.В. Молекулярно-лучевая эпитаксия: оборудование, приборы, технологии / О.В. Пчеляков // УФН. – 2000. – Т. 170, вып. 9. – С. 993-995.

113. Рамбиди Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н.Г. Рамбиди, А.В.Березкин // Научн. изд. – М.: Физматлит. – 2008. – 454 с.

114. Ремпель А.А. Материалы и методы нанотехнологий / А.А. Ремпель, А.А.Валеева // Учебн. изд. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2015. – 136 с.

115. Решетняк Е.Н. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий / Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное матери-

аловедение. – 2008. – № 2. – С. 119-130.
116. Rumyantsev V.V. Exciton-like electromagnetic excitations in non-ideal microcavity supercrystals / V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk et al. // Nature. Scientific Reports. – 2014. – 4: 6945.
117. Rumyantsev V.V. Towards a History of Concepts of Light-Matter Coupling / V.V. Rumyantsev, K.V. Gumennyk // J. of Photonic Materials and Technology. – 2015. – 1(1) . – P.P. 1-9.
118. Rumyantsev V.V. Polaritons in a nonideal periodic array of microcavities / V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk et al. // Superlatices and Microstructures. – 2016. – V. 89. – P.P. 409-418.
119. Румянцев В.В. Поляритонные возбуждения в неидеальной цепочке микрорезонаторов с квантовыми точками / В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник // ФТТ. – 2017. – Т.59, № 4. – С. 741-747.
120. Румянцев В.В. Влияние упругой деформации на дисперсионные характеристики поляритонной 2D структуры / В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т.123, № 5. – С. 745-752.
121. Rumyantsev V.V. Effects of elastic strain and structural defects on slow light modes in a one-dimensional array of microcavities / V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk et al. // Superlattices and Microstructures. – 2018. – V. 120. – P.P. 642-649.
122. Румянцев В.В. Элементы поляритоники неидеальных структур / В.В. Румянцев, С.А. Федоров, А.Г. Петренко // Вестник ДонНУ, Сер. А: Естественные науки. – 2017. – № 4. – С. 69-78.
123. Ролов Б.Н. Физика размытых фазовых переходов / Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1983. – 320 с.
124. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии / А.И. Рудской. – С.-Пб.: Наука, 2007. – 186 с.
125. Рыжонков Д.И. Ультрадисперсные системы: Получение, свойства, применение / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури // Учебн. изд. – М.: МИСиС. – 2003. – 182 с.
126. Рыжонков Д.И. Наноматериалы / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури // Учебн. изд. – М.: БИНОМ. – 2008. – 365 с.

127. Светухин В.В. Введение в нанотехнологии / В.В. Светухин, И.В. Разумовская, С.В. Булярский и др. // Учебн. изд. – Ульяновск: УлГУ. – 2008. – 160 с.

128. Седой В.С. Получение выскодисперсных металлических порошков методом электрического взрыва в азоте пониженного давления / В.С. Седой, В.В. Валевич // Письма в ЖТС. – 1999. – Т.25, вып. 14. – С. 81-84.

129. Скрипов В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. − М.: Наука, 1984. – 232 с.

130. Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1986. – Т.149, № 2. – С. 177-219.

131. Суздалев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев // Научн. изд. – М.: Либроком. – 2009. – 592 с.

132. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1987. – 328 с.

133. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев // Научн. изд. – М.: КомКнига. – 2006. – 592 с.

134. Теплякова Л.А. Формирование масштабно-структурных уровней локализации пластической деформации в металлических нанокристаллах / Л.А. Теплякова, Э.В. Козлов // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, № 6. – С. 57-66.

135. Терехов С.В. Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем / С.В. Терехов // Научн. изд. – Донецк: “Вебер” (Донецкое отделение). – 2007. – 306 с.

136. Терехов С.В. Введение в синергетику / С.В. Терехов // Учебн. изд. – Донецк: “Цифровая типография”. – 2009. – 187 с.

137. Терехов С.В. Фракталы и физика подобия / С.В. Терехов // Учебн. изд. – Донецк: “Цифровая типография”. – 2011. – 255 с.

138. Терехов С.В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ / С.В. Терехов // Физика и техника высоких давлений, 2018. – Т. 28, № 1. – С. 54-61.

139. Терехов С.В. «Фаза пустоты» и размытый фазовый переход / С.В. Терехов, А.И. Лимановский // Физика и техника высоких давлений, 2018. – Т. 28, № 3. – С. 65-74.

140. Ткачев А.Г. Промышленные технологии и инновации. Оборудование для наноиндустрии и технология его изготовления / А.Г. Ткачев, И.Н. Шубин, А.И. Попов // Учебн. изд. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГ ТУ. – 2010. – 132 с.

141. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков // Научн. изд. – М.: Химия. – 1978. – 359 с.

142.Троицкий В.Н. Плазмохимический синтез и свойства ультрадисперсного NbN / В.Н. Троицкий, И.А. Домашнев, Е.Н. Куркин и др. // Химия высоких энергий. – 1994. – Т.28. – С. 275-279.

143. Тропин Т.В. Современные аспекты кинетической теории стеклования / Т.В. Тропин, Ю.В.П. Шмельцер, В.Л. Аксенов // УФН. – 2016. – Т.186, № 1. – С. 47-73.

144. Фадеева Г.Д. Рентабельное использование нанотехнологий в строительных материалах / Г.Д. Фадеева, К.С. Паршина, И.В. Маркелова // Молодой ученый. − 2013. − № 12. − С. 187-188.

145. Федер Е. Фракталы / Е. Федер // Научн. изд. – М.: Мир. – 1991. – 248 с.

146. Федоренко В.Ф. Нанотехнологии и наноматериалы в агропромышленном комплексе / В.Ф. Федоренко, М.Н. Ерохин, В.И. Балабанов и др. // Научн. изд. – М.: ФГБНУ «Росинформагротех». – 2011. – 312 с.

147. Фирстов С.А. Особенности деформации и разрушения микро- и нанокристаллических материалов / С.А. Фирстов // В кн.: “Прогресивні матеріали і технології”. – 2003. –Т.2. – С. 610-629.

148. Фистуль В.И. “Объемное” испарение кристаллов / В.И. Фистуль, В.И. Петровский, Н.С. Рытова, П.М. Гринштейн // Физика и техника полупроводников. –1979. – Т.13, № 7. – С.1402-1408.

149. Фолимагина О.В. Нанотехнологии в производстве строительных материалов / О.В. Фолимагина, И.Н. Гарькин // Региональная архитектура и строительство – Пенза: ПГУАС. – 2009. – № 1(6). – С.111-112.

