

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный технический университет»

**А. А. Теплоухов, Н. А. Семенюк,
Д. А. Полонянкин**

ОСНОВЫ СИНТЕЗА НАНОСИСТЕМ

Учебное пособие

Омск
Издательство ОмГТУ
2020

УДК 620.3:66.017(075)

ББК 30.37+35.61я73

Т34

Рецензенты:

К. Н. Полещенко, д.т.н., профессор,
главный научный сотрудник СибАДИ;

Г. М. Серопян, к.ф.-м.н., доцент каф. общей физики
ОмГУ им. Ф. М. Достоевского

Теплоухов, А. А.

Т34 Основы синтеза наносистем : учеб. пособие / А. А. Теплоухов, Н. А. Семенюк, Д. А. Полонянкин ; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2020. – 120 с. : ил.

ISBN 978-5-8149-3062-0

Учебное пособие разработано в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования. Изложены современные методы получения и исследования наноматериалов и наносистем. Представлены основные направления применения наноструктур и наносистем.

Предназначено для обучающихся по направлениям 28.03.02 «Наноинженерия», 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», 28.04.02 «Наноинженерия», 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

УДК 620.3:66.017(075)

ББК 30.37+35.61я73

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Омского государственного технического университета*

ISBN 978-5-8149-3062-0

© ОмГТУ, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Список сокращений и обозначений	5
1. Предыстория возникновения и развития нанонауки	6
1.1. Ученые и их достижения в нанонауке	6
1.2. Перечень ГОСТов и стандартов, применяемых в нанотехнологии.....	33
1.3. Основные определения в области нанотехнологии	37
Контрольные вопросы	47
2. Методы получения наночастиц и наноматериалов.....	48
2.1. Основные классификации методов получения наноматериалов.....	48
2.2. Физические методы получения наночастиц	49
2.3. Химические методы получения наночастиц.....	56
2.4. Основные методы получения нанопленок	62
2.5. Основные методы получения наноматериалов и наносистем	74
Контрольные вопросы	78
3. Методы исследования и диагностики наноматериалов и наносистем	79
3.1. Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ)	79
3.2. Магнитосиловая зондовая микроскопия (МСЗМ).....	80
3.3. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ).....	81
3.4. Ближнепольная оптическая микроскопия (БОМ)	81
3.5. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	83
3.6. Рентгеноструктурный анализ (РСА).....	85
3.7. Оптическая эллипсометрия.....	87
3.8. Электронная оже-спектроскопия (ЭОС)	89
3.9. Вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС).....	91
3.10. Исследование механических свойств наноматериалов	92
Контрольные вопросы	98
4. Основные направления применения наноструктурированных материалов, наносистем и нанотехнологий	99
Контрольные вопросы	112
Заключение.....	113
Библиографический список.....	114

ВВЕДЕНИЕ

По различным прогнозам прикладные нанотехнологии будут проникать во все сферы жизни, что позволит достичь существенных успехов во всех наукоемких технологиях, в том числе в области обмена информацией, здравоохранении, промышленности, материаловедении и других направлениях. Для того чтобы способствовать развитию и применению этих технологий, необходимо обеспечить промышленность и исследовательские организации соответствующими нормативными документами в качестве основного механизма технического регулирования. Также важно, чтобы регулирующие государственные органы и организации, занимающиеся охраной здоровья и защитой окружающей среды, получили доступные и надежные системы измерения и механизмы подтверждения соответствия, основанные на качественных стандартах.

В первой главе учебного пособия изложены теоретические сведения о проблемах и современных тенденциях в развитии наноиндустрии, перечислены основные достижения ученых в хронологическом порядке и их роль в становлении нанонауки. Приведены ГОСТы и стандарты, применяемые в области нанотехнологии, даны основные определения используемой терминологии.

Во второй главе представлены физико-химические основы фундаментальных принципов получения наночастиц и наноструктур и технологических подходов к синтезу наносистем.

В третьей главе рассмотрены особенности современных методов исследования и диагностики наноматериалов и синтезированных наносистем.

В четвертой главе представлены основные направления применения наноструктур и наносистем.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

НМ – наноматериалы

НЧ – наночастицы

НС – наносистемы

НТ – нанотехнологии

НП – нанопорошок

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ДЭ – дифракция электронов

σ – прочность, МПа

ϵ – деформация, %

E – модуль упругости, МПа

РКУП – равноканальное угловое прессование

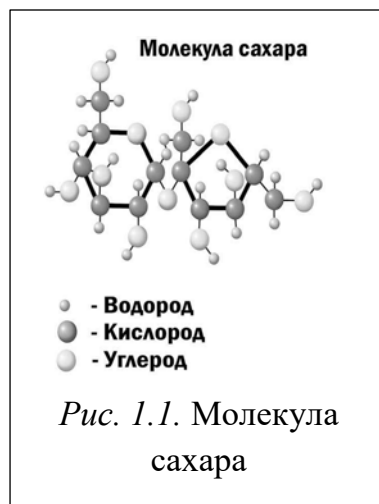
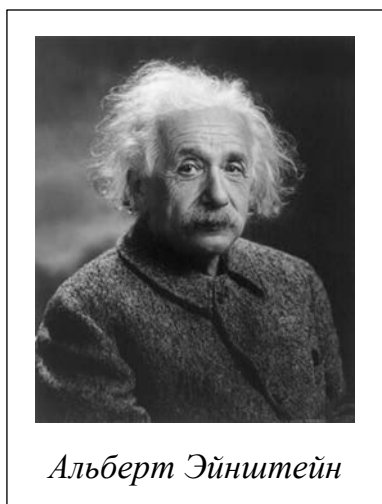
1. ПРЕДЫСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ НАНОНАУКИ

Мы живем в огромном, немыслимо быстро меняющемся мире, но в калейдоскопе каждодневной рутины всегда есть место чему-то очень крохотному и незаметному, прячущему в себе неограниченные возможности, практически граничащие с волшебством. Исследования в области нанотехнологии приводят к появлению таких понятий, как наносистема, наноструктура, нанонаука, nanoиндустрия и т. д., и соответственно оказывают влияние на формирование фундаментальных и междисциплинарных знаний. При переходе к понятию наномира речь идет об объектах, один из размеров которых лежит в области 1–100 нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Познавание наномира является одним из путей к самореализации. Наномир был, есть и будет вне зависимости от того, будем ли мы его познавать и использовать знания о нем в нашей повседневной жизни. Неудержимый рост потребностей человечества требует удовлетворения и стимулирует к ускорению научного прогресса. Известный девиз «учиться, учиться, еще раз учиться» уже перешел в девиз «научиться, быстрее учиться».

Многие известные ученые внесли большой вклад в развитие нанонауки.

1.1. УЧЕНЫЕ И ИХ ДОСТИЖЕНИЯ В НАНОНАУКЕ

В 1905 году Альберт Эйнштейн теоретически доказал, что размер молекулы сахара равен одному нанометру (рис. 1.1).



Физик сербского происхождения Никола Тесла предложил идею создания специальных приборов, которые способны проникнуть в глубь материи на сотни нанометров. Он является одним из родоначальников электронного микроскопа.



Никола Тесла



Эдвард Синг

В 1928 году ирландский изобретатель Эдвард Синг предложил схему устройства сканирующего оптического микроскопа ближнего поля (ближнепольный оптический микроскоп).

В начале 1938 года Альберт Пребус вместе с Джемсом Хиллиером в канадском университете собрали первый практический просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп (рис. 1.2).



Альберт Пребус



Джемс Хиллиер



Рис. 1.2. Просвечивающий электронный микроскоп

Теоретические труды русского физика Георгия Гамова положили начало разработке инструментального обеспечения в будущем нанотехнологий. В 1927 году он дал теоретическое обоснование решению дифференциальных уравнений, описав процесс туннелирования квантовых частиц, используя волновую теорию для преодоления потенциального барьера квантовых частиц с недостаточной энергией. Этот эффект был назван туннельным эффектом.



Георгий Гамов

Позднее данным эффектом были объяснены процессы перемещения частиц из ядра.

В это же время в Принстонском университете американским физиком Эдвардом Улером Кондоном и английским физиком-теоретиком Рональдом Генри проводились теоретические исследования квантово-механического тунелирования. Ими была построена теория альфа-распада как туннельного процесса.



Рональд Генри



Эдвард Улер Кондон

В сороковых годах двадцатого века нидерландский физик Фриц Цернике, экспериментируя с кольцами в линзе объектива оптического микроскопа, сдвинул фазу световой волны от точечного источника на девяносто градусов, что привело к получению более контрастного и четкого изображения объектов. Недостатком этого усовершенствования было то, что применим он только для объектов, не поглощающих свет, например бактерий и клеток простейших. Улучшенный микроскоп называли фазово-контрастным.



Фриц Цернике

Несколько лет спустя в Германии физиком Эрнстом Августом Руской совместно с Максом Кнолем был создан прототип электронного микроскопа. Это устройство дало возможность заглянуть в мир нанообъектов. В начале пятидесятих годов при участии Э. А. Руски немецким кон-

церна Siemens был выпущен серийный электронный микроскоп с разрешающей способностью до 10 нм (рис. 1.3), что позволило исследовать объекты на порядок меньше тех, которые способны разрешать самые мощные оптические микроскопы.



Эрнст Август Руска



Макс Кноль



Рис. 1.3. Электронный микроскоп

В 1955 году немецкий физик Эрвин Мюллер придумал полевой ионный микроскоп, позволивший впервые отчетливо увидеть отдельные атомы (рис. 1.4).



Эрвин Мюллер

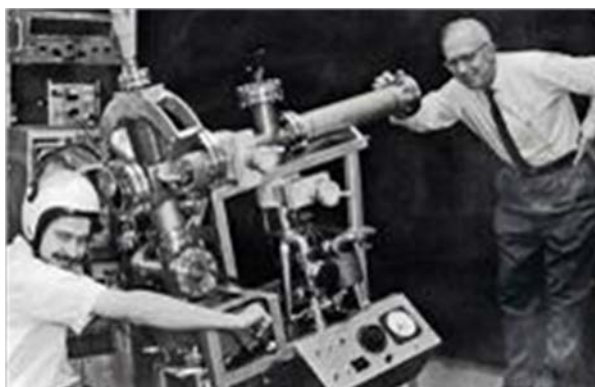


Рис. 1.4. Полевой ионный микроскоп

В 1956 году американский военный картограф Дж. Ал. О'Кифи, пытаясь улучшить технологическую часть микроскопа, экспериментировал с источником света и расстоянием от источника до исследуемого объекта.

Выводы, к которым он пришел, говорили о том, что источник должен быть точечным, изучаемый объект должен находиться на минимальном расстоянии от источника света, а также луч света, падающий на объект и впоследствии отраженный от него или прошедший насквозь, необходимо обрабатывать при сканировании исследуемого объекта. Микроскоп был назван растровым микроскопом ближнего поля.



Лео Эсаки

В середине 50-х годов 20 века японский физик Лео Эсаки, работая в компании Sony Corporation, исследовал свойства полупроводников и сверхпроводников. Полученные им туннельные диоды с переходами шириной всего 10 нанометров (тридцать атомов) были сразу использованы для генерации и детектирования высокочастотных сигналов.

Практически в тот же период времени группа советских ученых-теоретиков под руководством Тиходеева Юрия Сергеевича занималась проблемами туннельных переходов, в области их теоретических интересов были многоуровневые туннельные системы, а также возможности реализации данных эффектов в приборном оборудовании. Группа с задачей справилась, расчетные параметры многоуровневых туннельных систем и варианты приборного оборудования на их основе были получены первыми в мире.

В 1956 году специалист в области эксплуатации и ремонта Дмитрий Гаркунов и заведующий лабораторией «общей теории трения» Игорь Крагельский проводили расследование частых выходов из строя самолетов серии ИЛ (постоянно ломалась часть шасси бомбардировщика).



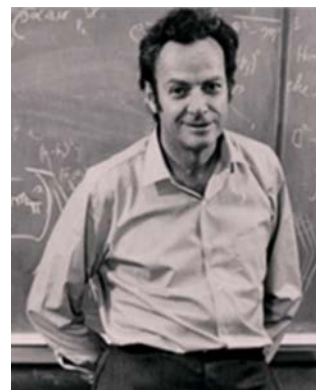
Дмитрий Гаркунов



Игорь Крагельский

В процессе моделирования нагрузок был обнаружен эффект так называемого целенаправленного переноса материала в место наибольших нагрузок, снижающий трение в несколько десятков раз и приводящий к образованию пленки толщиной в нанометровом диапазоне. Этот эффект позже получил название «эффект безызносности».

Идея о том, что в будущем человечество сможет создавать нанообъекты, собирая их «молекула за молекулой», а то и «атом за атомом», восходит к знаменитой лекции «Там внизу много места» одного из крупнейших физиков XX в., лауреата Нобелевской премии, профессора Калифорнийского технологического института Ричарда Фейнмана, прочитанной им 29 декабря 1959 года. Опубликованные в феврале 1960 года материалы лекции были восприняты большинством современников как фантастика или шутка. Сам же Фейнман говорил, что в будущем, научившись манипулировать отдельными атомами, человечество сможет синтезировать все что угодно: «Ни один физический или химический закон не мешает нам менять взаимное положение атомов...», то есть использовать атомы как обыкновенный строительный материал, что-то вроде кирпичей или, в лучшем случае, узлов и деталей машин.



Ричард Фейнман

Задача разработки и создания инструментального (метрологического) оборудования для изучения атомного строения конструкционных материалов на наноуровне стояла на самом острие науки.

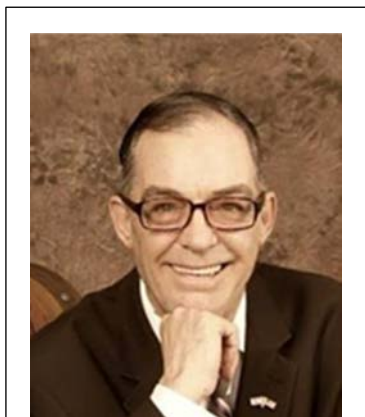


Гордон Эрл Мур

В 1964 году, спустя шесть лет после изобретения интегральной схемы, Гордон Эрл Мур, один из основателей американской корпорации Intel, выдвинул предположение о том, что число транзисторов на кристалле будет удваиваться каждые два года. Так появился первый закона Мура. Показав зависимость роста производительности запоминающих микросхем от сроков их изготовления, он обнаружил закономерность, заключающуюся в том, что новые модели микросхем каждый раз появля-

лись через приблизительно равные промежутки времени (18–24 месяца). При этом их емкость возрастала каждый раз примерно вдвое.

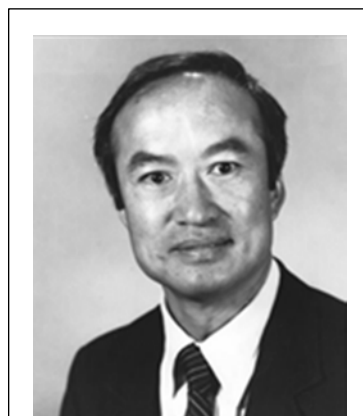
Развитие микроэлектроники стремительно подталкивало к дальнейшей миниатюризации компонентной базы, а следовательно, и к исследованиям в области ее инструментального обеспечения.



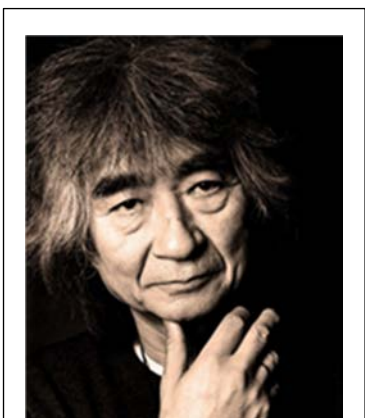
Рассел Янг

Американский физик Рассел Янг, работавший в Национальном бюро стандартов, в 1966 году предложил пьезоэлектрическое управляющее устройство – пьезо-двигатель, применяемый сегодня в сканирующих туннельных микроскопах и для позиционирования наноинструментов (поиска нужных объектов на изучаемой поверхности).