150. Хакен Г. Синергетика / Г. Хакен // Научн. изд. – М.: Мир. – 1980. –

404 с.

151. Хакен Г. Тайны природы. Синергетика: учение о взаимодействии / Г. Хакен // Научн. изд. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований. – 2003. – 320 с.

152. Хартманн У. Очарование нанотехнологии / У. Хартманн // Научн. изд. – М.: БИНОМ. – 2008. – 173 с.

153. Хасанов О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева // Учебн. изд. – Томск: ТПУ. – 2008. – 212 с.

154. Химические методы в нанотехнологии / В кн.: Химические технологии // Научн. изд. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2003. – С. 551-620 с.

155. Hsieh C-T. Influence roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles / C-T.Hsieh, J-M.Chen, R-R. Kuo et al. // Applied Surface Science. – 2005. – V.240. – PP. 318-326.

156. Champion Y. Preparation and characterization of nanocrystalline copper powders / Y. Champion, J. Bigot // Scr. Met. – 1996. – V.35, № 4. – PP. 517-522.

157. Charltony M.D.B. Fabrication of high aspect ratio silicon microstructures by anodic etching / M.D.B. Charltony, G.J. Parker // J. Micromech. Microeng. – 1997. – № 7. – P.P. 155-158.

158. Чвалун С.Н. Сравнительное изучение надмолекулярной самоорганизации полиметакрилата с массивными боковыми заместителями и его мономерного прекурсора / С.Н. Чвалун, Y. Kwon, J. Blackwell, V. Percec // Высокомолек. соединения. А. – 1996. – Т.38. – С. 1978-1990.

159. Chen H.S. Thermal Properties of Gold-Silicon Binary Alloy near the Eutectic Composition / H.S. Chen, D. Turnbull // Journal of Applied Physics. – 1967. – V. 38, № 9. – P.P. 3646-3650.

160. Чернов А.А. Процессы кристаллизации // В кн.: Современная кристаллография. Т.3. – М.: Наука. – 1980. – С. 7-232.

161. Чурилов Г.Н. Наноматериалы и нанотехнологии / Г.Н. Чурилов, Н.Г. Внукова, Г.А. Глущенко, И.В. Осипова // Учебн. изд. – Красноярск: ФГ ОУ ВПО «Сибирский федеральный университет». – 2007. – 119 с.

162. Шевченко С.В. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства / С.В. Шевченко, Н.Н. Стеценко // Успехи физики металлов. – 2004. – Т.5. – С. 219-255.

163. Shemchenko E.I. The formation of nanocolumnar structures under magnetron growth of europium-oxide-doped carbon nitride film / E.I. Shemchenko, K.V. Gumennyk, V.V. Rumyantsev // J. of Nanoscience with Advanced Technology – 2015. – V.1, N 1. – P.P. 1-5.

164. Schilling J. A model system for two-dimensional photonic crystals: macroporous silicon / J. Schilling, R.B. Wehrspohn, A. Birner et al. // J. Opt.: Pure Appl. Opt. – 2001. – № 3. – P.P. 121-132.

165. Shpak A.P. Nanostructured $Al_{86}Cd_6Ni_6Co_2$ bulk alloy produced by twist extrusion of amorphous melt-spun ribbons / A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch et al. // Materials Science and Engineering A. – 2006. – № 425. – P. 172-177.

166. Шредер М. Фракталы, хаос, степенные законы. Миниатюры из бесконечного рая / М. Шредер // Научн. изд. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”. – 2001. – 528 с.

167. Штанский Д.В. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore // ФТТ. – 2003. – Т. 45, № 6. – С. 1122-1129.

168. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур / В. Эбелинг // Научн. изд. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований. – 2003. – 248 с.

169. http://topuch.ru/grigoreev-s-n-gribkov-a-a-aleshin-s-v-tehnologii-nanoobrabotki/index27.html#pages (Григорьев С.Н., Грибков А.А., Алешин С.В. Технологии нанообработки)

170. http://wiki.ru/sites/nanotekhnologii/id-news-132880.html

171. https://www.dailytechinfo.org/nanotech/4144-razrabotana-tehnologiya-izgotovleniya-kroshechnyh-trehmernyh-metallicheskih-struktur-na-nanourovne.html (Разработана технология изготовления крошечных трехмерных металлических структур на наноуровне).

172. http://www.nanoindustry.su/journal/2014/6 («Наноиндустрия», журнал − Коледов В. "Нанопальцы" для наноинженеров).
173. https://technowars.defence.ru/article/3343/ (Первая оптическая ректенна преобразовывает свет в постоянный ток).
174. https://m.phys.org/news/2018-01-boosts-efficiency-stability-optical-rectennas.html (Research boosts efficiency and stability of optical rectennas).
175. http://spkurdyumov.ru/mathmethods/nanotexnologii-nanomaterialy-nanoustrojstva/ (Г.Г. Еленин «Нанотехнологии, наноматериалы, наноустройства»).
176. https://www.bytemag.ru/articles/detail.php?ID=6756 (Борзенко А. Технология MEMS).
177. http://www.vechnayamolodost.ru/articles/nanotehnol/navmif2a/ (Наночастицы в медицине).
178. http://www.microsystems.ru/files/publ/838.htm (Новости нанотехнологий).
179. https://tehnot.com/sozdany-nanomashiny-dlya-unichtozheniya-rakovyh-kletok/ **(**Созданы наномашины для уничтожения раковых клеток**).**
180. https://root-nation.com/news/it-news/ru-nanomashiny-protiv-raka/ **(**Ученые создали наномашины, которые смогут уничтожать раковые клетки**).**
181. https://naked-science.ru/article/sci/engineers-build-worlds-smallest-fastest-nanomotor **(**Представлен мощнейший в мире наномотор).
182. https://www.popmech.ru/technologies/7597-pervyy-nanomotor-sila-gradusov/ **(**Первый наномотор: Сила градусов).
183. http://www.russianelectronics.ru/leader-r/review/2376/doc/56603/ (Нанотехнологии в электронике).
184. https://www.popmech.ru/science/6694-polety-v-nanomire-chtoby-ne-sliplos/ (Полеты в наномире: Чтобы не слиплось).
185. https://studbooks.net/1794691/ekonomika/mirovoy_rynok_nanotehnologiy (Мировой рынок нанотехнологий).
186. http://www.rusnor.org/pubs/articles/10398.htm (Нанотехнологии в сельском хозяйстве).
187. http://www.agroinvestor.ru/technologies/article/22328/ (Нанопусто-

та: нанотехнологии у практиков ничего, кроме насмешки, не вызывают).