В 1968 году Альфред Чо и Джон Артур, работая в компании Bell по исследованиям полупроводников, теоретически обосновали возможность использования нанотехнологий в решении задач обработки поверхностей и достижения атомной точности при создании электронных приборов.



Альфред Чо



Эйдзи Озава

Практически в это же время Дэвид Джонс теоретически обосновал конструкцию замкнутых сфероидальных клеток из своеобразно свернутых нанографитовых слоев. Был произведен расчет возможности формирования молекулы углерода с гранью в виде пятиугольника, а в 1970 г. японский химик-органик Эйдзи Озава выдвинул теорию о возможном существовании полый молекулы углерода со структурой в виде симметричных шестигранников, очень напоминающей обычный футбольный мяч.

В 1971 году Рассел Янг выдвинул идею прототипа зондового микроскопа. В 1972 году Янг сумел осуществить перемещение и позициони-

рование объектов в трех направлениях с точностью до 0,01 Å, используя перемещающие устройства на базе пьезоэлектриков.

В 1973 году Дмитрий Анатольевич Бочвар и Елена Григорьевна Гальперн сделали первые теоретические квантово-химические расчеты наномолекулы фуллерена и доказали ее стабильность.

В том же году квантовые точки (рис. 1.5) были обнаружены Луи Брусом в коллоидных растворах и Алексеем Екимовым в стеклянной матрице.



*Дмитрий Анатольевич
Бочвар*



Луи Брус



Алексей Екимов

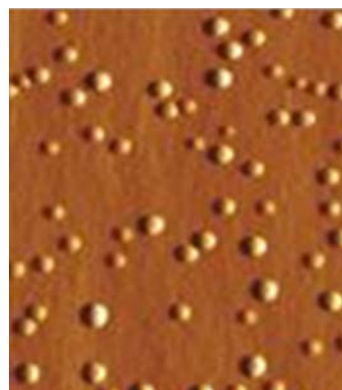


Рис. 1.5. Квантовые точки



Норио Танигучи

В 1974 году японский ученый Норио Танигучи при обсуждении проблем обработки материалов впервые ввел термин «нанотехнология».

В 1981 году американский ученый Г. Глейтер впервые ввел термин «нанокристаллические» материалы. Позже стали использоваться такие термины, как

«наноструктурные», «нанофазные», «нанокомпозиционные» материалы.



Герберт Глейтер



Генрих Рорер

В том же году швейцарский ученый Генрих Рорер и немецкий ученый Герд Карл Биннинг создали первый растровый сканирующий туннельный микроскоп, позволяющий наблюдать и перемещать отдельные атомы.

В 1982 году Д. В. Пол создал сканирующий оптический микроскоп, а в 1986 году Герд Карл Биннинг



Герд Карл Биннинг

изобрел атомно-силовой микроскоп.

Данные устройства называли «глазами» и «пальцами» нанотехнологии. При помощи этих микроскопов удалось увидеть отдельные атомы и переместить их с одного места в другое по поверхности. Мечта физиков о возможности манипуляции отдельными атомами начала сбываться.

В 1985 году профессор Оксфордского университета Д. Дойч предложил математическую модель квантово-механического варианта машины Тьюринга.



*Петр Николаевич
Лускинович*

В 1988 году в СССР группой исследователей НИИ «Дельта» во главе с П. Н. Лускиновичем к микроскопу было разработано и применено устройство, позволяющее производить контролируемое перемещение частиц с наконечника зонда, используя термическое воздействие, и являющееся основой развития зондовой микроскопии.

Основой всех типов сканирующих зондовых микроскопов является взаимодействие зонда – микроскопически чрезвычайно чувствительного щупа с исследуемой поверхностью – подложкой за счет механических, электрических или магнитных сил.

Создатели сканирующего зондового микроскопа СЗМ предложили использовать его и в качестве инструмента для модификации.



*Константин
Константинович
Лихарев*

В 1984–1989 годах были предложены квантовые интерференционные транзисторы. В 1985–1986 годы российские ученые Д. Аверин и К. Лихарев исследовали процессы одноэлектронного туннелирования, заложив тем самым основы нового направления в нанoeлектронике – одноэлектроники.

В 1988 году французский физик А. Ферт и немецкий физик П. Грюнберг независимо друг от друга открыли необычное явление из области наномира – эффект гигантского магнитосопротивления, который проявляется в быстром возрастании электросопротивления во внешнем магнитном поле, что связано со спин-зависимыми транспортными явлениями в наноструктурах.



Альберт Ферт

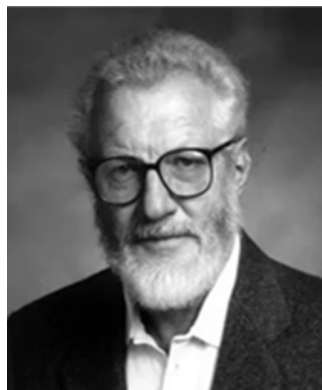


*Петер Андреас
Грюнберг*

Одним из важнейших результатов исследований в области наномира явилось развитие нанoeлектроники, которая базируется на использовании квантовых эффектов, проявляющихся в наноструктурах. В 1975 году были впервые теоретически рассмотрены принципиальные возможности существования наноструктур пониженной размерности – квантовых точек. В первой половине 1970-х годов начались интенсивные исследования полупроводниковых гетероструктур, которые привели в 1993–1994 годах к созданию гетеролазеров на основе наноструктур с квантовыми точками. Значительный вклад в эти исследования внесли российский ученый Ж. И. Алфёров и американский ученый Г. Кремер.

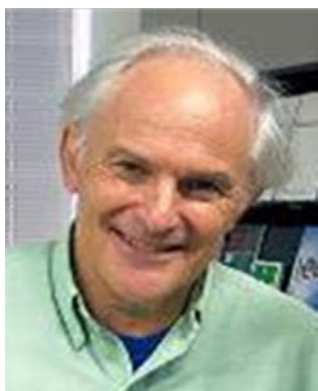


*Жорес Иванович
Алферов*



Герберт Кремер

В 1985 году впервые были синтезированы фуллерены. Это удалось сделать английскому ученому Г. Крото и американским ученым Р. Керлу и Р. Смолли.



Гарольд Крото



Роберт Керл



Ричард Смолли

Ими в ходе изучения масс-спектров паров графита были выявлены крупные агрегаты C_{60} и C_{70} , состоящие соответственно из 60 и 70 атомов углерода.



Эрик Дрекслер

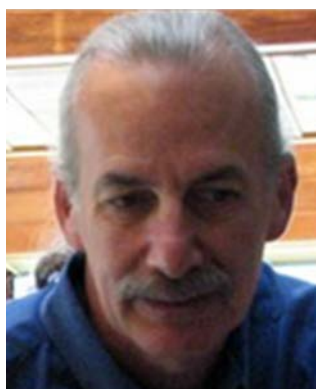
В 1986 году американский физик Эрик Дрекслер в своей книге о возможностях нанотехнологий «Машины созидания: пришествие эры нанотехнологий», основываясь на биологических моделях, ввел понятие о «молекулярных машинах», а также развил предложенные Фейнманом идеи нанотехнологической стратегии «снизу вверх».

В 1987 году Э. Яблонович, сотрудник Bell Communications Research, выдвинул концепцию фотонного кристалла, положив тем самым начало развитию новейшего направления современной оптики – нанофотоники. Мощным стимулом для развития нанотехнологий стало создание принципиально новых углеродных наноматериалов. Долгое время считалось, что существуют две единственные полиморфные модификации углерода – графит и алмаз. Однако, как оказалось, пределы полиморфных превращений углерода этим не ограничиваются, свидетельством чему являются весьма необычные по своей структуре фуллерены и углеродные нанотрубки.