188. http://www.mirprognozov.ru/prognosis/science/nanotehnologii-i-geneticheskaya-bezopasnost/ (Нанотехнологии и генетическая безопасность).

189. http://www.abercade.ru/research/analysis/1135.html (Нанотехнологии и безопасность).

Сидит на полу: Махосоев Сергей

Первый ряд (слева направо): Вильковский Сергей, Терехов Сергей, Мажукина Виктория, Евтухова Лариса, Васильков Юрий, Войтюк Татьяна, Коварский Владимир, Мельникова Тамара, Румянцев Владимир, Милованова Татьяна, Юрова Елена;

Второй ряд (слева направо): Сергиенко Сергей, Усенко Александр, Кустов Владимир, Пыжьянов Владимир, Поборчая Светлана, Грунский Владимир, Медведева Наталья, Богос Александр, Филиппов Александр, Самбор Вера, Журавель Александр, Чурков Владимир, Цветкова Елена, Тарасенко Сергей, Саяпин Валерий, Борщ Виктор, Фролов Виктор, Великоцкая Ирина.

Терминология

Абляция (ампутация, *ablation*) – это отторжение части материала посредством излучений.

Адаптация (*adaptation*) – приспособление к изменившимся внешним условиям.

Адгезия (*adhesion*) – слипание поверхностей разнородных тел (фаз) за счет действия поверхностных сил или других механизмов сцепления.

Алкил (*alkyl*) – частицы предельных углеводородов с одним свободным электроном. Например, метил $\cdot CH_3$ – это радикал метана CH_4, этил $\cdot C_2H_5$ – радикал этана C_2H_6.

Алкоголят металла (*the alcoholate of the metal*, алкоксиды) – соединения общей формулы R – OM, где R – алкил (или замещенный алкил), O – кислород, а M – катион металла или другой катион. Формально – продукты замещения иона водорода гидроксильной группы спиртов другим катионом.

Алкоксигруппа (*alkoxygroup*) – остаток простых и сложных эфиров, например: OCH_3-метоксигруппа, OC_2H_5-этоксигруппа.

Аморфное состояние (*amorphous state*) – состояние конденсированного вещества, в котором присутствует ближний и отсутствует дальний порядок (трансляционная симметрия и пространственная периодичность в размещении частиц вещества), получаемое, например, высокоскоростным охлаждением жидкости.

Анизотропия свойств (*anisotropy of properties*) – изменение механических, акустических, оптических, электромагнитных и других физических свойств образца по различным направлениям.

Антропогенез (*anthropogenesis*) – часть биологической эволюции, которая привела к появлению человека разумного, отделившегося от прочих гоминид, человекообразных обезьян и плацентарных млекопитающих, процесс историко-эволюционного формирования физического типа человека, первоначального развития его трудовой деятельности, речи.

Апертурная диафрагма (*aperture diaphragm*) – это диафрагма, которая ограничивает размер осевого пучка (идущего из осевой точки предмета).

Арматура (*accessories*, *fittings*) – наполнитель матрицы в композитном материале, обеспечивающий сопротивление нагрузкам.

Армирование (*reinforcement*) – процесс введения в полимерную, или металлическую матрицу инертного наполнителя в виде частиц, волокон или слоев с целью изменения ее механических свойств.

Бинодаль (*binodal*) – граница, разделяющая метастабильные и стабильные состояния вещества.

Биомолекула (*biomolecule*) – это органическое вещество, которое синтезируется живым организмом; в состав биомолекулы входят белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты, а также более мелкие компоненты обмена веществ; биомолекула содержит атомы углерода, водорода, азота, кислорода, фосфора и серы; другие атомы входят в состав биологически значимых веществ значительно реже.

Вакансия (*vacancy*) – пустой узел кристаллической решетки.

Включения (*inclusions*) – нестехиометрические соединения (нитриды, оксиды, бориды и т.п.) с присутствием в них структурных вакансий.

Гаметы (*gametes*) – (от греч. γᾰμετή – жена, γᾰμέτης – муж) репродуктивные клетки, имеющие гаплоидный (одинарный) набор хромосом и участвующие в гаметном, в частности, половом размножении.

Гель (*gel*) – от лат. *gelo* “застываю”, структурированные системы, состоящие из высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ.

Гидролиз (*hydrolysis*) – химическая реакция взаимодействия вещества с водой, при которой происходит разложение этого вещества и воды с образованием новых соединений.

Гистерезис (*hysteresis*) – сохранение “памяти” о приложенном внешнем напряжении после его снятия.

Деформация (*deformation*) – изменение первоначального положения атомов при воздействии внешних напряжений (если после снятия напряжений атомы возвращаются в исходные положения, то деформация называется *упругой*, в противном случае – *пластической*).

Диализ (*dialysis*) – процесс отделения определенного компонента от других составляющих жидкого раствора.

Дислокация (*dislocation*) – нарушение кристаллической решетки вещества; линия, вблизи которой наблюдается поле упругих деформаций; основной носитель пластической деформации.

Диффузия (*diffusion*) – случайные блуждания частиц в направлении градиента потенциала какого-либо поля.

Длина волны Ферми (*Fermi wave length*) – нижняя граница длин электронных волн.

Длина фазовой когерентности (*phase coherence length*) – расстояние, на котором электронная волна сохраняет свою фазу (имеет "фазовую память").

ДНК (*deoxyribonucleic acid*, *DNA*) – **Д**езоксирибо**Н**уклеиновая **К**ислота – один из двух типов нуклеиновых кислот, обеспечивающих хранение, передачу из поколения в поколение и реализацию генетической программы развития и функционирования живых организмов.

ДНК-аддукт (*DNA-adduct*) – соединение какой-либо молекулы с ДНК**.**

Жидкий кристалл (*fluid crystal*) – мезофаза между твердым и изотропным жидким состояниями, имеет определенный порядок в расположении частиц и обладает текучестью.

Золь (*sol*) – высокодисперсная коллоидная система (коллоидный раствор) с жидкой (лиозоль) или газообразной (аэрозоль) дисперсионной средой, в объеме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде капелек жидкости.

Зонд (*probe*) – устройство, предназначенное для регистрации информативного сигнала в сканирующих или силовых микроскопах.

Изотропия (*isotropy*) – одинаковость физических свойств во всех направлениях, инвариантность, симметрия по отношению к выбору направления.

Инвар (*invar*) – сплав **36N**: сплав железа **Fe** с никелем **Ni** (***36 %***).