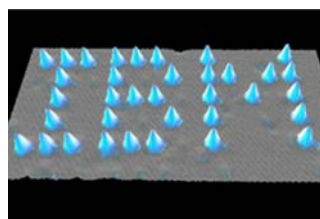


Эли Яблонович

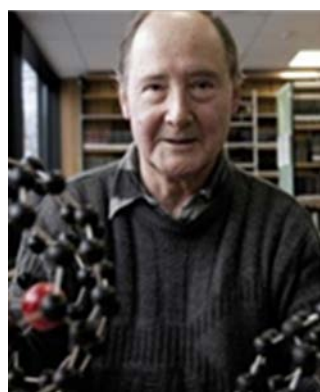
В 1989 году Дональд Эйглер, работавший в IBM, выложил название своей фирмы атомами ксенона (рис. 1.6).



Дональд Эйглер



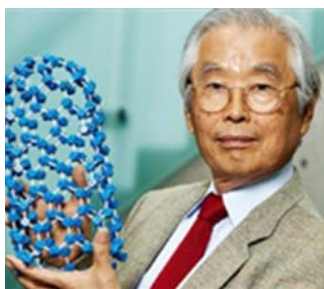
*Рис. 1.6. Название
фирмы из атомов
ксенона*



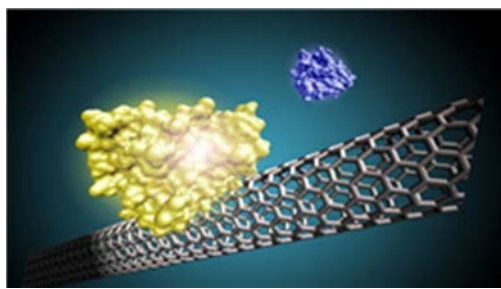
Вольфганг Кретчмер

В 1990 году в Германии ученые Вольфганг Кретчмер и Коста Фостирополус разработали технологию, позволившую получать фуллерены в достаточно больших количествах. Как выяснилось позже, существуют и природные фуллерены. Они были обнаружены в 1992 году в природном углеродном минерале – шунгите.

В 1991 году японским ученым Сумио Иджима были открыты углеродные нанотрубки (рис. 1.7).



*Сумио
Иджима*



*Рис. 1.7. Углеродные
нанотрубки*

В том же году в Японии началась реализация государственной программы по развитию техники манипулирования атомами и молекулами (в рамках проекта «Атомная Технология»).

Фуллерены и углеродные нанотрубки с момента их открытия привлекли внимание многих исследователей необычностью своей структуры и свойств. В ходе последующих исследований были выявлены различные производные этих структур, которые получались в результате взаимодействия фуллеренов и углеродных нанотрубок с другими веществами. Было также установлено, что структуры, подобные фуллеренам и углеродным нанотрубкам, могут быть образованы атомами не только углерода, но и других веществ.



*Альберт Уэлфорда
Кастлеман*

Так, в 1992 году ученые Б. С. Гуо, С. Вей, Д. Пурнелл, С. Бузза, А. У. Кастлеман обнаружили стабильные фуллереноподобные наночастицы Ti_8C_{12} .

В том же году были впервые синтезированы неуглеродные нанотрубки на основе MoS_2 и WS_2 . Технологические исследования дают широкие возможности для создания различных видов молекулярных наноструктур.

В 1994 году П. В. Шор показал, что квантово-механическая машина Тьюринга может быть создана практически. В частности, она оказалась эффективной в решении задач о разложении на множители больших чисел.

В 1998 году японский ученый М. Такэути провел принципиальные эксперименты по квантовым вычислительным системам с использованием фотонов.

В том же году голландский физик Сиз Деккер создал на основе нанотрубок (рис. 1.8) транзистор (рис. 1.9), используя их в качестве молекул. При этом он одним из первых измерил электрическую проводимость такой молекулы.



Сиз Деккер

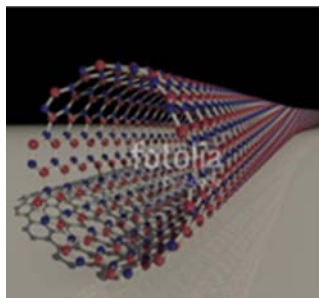


Рис. 1.8.
Нанотрубка

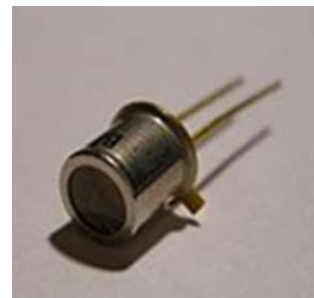


Рис. 1.9.
Транзистор

В 1999 году японский ученый Н. Накамура, работавший в фирме NEC, достаточно успешно исследовал возможности практической работы квантового компьютера.

В 1999 году физики из Корнельского университета США Уилсон Хо и Хайжун Ли исследовали химические связи, собирая молекулы карбонильного железа $\text{Fe}(\text{CO})_2$ из составляющих компонентов – железа (Fe) и окиси углерода (CO), с помощью сканирующего туннельного микроскопа (рис. 1.10).



Уилсон Хо



Хайжун Ли

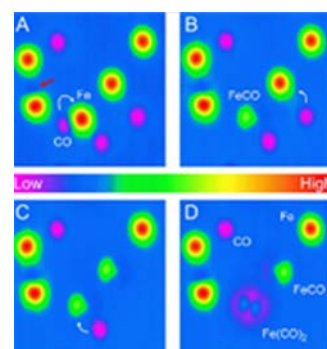


Рис. 1.10. Химические связи $\text{Fe}(\text{CO})_2$

В том же году ученые из США профессор физики Марк Рид (сотрудник Йельского университета) и профессор химии Джеймс Тур (сотрудник Райского университета) разработали единые принципы манипуляции как одной молекулой, так и их цепочкой.

В 2000 году физик Франц Гиссибл увидел на приборе в кремнии субатомные частицы. Его коллегой Робертом Магерле была предложена технология нанотомографии – получение трехмерной картины внутреннего строения вещества с разрешением порядка 100 нм.

С 2000 года США приступили к прямому государственному финансированию нанотехнологических исследований и реализации программы «Национальная Нанотехнологическая Инициатива» (ННИ), на которую было выделено около 500 млн долларов на год. Основная идея этой программы была сформулирована следующим образом: «Национальная Нанотехнологическая Инициатива определяет стратегию взаимодействия различных федеральных ведомств США с целью обеспечения приоритетного развития НТ, которая должна стать основой экономики и национальной безопасности США в первой половине XXI века». В период 1996–1998 годов, предшествовавший принятию ННИ, специальный комитет американского Центра оценки мирового состояния технологий (World Technology Evaluation Center, WTEC) осуществлял мониторинг и анализ развития НТ по всем странам и выпускал для научных, технических и административных специалистов США обзорные информационные бюллетени об основных тенденциях развития и достижениях. В 1999 году состоялось заседание Межотраслевой группы по нанонауке, нанотехнике и нанотехнологии (Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology, IWGN), результатом которого стала разработка прогноза исследований в области НТ на ближайшие 10 лет. В том же году выводы и рекомендации IWGN были поддержаны Национальным советом по науке и технике при президенте США (PCAST), после чего в 2000 году было официально объявлено о принятии ННИ.

Другие страны тоже приняли участие в государственном финансировании нанонауки и НТ. В 2000 году японской Экономической Ассоциацией (Кэйданрэн) был организован отдел по нанотехнологиям при промыш-

ленно-техническом комитете, и к 2001 году был сформирован перспективный план развития порядка 50 нанотехнологических исследований. Основные положения этого плана сводились к следующему:

- определить в качестве основных направлений «прорыва» в нанонауке информационные технологии, биотехнологии, энергетику, экологию и материаловедение;
- обеспечить приток крупных капиталовложений в отрасли производства, основанные на НТ;
- энергично развивать исследования в указанных направлениях и внедрять их результаты в производство таким образом, чтобы эти направления стали «флагманами» грядущей нанотехнологической революции;
- разработать государственную стратегию развития нанонауки и НТ, прежде всего организовать эффективное сотрудничество промышленных, государственных и научных ведомств и организаций в проведении исследований.