Ингибирование (*inhibition*) – замедление течения, или полное подавление какой-либо химической реакции, или процесса в определенном направлении.

Иннова́ция (*innovation*) – это внедренное новшество, обеспечивающее качественный рост эффективности процессов или продукции, востребованное рынком.

Интенсификация (*intensification*) – процесс и организация развития производства, в котором применяются наиболее эффективные средства производства, а также расширение производства.

Интерфейс (*interface*) – поверхность раздела двух систем.

Интрузия (*intrusion*) – вдавленный участок на поверхности материала после деформации образца.

Инфраструктура (*infrastructure*) – комплекс взаимосвязанных обслуживающих структур или объектов, составляющих и обеспечивающих основу функционирования системы.

Квантовое материаловедение (*computational material science*) – исследование свойств различных материалов на основе первых принципов (*ab initio*) электронной теории металлов.

Кластер (*cluster*) – малочисленная группа тесно связанных между собой ($10^3...10^5$) атомов, молекул или ультрадисперсных частиц.

Композит (*composite*) – материал, который состоит из двух или более фаз с четкими межфазными границами.

Конструкционные композиты (*engineering composites*) – материалы, состоящие из матрицы и армирующих элементов в виде листов, волокон или частиц; используются для создания конструкций с различными функциональными характеристиками.

Канцероген (*carcinogen*) – (от лат. cancer – рак и др.-греч. γεννάω – рождаю) фактор окружающей среды, воздействие которого на организм человека или животного повышает вероятность возникновения злокачественных опухолей.

Коррозия (*corrosion*) – процесс протекания физико-химико-биологических реакций, в результате которых изменяются объемные и поверхностные характеристики изделия.

Коэффициент линейного расширения (*coefficient of linear expansion*) – изменение длины материала, происходящее при увеличении температуры на один градус ($\alpha = \frac{1}{L}\frac{\partial L}{\partial T}$, L – длина, T – температура).

Ламелярные структуры (*lamellar structure*) – слоистая структура из молекул воды и жира.

Литография (*lithography*) – от древнегреческого: λίθος «камень» + γράφω «пишу, рисую», способ печати, при котором краска под давлением переносится с плоской печатной формы на бумагу.

Локальность (*locality*) – характерный размер области исследуемого образца, из которой с требуемой вероятностью получают определенную долю аналитического сигнала (метрологическая характеристика, применяемая в методах локального химического анализа и исследования поверхности объекта).

Люминесценция (*luminescence*) – процесс поглощения энергии веществом с последующим ее излучением в видимом (почти видимом) диапазоне волн.

Макромасштаб (*macroscale*) – диапазон линейных размеров свыше ***1 мм***.

Материал (*material*) – физическая основа деталей и изделий, имеющая определённые физико-химические характеристики.

Матрица (*mould*, *die*) – основа композитного материала, обеспечивающая сопротивление распространению трещин.

Мицелла (*micelle*) – от лат. mica «крошечка», частица дисперсной фазы золя, окруженная слоем молекул или ионов среды.

Мезомасштаб (*mesoscale*) – диапазон линейных размеров от ***0,1*** до ***1 мм***, соответствующий пределу возможностей невооруженного глаза человека.

Мембрана (*membrane*) – пленка со сквозными каналами, диаметр которых не превышает ***10 нм***.

Метод закалки из расплава (*melt quenching*) – высокоскоростное охлаждение расплава металла или сплава.

Микромасштаб (*microscale*) – диапазон линейных размеров от ***1*** до ***1000 мкм***.

Модель (*módel*) – копия оригинала, в которой отражены его самые существенные качества (идеализированные представления об устройстве, структуре и свойствах).

Модуль упругости (*modulus of elasticity*) – отношение напряжения или создаваемой нагрузки к натяжению или деформации при обратимом деформировании.

Морфология (*morphology*) – совокупная характеристика объекта, включающая в себя его размер, форму и пространственную организацию (агрегатную структуру).

Мутаген (*mutagen*) – химический и физический факторы, вызывающие наследственные изменения – *мутации*.

Мутация (*mutation*) – стойкое (т.е. такое, которое может быть унаследовано потомками данной клетки или организма) изменение генома.

Нано- (*nano-*) – приставка к словам для обозначения дольных единиц ($1\ нм = 10^{-9}\ м$), для указания на принадлежность объекта исследования к определенному классу (например, объект хотя бы с одним характерным линейным размером из диапазона *1...100 нм*) явлений или процессов к определенным областям технологии или науки.

Нановолокно (*nanofibre*) – одномерный нанообъект.

Нанодиапазон (*nanoscale*) – диапазон линейных размеров от *1* до *100 нм*.

Нанодисперсный материал (*nanodispersed material*) – дисперсный материал, основная гранулометрическая фракция которого имеет размер не более *10 нм*.

Нанометр (*nanometer*) – дольная единица длины в Международной системе единиц ***СИ***: $1\ нм = 10^{-9}\ м$.

Нанонаука (*nanoscience*) – область научных исследований, предметом которых являются способы получения, свойства и области применения наночастиц и наноматериалов.

Нанообъект (*nanoobject*) – естественный или искусственно созданный объект, для которого хотя бы один из линейных размеров лежит в интервале *1...100 нм*.

Наноразмер (*nanosize*) – линейный размер из диапазона *1...100 нм*.

Наночастица (*nanoparticle*) – частица с линейным размером *1...100 нм* хотя бы по одной из пространственных осей.

Напряжение (*stress*) – мера внутренних сил, возникающих в материале после приложения внешнего воздействия (например, механическое напряжение $\sigma=\frac{F}{S}$, F – приложенная нагрузка, S – площадь поперечного сечения образца).

Нуклеация (*nucleation*) – первая по времени наступления стадия фазового перехода (зародышеобразование), на этой стадии образуется основное число устойчиво растущих зародышей новой, стабильной фазы из исходной метастабильной фазы.

Нуклеофильная частица (*nucleophilic particle*) – реагент, образующий химическую связь с партнером (электрофилом) по донорно-акцепторному механизму, предоставляя электронную пару, образующую новую связь.

Пиннинг (*pinning*) – закрепление движущегося образования неоднородностями вещества (центрами пиннинга).

Плавление (*melting*) – процесс перехода твердого тела в жидкое состояние.

Покрытие (*covering*) – толстая пленка, наносимая на поверхность изделия с декоративной, предохраняющей или функциональной целью.

Полимер (*polymer*) – химическое соединение природного или синтетического происхождения с большой молекулярной массой, состоящее из периодически повторяющихся звеньев, называемых мономерами (полиэтилен, каучук, целлюлоза, и др.).

По́ра (*pore*) – проход, канал, область пространства, не занятая частицами вещества.

Пористость (*porosity*) – отношение объема пор и пустот к общему объему материала, выраженное в процентах.

Поток (*stream*, *current*) – направленное перемещение частиц вещества.

Прочность (*strength*) – способность материала противостоять разрушению под действием внешних механических напряжений.

Прочность усталостная (*fatigue strength*) – максимальное циклически прикладываемое напряжение, выдерживаемое испытуемым материалом на протяжении определенного количества циклов перед разрушением.

Растровый оптический микроскоп ближнего поля ((*scanning*) *near-field light microscope*) – сканирующий зондовый микроскоп, в котором в качестве измерительного зонда используется оптический световод, диаметр которого существенно меньше длины волны используемого света.

Рекультивация (*recultivation*) – комплекс мер по экологическому и экономическому восстановлению земель и водных ресурсов, плодородие которых в результате человеческой деятельности существенно снизилось.

Релаксация (*relaxation*) – снятие действия напряжений за счет протекания внутренних процессов.

Самоорганизация (*self-organization*) – процесс перехода от беспорядочного движения и хаотического состояния к новой упорядоченной структуре через нарастание флуктуаций и поддержание возникающей тенденции (*персистентность* системы) в изменении некоторых физических величин.

Самосборка (*self-assembly*) – процесс самоорганизации нанообъектов путем объединения взаимодействующих между собой атомов.

Спинодаль (*spinodal*) – граница, разделяющая нестабильные и метастабильные состояния вещества.

Сплав (*alloy*) – твердый раствор химических элементов.

Сопряженные полимеры (*associated polymers*) – полимеры с чередующимися одинарными, двойными и тройными связями между повторяющимися группами молекул.

Средняя длина свободного пробега (*mean free path*) – среднее расстояние, пробегаемое частицей между последовательными актами рассеяния на других частицах системы.

Сталь (*steel*) – сплав железа с углеродом, содержащий примеси марганца, кремния, фосфора, серы и малого количества газов, поглощенных кристаллической решеткой и связанных в неметаллические включения.

Старение (*ading*) – химические и структурные превращения, происходящие в материале и приводящие к потере его полезных свойств в процессе хранения, переработки и эксплуатации.

Стекло (*glass*) – аморфный изотропный материал, получаемый резким

переохлаждением (без кристаллизации) расплавов из неорганических компонентов.

Текучесть (*fluidity*) – поведение материала при пластической деформации.

Теплостойкость (*heat resistance*) – способность материала выдерживать разрушающее действие повышенных температур.

Ткань (*fabric*) – материал из переплетенных нитей с плоской структурой.

Трибология (*tribology*) – наука об износе, истирании и смазке материалов.

Трение внешнее (*friction*) – сопротивление относительному перемещению соприкасающихся тел в направлении, которое расположено в плоскости соприкосновения; зависит от приложенной нагрузки, шероховатости поверхности, температуры, природы и скорости скольжения контактирующих тел.

Трещина (*crack*; *fracture*) – нарушение плотности сформированного материала; разлом поверхности, распространяющийся на всю толщину изделия.

Туннелирование (*tunneling*) – процесс проникновения квантовой частицы через потенциальный барьер, высота которого превышает полную энергию частицы.

Ультрадисперсный материал (*ultradispersed material*) – см. ***Нанодисперсный материал***.

“***Умные***” ***композиты*** (*smart composites*) – особым образом структурированные системы, состоящие из подсистем считывания внешнего сигнала (воздействия), его обработки, исполнения некоторого действия (функциональный отклик), механизмов обратной связи, самодиагностирования и самовосстановления (в случае обратимости).

Универсальная баллистическая проводимость (*universal ballistic conductance*) – проводимость, которая не зависит от типа материала и определяется фундаментальными постоянными.

Усталость металла (*metal fatigue*) – процесс постепенного накопления металлом повреждений под действием переменных напряжений, приво-

дящий к изменению структуры и свойств металла, образованию пор и распространению трещин, а в итоге – к разрушению материала.

Устойчивость к воздействию грибков (*fungus resistance*) – сопротивление изменениям в материале, вызванных воздействием биологических деструкторов.

Фильера (*spinnert*) – экструзионное приспособление в виде металлической пластины с множеством мелких отверстий уменьшающегося диаметра, через которые продавливается расплав для получения проволоки или нити, затвердевающих при охлаждении или химическом воздействии.

Фильтр (*filter*) – устройство для задержки нежелательных примесей в фильтруемом веществе.

Фонон (*phonon*) – квант колебаний кристаллической решетки.

Формиаты (*formate*) – соли и эфиры муравьиной кислоты HCOOH.

Фотон (*photon*) – квант электромагнитного излучения.

Фрактал (*fractional*) – структура, состоящая из частей, которые подобны исходному объекту в целом.

Функциональные композиты (*functional composites*) – материалы, обладающие специфической совокупностью функциональных параметров, которая не может быть реализована для каждого из компонентов композита по отдельности (за исключением механических характеристик).

Эвтектика (*eutectic*) – механическая смесь компонентов в твердом растворе.

Экосистема (*ecosystem*) – биологическая система (биогеоценоз), состоящая из сообщества живых организмов (биоценоз), среды их обитания (биотоп), системы связей, осуществляющей обмен веществом и энергией между ними.

Экспрессия генов (*gene expression*) – это процесс, в ходе которого наследственная информация от гена (последовательности нуклеотидов ДНК) преобразуется в функциональный продукт – РНК или белок.

Экструзия (*extrusion*) – выступ из материала, выдавленного на поверхность образца при деформации.

Эмульсия (*emulsion*) – дисперсная система, состоящая из микроскопи-

ческих капель жидкости (дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде).

Эредитарность (*hereditarity*) – наличие у системы “памяти”, последействия, запаздывания, наследственности.

Эффективность (*efficiency*) – соотношение между достигнутым результатом и использованными ресурсами.

ДОНЕЦКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Справочный материал

1. ГРЕЧЕСКИЙ АЛФАВИТ

Обозначение буквы	*Название буквы*	*Обозначение буквы*	*Название буквы*
Α, α	альфа	**Ν, ν**	ню
Β, β	бета	**Ξ, ξ**	кси
Γ, γ	гамма	**Ο, ο**	омикрон
Δ, δ	дельта	**Π, π**	пи
Ε, ε	эпсилон	**Ρ, ρ**	ро
Ζ, ζ	дзета	**Σ, σ**	сигма
Η, η	эта	**Τ, τ**	тау
Θ, θ, ϑ	тета	**Υ, υ**	ипсилон
Ι, ι	йота	**Φ, φ**	фи
Κ, κ	каппа	**Χ, χ**	хи
Λ, λ	ламбда	**Ψ, ψ**	пси
Μ, μ	мю	**Ω, ω**	омега

2. ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Обозначение единицы измерения	*Название единицы измерения*	*Обозначение единицы измерения*	*Название единицы измерения*
А	ампер	**мин**	минута
Бк	беккерель	**лк**	люкс
Вт	ватт	**лм**	люмен
Вб	вебер	**Н**	ньютон
В	вольт	**Ом**	ом
Гн	генри	**Па**	паскаль
Гц	герц	**рад**	радиан
Дж	джоуль	**с**	секунда
кал	калория	**См**	сименс
К	кельвин	**Тл**	тесла
кг	килограмм	**Ф**	фарада
Кл	кулон	**ч**	час
м	метр	**Эв**	электрон-вольт

3. ДЕСЯТИЧНЫЕ ПРИСТАВКИ К НАЗВАНИЯМ ЕДИНИЦ

Множитель	***Приставка***	***Обозначение***		***Пример***
		русское	***мировое***	
10^{-18}	атто	**а**	**a**	**1 ас = 10^{-18} с**
10^{-15}	фемто	**ф**	**f**	**1 фА = 10^{-15} А**
10^{-12}	пико	**п**	**p**	**1 пФ = 10^{-12} Ф**
10^{-9}	нано	**н**	**n**	**1 нм = 10^{-9} м**
10^{-6}	микро	**мк**	**μ**	**1 мкВ = 10^{-6} В**
10^{-3}	милли	**м**	**m**	**1 мВт = 10^{-3} Вт**
10^{-2}	санти	**с**	**c**	**1 сН = 10^{-2} Н**
10^{-1}	деци	**д**	**d**	**1 дПа = 10^{-1} Па**
10	дека	**да**	**da**	**1 даСм = 10 См**
10^{2}	гекто	**г**	**h**	**1 глк = 10^{2} лк**
10^{3}	кило	**к**	**k**	**1 кОм = 10^{3} Ом**
10^{6}	мега	**М**	**M**	**1 Мкал = 10^{6} кал**
10^{9}	гига	**Г**	**G**	**1 ГТл = 10^{9} Тл**
10^{12}	тера	**Т**	**T**	**1 ТЭв = 10^{12} Эв**
10^{15}	пета	**П**	**P**	**1 ПК = 10^{15} К**
10^{18}	экса	**Э**	**E**	**1 ЭДж = 10^{18} Дж**

4. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Название постоянной	***Числовое значение постоянной***
Магнетон Бора, $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$	**9,2740 · 10^{-24} Дж / Тл**
Ядерный магнетон, μ_N	**5,0508 · 10^{-27} Дж / Тл**
Постоянная Фарадея, $F = e \cdot N_A$	**96485 Кл / моль**
Квант магнитного поля, $\Phi_0 = h/(2e)$	**2,0678 · 10^{-15} Вб**
g-фактор электрона, g_e	**2,0023**
Постоянная Холла, $R_H = h/e^2$	**25,813 Ом**

5. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ

Название константы	***Числовое значение константы***
Гравитационная постоянная, G	$\mathbf{6{,}6726 \cdot 10^{-11}\ Н \cdot м / кг^2}$
Постоянная Планка, h	$\mathbf{6{,}6261 \cdot 10^{-34}\ Дж \cdot с}$
Приведенная постоянная Планка, $\hbar = h/(2\pi)$	$\mathbf{1{,}0546 \cdot 10^{-34}\ Дж \cdot с}$
Электрическая постоянная, ε_0	$\mathbf{8{,}8542 \cdot 10^{-12}\ Ф / м}$
Магнитная постоянная, μ_0	$\mathbf{1{,}2566 \cdot 10^{-6}\ Н / м}$
Скорость света в вакууме, c	$\mathbf{2{,}9979 \cdot 10^{8}\ м / с}$
Заряд электрона, e	$\mathbf{1{,}6022 \cdot 10^{-19}\ Кл}$
Масса покоя электрона, m_e	$\mathbf{9{,}1096 \cdot 10^{-31}\ кг}$
Постоянная тонкой структуры, $\alpha = e^2/(2h\varepsilon_0 c)$	$\mathbf{7{,}2974 \cdot 10^{-3} \approx 1/137}$
Квант вращения, h/m_e	$\mathbf{7{,}2739 \cdot 10^{-4}\ м^2/с}$
Постоянная Больцмана, k_B	$\mathbf{1{,}3807 \cdot 10^{-23}\ Дж / К}$
Постоянная Авогадро, N_A	$\mathbf{6{,}0221 \cdot 10^{23}\ моль^{-1}}$
Универсальная газовая постоянная, $R = k_B N_A$	$\mathbf{8{,}3145\ Дж/(К \cdot моль)}$

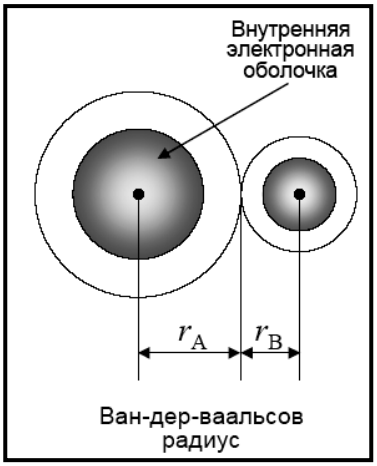
6. ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛИНЫ И ВРЕМЕНА

Название длины или времени	***Числовое значение длины или времени***
Планковская длина, $l_p = \sqrt{\hbar G / c^3}$	$\mathbf{1{,}6161 \cdot 10^{-35}\ м}$
Классический радиус электрона, $r_e = e^2/(4\pi\varepsilon_0 m_e c^2)$	$\mathbf{2{,}8179 \cdot 10^{-15}\ м}$
Сечение томсоновского рассеяния, $\sigma = 8\pi r_e^{\,2}/3$	$\mathbf{6{,}6525 \cdot 10^{-29}\ м^2}$
Комптоновская длина электронной волны, $\lambda_c = h/(m_e c)$	$\mathbf{2{,}4263 \cdot 10^{-12}\ м}$
Боровский радиус, $a_B = r_e/\alpha^2$	$\mathbf{5{,}2918 \cdot 10^{-11}\ м}$
Планковское время, $t_p = \sqrt{\hbar G / c^5}$	$\mathbf{5{,}3906 \cdot 10^{-44}\ с}$
Характерное время электромагнитных взаимодействий	$\mathbf{\approx 10^{-19}\ с}$