В результате, согласно принятому плану, Япония потратила на развитие НТ в 2001 году порядка 420 млн долларов государственных средств.

Страны Европы предприняли усилия по разработке соответствующих национальных программ для исследования в области нанонауки и НТ. Однако объемы финансовых вливаний для этих исследований были гораздо меньше, чем в США и Японии, – порядка 50 млн долларов.

В Германии исследования в области НТ поддерживаются в основном Министерством образования, науки.

Великобритания осуществляет развитие нанонауки и НТ через Совет по физико-техническим исследованиям и Национальную физическую лабораторию. Во Франции этим направлением занимается ЦНИ (Центр научных исследований).

Китай, Южная Корея стремятся нагнать США и Японию по направлениям и объемам, но делают это узкопрофильно. Также большое внимание уделяется развитию нанонауки и НТ в ряде других стран. Фундаментальные исследования в области нанотехнологий проводятся в России, Украине, Белоруссии в рамках государственных научных программ.

В 2002 году Сиз Деккер соединил углеродную трубку с ДНК, получив единый наномеханизм (рис. 1.11).

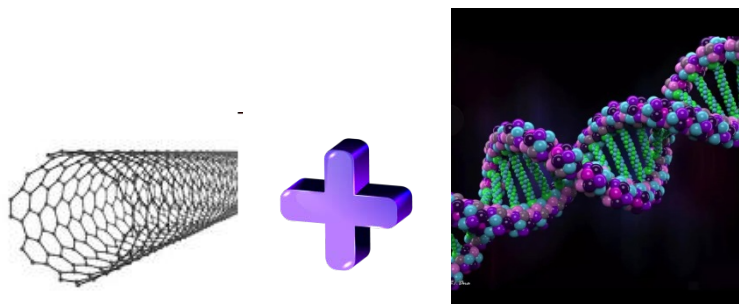


Рис. 1.11. Соединение нанотрубки с ДНК

В 2003 году Карло Монтеманьо объединил молекулярный двигатель (ротор) с наноразмерными устройствами из кремния. Это открыло новые возможности для создания молекулярных наномашин (рис. 1.12).



Карло Монтеманьо

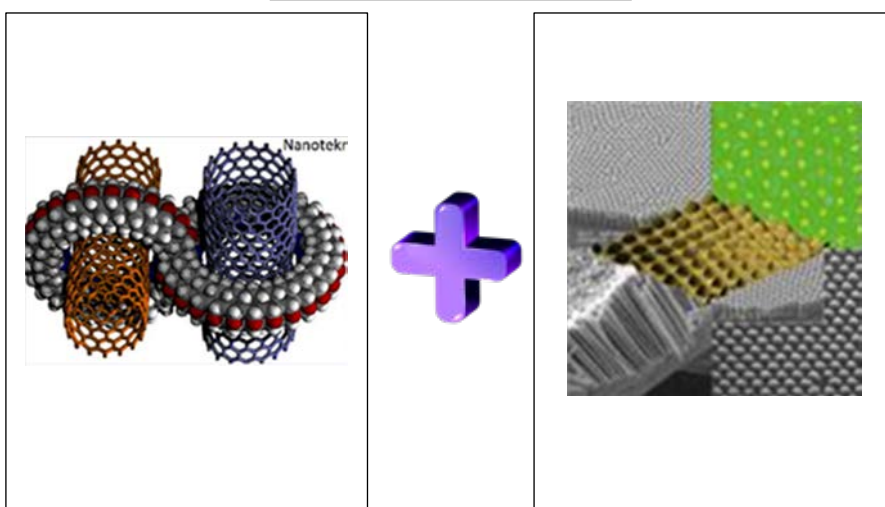


Рис. 1.12. Схема создания молекулярных наномашин

В 2003 году профессор Фенг Лю из университета штата Юта, опираясь на работы Франца Гиссибла, с помощью атомного микроскопа построил образы орбит электронов путем анализа их возмущения при движении вокруг ядра (рис. 1.13).



Фенг Лю

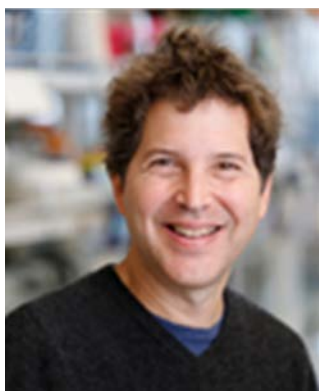


Франц Гиссибл



Рис. 13. Образы орбит электронов

В 2004 году в США Дэвид Бейкер и Брайан Кульман создали новые ферменты с измененной функцией, не существующие в природе (рис. 1.14).



Дэвид Бейкер



Брайан Кульман

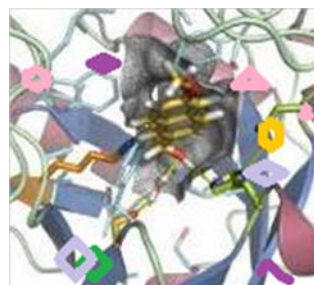


Рис. 14. Новые ферменты с измененной функцией

В том же году российский и британский физик Константин Новосёлов совместно с советским, нидерландским и британским физиком Андреем Геймом открыли аллотропную модификацию углерода, названную «графен», которая является одинарным слоем атомов углерода (рис. 1.15).



*Константин
Новосёлов*



Андрей Гейм

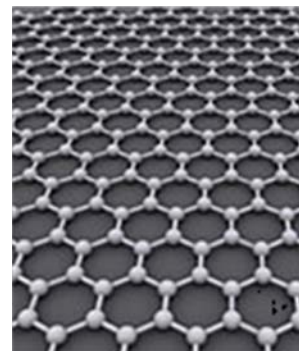


Рис. 1.15. Графен

В 2005 году Кристиан Шафмейстер создал новую технологию синтеза макромолекул с необходимыми заданными функциями, формой и массой (от 1000 до 10000 дальтон). В перспективе это позволяет синтезировать молекулярные блоки для изготовления наномашин (рис. 1.16).



*Кристиан
Шафмейстер*

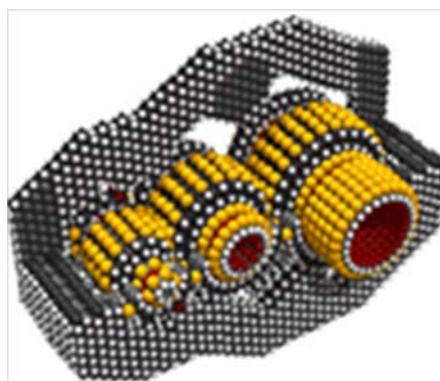
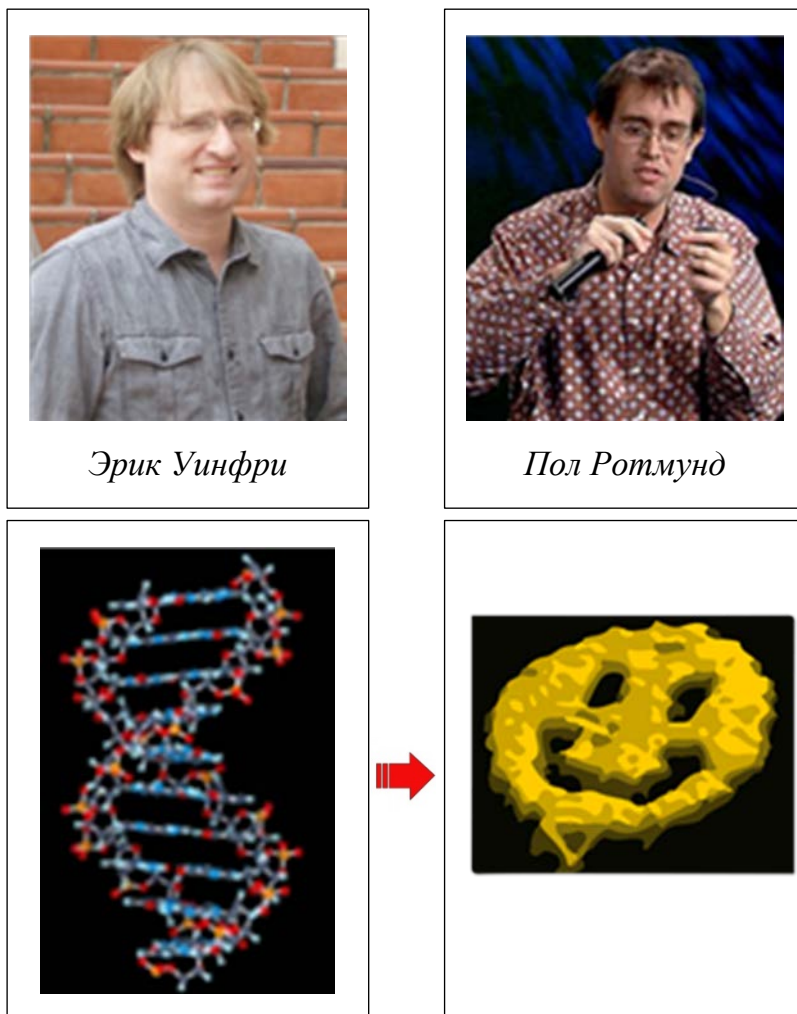


Рис. 1.16. Наномашина

В США учеными Эриком Уинфри и Полом Ротмундом в 2006 году были созданы сложные двумерные фигуры из ДНК-структур, которые называли ДНК-оригами (рис. 1.17).

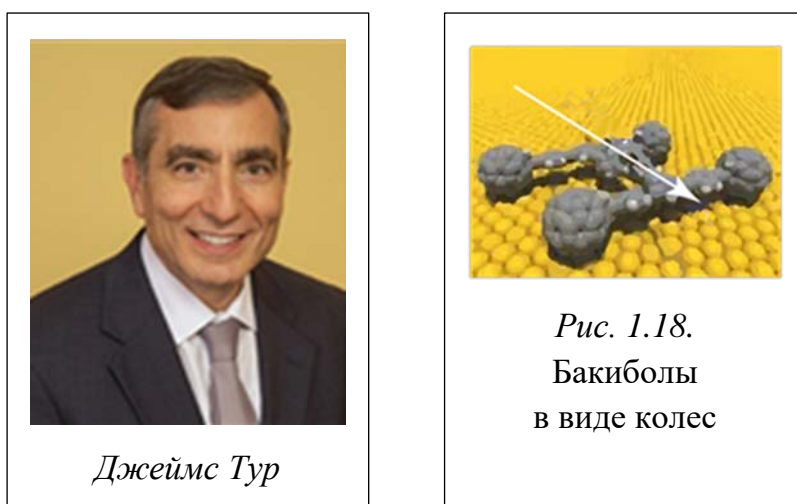


Эрик Уинфри

Пол Ротмунд

Рис. 1.17. ДНК-оригами

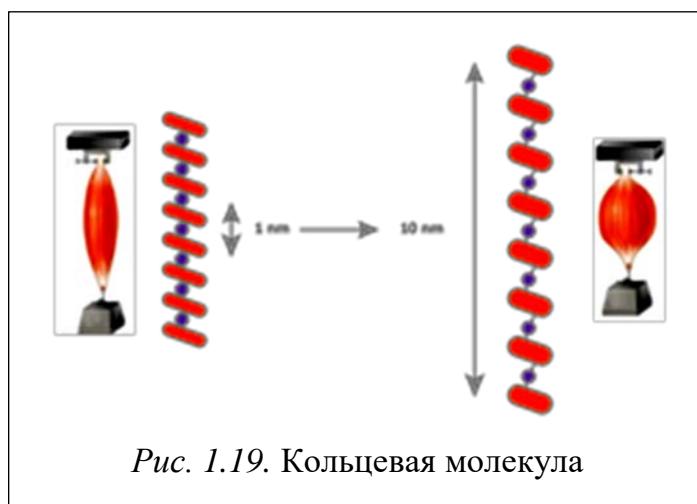
В 2006 году Джеймс Тур с группой ученых создал наноразмерную машину, сделанную из олиго (фенилен этинилен) с алкиниловыми осями и четырьмя сферическими фуллеренами C₆₀ в виде колес (бакиболы). Под действием повышения температуры наномашина двигалась по поверхности золота (рис. 1.18).



Джеймс Тур

Рис. 1.18.
Бакиболы
в виде колес

В 2007 году Дж. Фрейзер Стоддарт синтезировал кольцевые молекулы, которые могут изменять свои свойства под действием электричества (рис. 1.19). Это перспективное направление позволит создавать молекулярные мышцы [6]. Длина полимеров способна согласованно сокращаться и растягиваться при изменении кислотности среды (рН): сокращаться при повышении рН и увеличиваться при его понижении.



В 2007 году в России была создана Федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры в наноиндустрии на 2008–2010 годы». Главными в рамках перспективных направления развития нанотехнологий (НТ) и наноматериалов (НМ) являлись:

- наноэлектроника и наноинженерия;
- функциональные НМ для энергетики;
- функциональные НМ для космической техники, нанобиотехнологии;
- конструкционные НМ;
- композитные НМ;
- информационная безопасность в наноиндустрии.

В конце апреля 2007 года Правительством Российской Федерации утверждена «Программа развития наноиндустрии в Российской Федерации до 2015 года».

В 2008 году ученые Осаму Симомура, Мартин Чалфи и Роджер Цяня, извлекли люминесцентные клетки из медузы и выделили из них зеленый флуоресцентный белок. Зеленый флуоресцентный белок – вещество, бла-

годаря которому медузы имеют возможность подсвечивать в темноте (рис. 1.20).



Осаму Симомура



Мартин Чалфи



Роджер Цяня

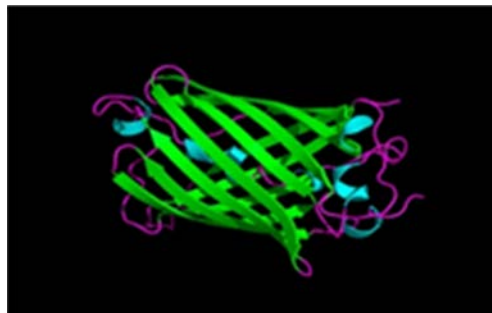


Рис. 1.20. Зеленый флуоресцентный белок

В 2009 году Надриан Симан с группой ученых из Нью-Йоркского университета создали самоорганизующиеся ДНК-структуры, которые способны сворачиваться в 3D ромбоэдрические кристаллы с установленной ориентацией (рис. 1.21).



Надриан Симан

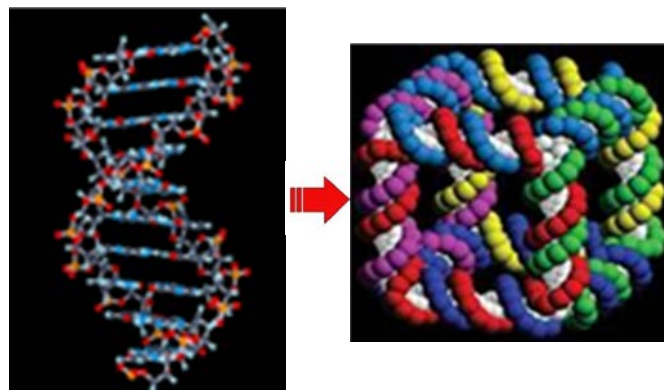


Рис. 1.21. 3D ромбоэдрические кристаллы

В 2009 году ученые из Японии Есиаки Сугимото, Масаюки Абэ и Оскар Кустанце научились выбирать отдельные атомы кремния, олова и свинца и манипулировать ими с помощью зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) (рис. 1.22) для построения сложных молекулярных структур при комнатной температуре. С помощью зонда АСМ написали символ кремния «Si» на олове, манипулируя отдельными атомами кремния (рис. 1.23).