7. СИЛЫ

Название силы	***Формула***
Закон всемирного тяготения	$F = Gm_1m_2 / r^2$
Сила тяжести	$F = mg$
Закон Кулона	$F = q_1q_2 /(4\pi\varepsilon_0 r^2)$
Сила упругости	$F = -kx$
Сила трения скольжения	$F = -\mu N$
Сила жидкого трения:	$F = -k\left\| \mathbf{v} \right\|^n$ $n = 1$ - *закон Стокса* (*ламинарное* течение) $n = 2$ - *турбулентное* течение
Сила Лоренца	$F = q\mathbf{E} + q[\mathbf{v}\times\mathbf{B}]/c$

8. СИЛЫ ВАН ДЕР ВААЛЬСА



1) **Ориентационное** – между полярными молекулами (диполь-дипольное)
2) **Индукционное** – между полярной и неполярной молекулами (постоянный диполь – наведенный диполь)
3) **Дисперсионное** – между неполярными молекулами (наведенный диполь – наведенный диполь)

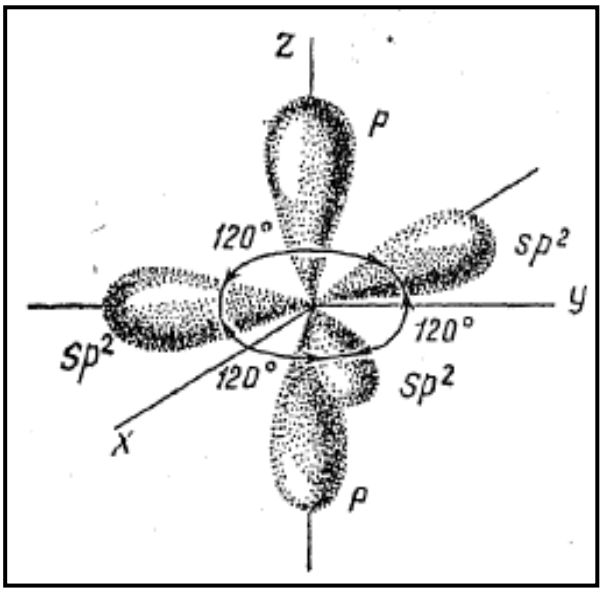
9. ТИПЫ СТАТИСТИК ($\theta = k_BT$)

Название статистики	***Формула***
Статистика *Максвелла-Больцмана*	$f(E) = ge^{-E/\theta}$
Статистика *Ферми-Дирака*	$f(E) = \dfrac{1}{e^{(E-\mu)/\theta}+1}$
Статистика *Бозе-Эйнштейна*	$f(E) = \dfrac{1}{e^{(E-\mu)/\theta}-1}$

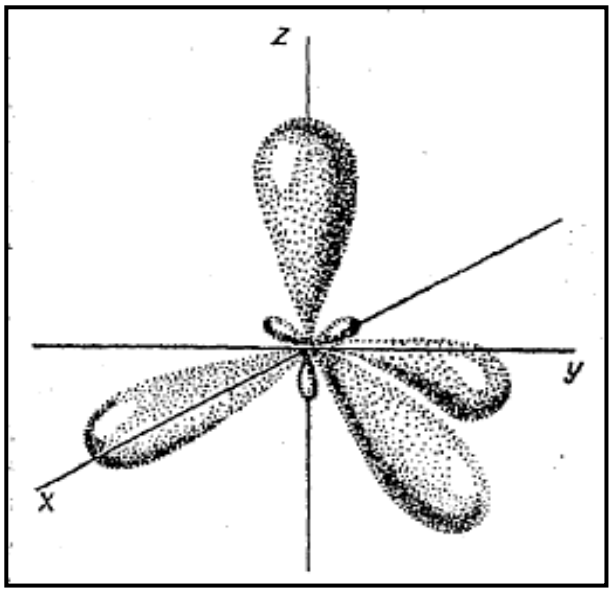
10. КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕХОДА ОТ *СГС* К *СИ*

Величина	Единица СИ	Обозначение единицы СИ	Коэффициенты перехода от СГС к СИ
Сила	ньютон	Н	1 кгс = 9,80665 Н ≈ 10Н
Давление, механическое напряжение	паскаль	Па	1 бар = 10^5 Па = $= 10^5$ Н/м^2 1 дин/см^2 = 0,1 Па
Энергия, количество теплоты	джоуль	Дж	1 эрг = 10^{-7} Дж 1 кал = 4,1868 Дж
Мощность	ватт	Вт	1 эрг/с = 10^{-7} Вт 1 кал/с = 4,1868 Вт
Теплоемкость	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/(кг·К)	1 эрг/(г·°С) = $= 10^{-4}$ Дж/(кг·К)
Теплопроводность	ватт на метр-кельвин	Вт/(м·К)	1 кал/(г·°С) = $= 4,1868$ кДж/(кг·К) 1 эрг/(см·с·°С) = $= 10^{-5}$ Вт/(м·К) 1 ккал/(с·м·°С) = $= 4,1868$ Вт/(м·К)
Магнитный поток	вебер	Вб	1 Мкс = 10^{-2} Вб
Магнитная индукция	тесла	Тл	1 Гс = 10^{-4} Тл = $= 1$ Вб/м^2
Напряженность магнитного поля	ампер на метр	А/м	1 Э = 79,58 А/м
Индуктивность	генри	Г	1 м^2·кг/(с^{2}А^2) = 1 Г = $= 1$ Вб/А

11. ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

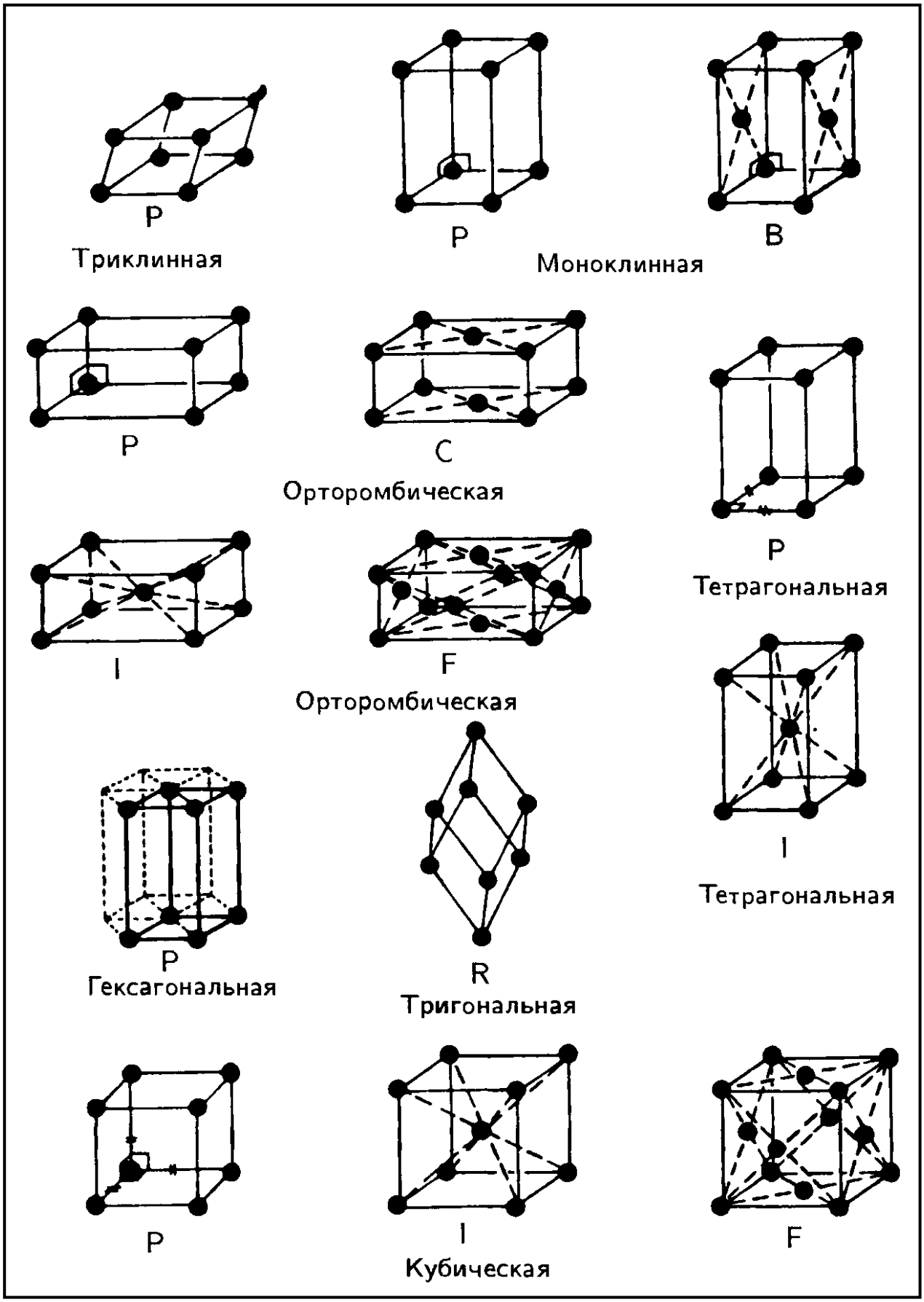


sp^2-*гибридизация*



sp^3-*гибридизация*

12. РЕШЁТКИ БРАВЕ

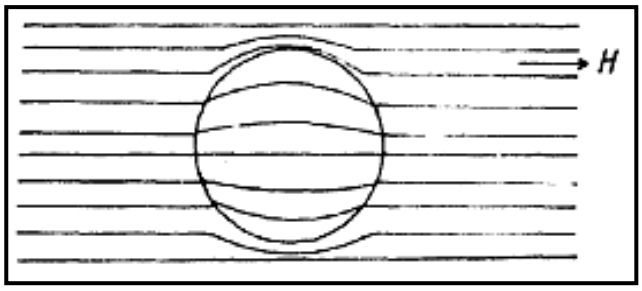


13. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

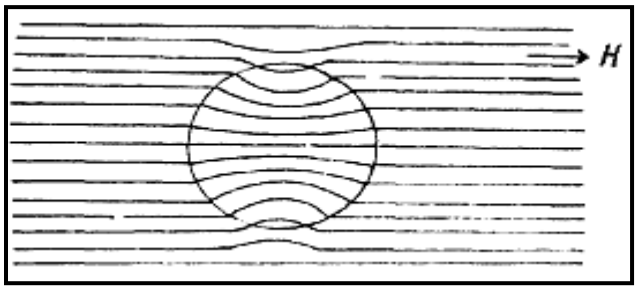
14. ШИРИНА ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения $A^{I}B^{VII}$		Соединения $A^{II}B^{VI}$		Соединения $A^{III}B^{V}$	
LiF	11	ZnO	3,4	AlP	3,0
LiCl	9,5	ZnS	3,8	AlAs	2,3
NaF	11,5	ZnSe	2,8	AlSb	1,5
NaCl	8,5	ZnTe	2,4	GaP	2,3
NaBr	7,5	CdO	2,3	GaAs	1,4
KF	11	CdS	2,45	GaSb	0,7
KCl	8,5	CdSe	1,8	InP	1,3
KBr	7,5	CdTe	1,45	InAs	0,3
KI	5,8	PbS	0,37	InSb	0,2
		PbSe	0,27	β-SiC	2,2
		PbTe	0,33	α-SiC	3,1

15. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЕЩЕСТВА С МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ **H**



Диамагнетик



Парамагнетик

16. ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ T_g

Стекло	T_g, °C
B_2O_3	250
Пирекс	550
Оконное стекло (Na_2O, CaO, SiO_2)	550
Хрусталь (PbO, SiO_2)	440
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	—50

Частица	Обозначение	Масса
Электрон	e^-	$9{,}110 \times 10^{-28}$ г
Протон	p^+	$1{,}675 \times 10^{-24}$ г
Нейтрон	n	$1{,}675 \times 10^{-24}$ г

Авторы: ***Терехов Сергей Владимирович***,
д.ф.-м.н., доц., в.н.с. отдела физики высоких давлений и перспективных технологий ДонФТИ им. А.А. Галкина,
Варюхин Виктор Николаевич,
чл.-кор. НАНУ, д.ф.-м.н., проф., директор ДонФТИ им. А.А. Галкина, зав. каф. «Теоретическая физика и нанотехнологий»,
Юрченко Владимир Михайлович,
д.ф.-м.н., проф., зав. отделом электронных свойств металлов ДонФТИ им. А.А. Галкина

Учебное пособие: **Нанотехнологии**.
(**Т.1**. **Физика нанообъектов**; **Т.2**. **Наноматериалы**)
261 с. (на русском языке)
2018 г.