Есиаки Сугимото



Масаюки Абэ



Оскар Кустанце

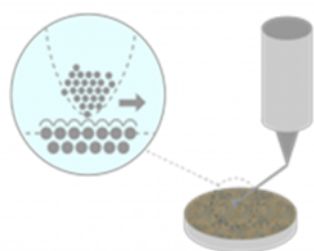


Рис. 1.22. Схематичное изображение зонда АСМ

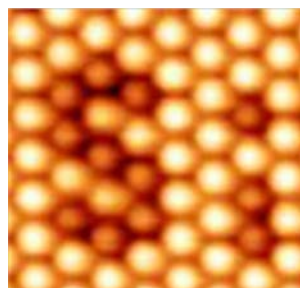


Рис. 1.23. Молекулярная структура из атомов кремния

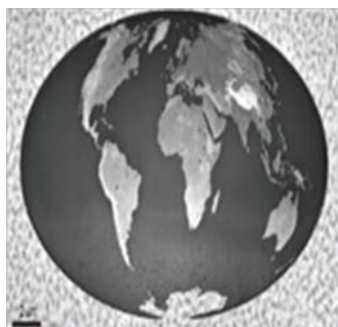


Рис. 1.24. 3D рельефная карта мира

В 2010 году сотрудниками компании IBM была разработана технология ультраточной и быстрой литографии, которая позволила создавать рельефные 3D поверхности в наноразмерном диапазоне. Свою научную разработку они продемонстрировали, начертив кремниевым наконечником АСМ рельефную карту мира (рис. 1.24).

В 2011 г. немецкий физик Л. Грил использовал сканирующую туннельную микроскопию (СТМ) для описания электронных и механических свойств отдельных молекул и полимерных цепочек.



Леонард Грил

В 2012 году немецкими физиками Герхардом Мейером, Лео Гроссом и Яковом Реппом, работавшими в компании IBM, получены изображения распределения электронных зарядов в молекуле с помощью сканирующей зондовой микроскопии, что позволило достаточно подробно определить структуру отдельных молекул, а также замыкать и размыкать отдельные химические связи (рис. 1.25).



Герхард Мейер



Лео Гросс



Яков Репп

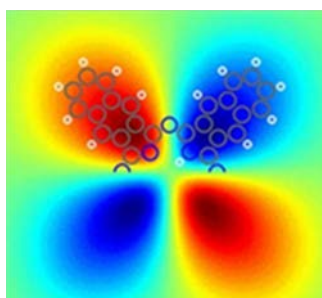
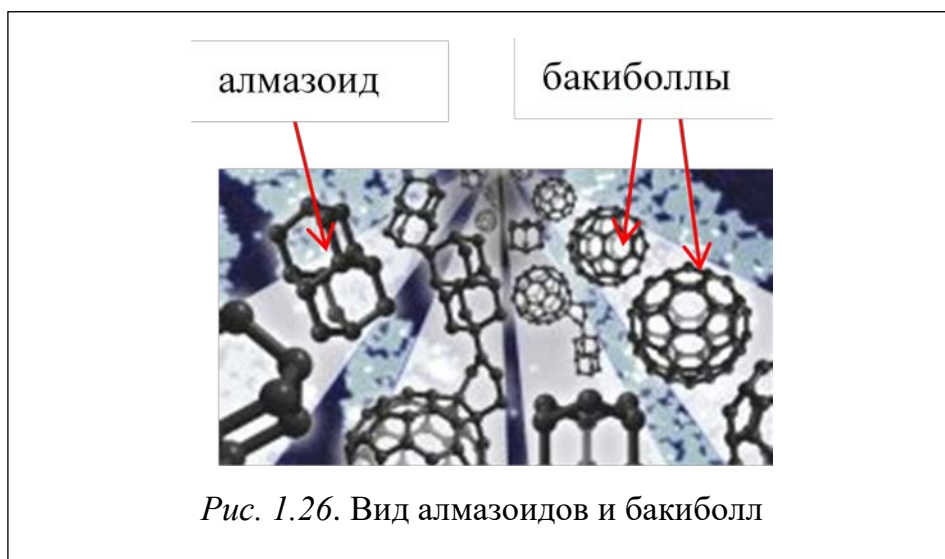


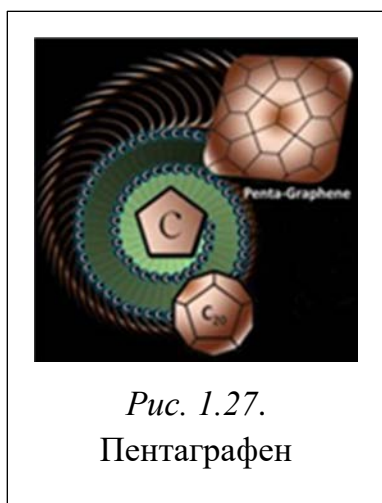
Рис. 1.25. Распределение электронных зарядов в молекуле

В 2014 году группе ученых из Стэнфордского университета при содействии ученых из Бельгии, Германии и Украины удалось «скрестить» две не самые обычные формы углерода – микроскопический алмаз, так

называемый алмазоид, с бакиболлом – еще одним из видов углерода, форма которого напоминает форму футбольного мяча (рис. 1.26).



Получившаяся в результате такого «скрещивания» молекула проводит электрический ток в одном направлении, являясь, по сути, аналогом известного электронного компонента, называемого диодом. Данное достижение является важным шагом для сокращения компонентов электронных чипов до молекулярного уровня, что, в свою очередь, позволит изготавливать действительно миниатюрные электронные устройства, обладающие достаточно высокой мощностью и эффективностью.



В 2015 году ученые из университета Содружества Вирджинии, Китая и Японии обнаружили новую структурную разновидность углерода, получившую название «пентаграфен» (рис. 1.27). Этот материал, как и обычный графен, является формой углерода одноатомной толщины, однако структура его плоской кристаллической решетки составлена не из правильных шестиугольников, как у обычного графена, а из пятиугольников. Согласно проведенным предварительным расчетам

пентаграфен должен обладать высокой химической стабильностью, устойчивостью к воздействиям высокой температуры, механической прочностью и другими уникальными характеристиками.

Кроме упорядочивания кристаллических структур для изменения свойств материалов используются природные дефекты в кристаллических структурах молекул, а также методы по намеренному созданию дефектов на основе замещения в узлах или междоузлиях. В мае 2016 года Исследовательский университет, находящийся в Санта-Барбаре (США), представил научному сообществу сверхчувствительный датчик на основе дефекта, который позволяет измерить магнитный поток, используя эффект вакансии, возникающий при замене атома углерода на атом азота в кристаллической ячейке алмаза. Проходя сквозь дефект, интенсивность светового потока меняется, и ее измерение позволяет вычислить значение магнитного поля. При объединении нескольких тончайших алмазных игл в трубку с атомом азота на острие получился микроскоп наноразмерного диапазона, способный работать при криогенных температурах.

В 2017 году французским ученым удалось зарегистрировать переход водорода из одной формы в другую при давлении 425 ГПа. Газообразное вещество перешло в металлическую форму.

Нанопроводники, преобразовывающие тепло в электричество, выращиваются путем особой кристаллизации теллурида олова внутри очень тонких углеродных нанотрубок. Эти нанотрубки выступают в роли шаблонов, не давая кристаллу материала увеличиваться в толщине во время выращивания.

Тепло, выделяющееся при работе различных механизмов и электронных устройств, можно преобразовывать в электричество при помощи нанопроводников, имеющих атомарную толщину. Высокая эффективность такого преобразования, согласно результатам исследований, проведенных учеными из университетов Уорика, Кембриджа и Бирмингема, превышает эффективность подобных НТ. Во время проведения теоретической части данных исследований ученые вывели, что между размерами нанотрубки-шаблона и эффективностью термоэлектрического преобразования одного нанопроводника существует достаточно крутая прямая зависимость. И все это было подтверждено позже экспериментальным путем при помощи нанотрубок различного диаметра и выращенных внутри них нанопроводников из теллурида олова. Это открыло возможности к изго-

товлению миниатюрных термоэлектрических генераторов следующего поколения, обладающих высокой эффективностью.

Строение графена, который представляет собой «лист» атомов углерода одноатомной толщины, достаточно простое, однако этот условно двумерный материал обладает целым рядом уникальных и удивительных свойств. Команда ученых из университета Стэнфорда в 2018 году показала, что графен, деформированный особым образом, способен производить магнитное поле. Примечательно то, что обнаруженная особая форма магнетизма ранее была только в предположении.

Растущий интерес к наноразмерным материалам проявляет не только научное сообщество, занимающееся фундаментальной наукой, но и производители, и финансовые корпорации. Причины для этого следующие:

- стремление к уменьшению размеров объектов;
- уникальные свойства НМ и НС;
- необходимость разработки и внедрения новых материалов с качественно новыми свойствами, недоступными ранее;
- развитие новых технологических приемов и методов, базирующихся на принципах самосборки и самоорганизации.

Развитие фундаментальных и прикладных представлений о НМ и НТ приводит к кардинальным изменениям во многих сферах человеческой деятельности и является фундаментом научно-технической революции в XXI веке.

В РФ в соответствии с Федеральным законом от 19 июля 2007 г. № 139-ФЗ «О Российской корпорации нанотехнологий» была создана «Российская корпорация нанотехнологий», которая в 2011 году была реорганизована в Открытое акционерное общество «РОСНАНО». Основной целью общества является коммерциализация нанотехнологических разработок. РОСНАНО занимается только инвестициями в сфере НТ, всего за несколько лет их объем превысил 100 млрд рублей. В 2015 году объем производства проектных компаний, в которые инвестирует РОСНАНО, составил порядка 300 млрд рублей в год, а суммарный объем производства всей российской наноиндустрии оценивался в 600 млрд рублей.

В развитых странах осознание ключевой роли разработок в области НТ привело к созданию широкомасштабных программ по их развитию на основе государственной поддержки.

В связи с важностью подобных исследований и разработок США, Европейский союз, а также Япония, Китай, Бразилия и другие страны рассматривают увеличение финансирования как эффективный инструмент, способный обеспечить устойчивое развитие и конкурентоспособность в 30–40 годы текущего столетия.

За рубежом в настоящее время вектор наноструктурных исследований сильно сместился от изучения и применения нанокристаллических веществ и материалов в область НТ, создания и получения НС.

В России интенсивные исследования наноматериалов начались с запозданием на 4–6 лет. При этом если по фундаментальным исследованиям РФ пока не очень сильно отстает от развитых стран, то по приборному обеспечению и НТ отставание уже очень велико.

Необходимо отметить, что кроме самих исследований в области НМ, НТ и НС необходима подготовка специалистов в области наноиндустрии. Это обусловлено междисциплинарным характером проблемы развития НТ.

Во многих странах считается, что одним из важнейших условий быстрого и успешного развития НТ является разработка учебных курсов и программ, которые позволяют профессионально подготовить новое поколение исследователей, инженеров и рабочих, способных работать в этой новой, достаточно сложной и мультидисциплинарной области науки и техники. В учебные планы передовых университетов многих стран включены образовательные программы по нанотехнологиям, рассчитанные на студентов и аспирантов.

1.2. ПЕРЕЧЕНЬ ГОСТОВ И СТАНДАРТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Несмотря на то, что НМ, НТ и, как следствие, получаемые в результате НС все больше находят свое место в нашей жизни, основные понятия и определения в этих областях не являются однозначными даже у тех, кто

их постоянно использует. Поэтому ведутся попытки их стандартизировать. В РФ этим занимается рабочая группа ИСО/ТК 229 . В ее задачи входят:

- 1) разработка международных стандартов для терминологии и номенклатуры;
- 2) спецификация для стандартных образцов в сфере метрологии и контрольно-измерительной аппаратуры;
- 3) методология выполнения испытаний;
- 4) моделирование и имитация;
- 5) аспекты здоровья, безопасности и охраны окружающей среды.

Приведем примеры ГОСТов как РФ, так и международных.

ГОСТ Р Прямое применение ИСО/TS 80004-1(2010) «Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения».

ГОСТ Р Прямое применение ИСО/TS 27687(2008) «Нанотехнологии. Термины и определения нанообъектов. Наночастица, нановолокно и нанопластина».

Р (рекомендации по стандартизации). Прямое применение ИСО/TR 12802(2010) «Нанотехнологии. Модель таксономического подхода, применяемая при разработке словарей. Основная концепция».

Р (рекомендации по стандартизации). Прямое применение ИСО/TR 11360(2010) «Нанотехнологии. Методология классификации наноматериалов».

ГОСТ Р Прямое применение МЭК 62624(2009) «Нанотрубки углеродные. Методы измерений электрических свойств».

ГОСТ Р Прямое применение МЭК/PAS 62565-2-1(2011) «Нанопроизводство. Характеристики материалов. Часть 2-1. Одностенные углеродные нанотрубки. Карта характеристик».

ГОСТ Р «Наноматериалы композиционные. Связующие полимерные наномодифицированные. Типы и основные параметры».

ГОСТ Р «Наноматериалы. Нанопокрывтия сверхтвердые и износостойкие. Общие технические требования».

ГОСТ Р «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрывтия нанокристаллические неметаллические неорганические, полученные ме-

тодом микродугового оксидирования. Технические требования и методы испытаний».

ГОСТ Р «Нанопорошки энергонасыщенных материалов. Общие технические требования и методы испытаний».

Основной стандарт ISO TC 229 (Нанотехнологии):

ISO/PRF TS 10797 Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using transmission electron microscopy.

ISO/PRF TR 11811.2 Nanotechnologies – Guidance on methods for nano- and microtribology measurements.

ISO/TS 11888:2011 Nanotechnologies – Characterization of multiwall carbon nanotubes -- Mesoscopic shape factors.

ISO/TS 12805:2011 Nanotechnologies – Materials specifications – Guidance on specifying nano-objects.

ISO/TR 12885:2008 Нанотехнологии. Методы здравоохранения и безопасности в профессиональном окружении в связи с нанотехнологиями.

ISO/TR 13121:2011 Нанотехнологии. Оценка рисков для наноматериалов.

ISO/DTR 13329 Nanomaterials – Preparation of Material Safety Data Sheet (MSDS).

ISO/AWI TR 14786 Nanotechnologies – Framework for nomenclature models for nano-objects.

ISO/TS 27687:2008 Нанотехнологии. Терминология и определения для нанообъектов. Наночастицы, нановолокна и нанопластины.

IEC/DTS 62622 Artificial gratings used in nanotechnology – Description and measurement of dimensional quality parameters.

ISO/TS 80004-1:2010 Нанотехнологии. Словарь. Часть 1. Основные термины.

ISO/TS 80004-3:2010 Нанотехнологии. Словарь. Часть 3. Углеродные нанообъекты.

ISO/TS 80004-4:2011 Nanotechnologies – Vocabulary – Part 4: Nanostructured materials.

Пример одного из ГОСТов:

ГОСТ Р 54622-2011/ISO/TS 27687:2008

Нанотехнологии. Термины и определения нанообъектов. Наночастица, нановолокно и нанопластина.

Nanotechnologies. Terms and definitions for nano-objects. Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.

Национальный стандарт РФ

Группа Т00

Дата введения 2013-07-01

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации – ГОСТ Р 1.0-2004* «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения».

Сведения о стандарте

ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации и сертификации в машиностроении» (ВНИИНМАШ) на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международного документа, указанного в пункте 4

ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 441 «Нанотехнологии»

УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 8 декабря 2011 г. N 759-ст

Настоящий стандарт идентичен международному документу ИСО/ТС 27687:2008 «Нанотехнологии. Термины и определения нанообъектов. Наночастица, нановолокно и нанопластина» (ISO/TS 27687:2008 «Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano- objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА.

Сравнение терминологической статьи 4.7 и обоснование ее редакционного изменения [28] приведены в дополнительном приложении ДБ 5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию [28] и метрологии в сети Интернет.

1.3. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИИ

С целью разработки единого документа по терминологии в настоящий стандарт включены термины и определения, используемые в нанотехнологиях и сфере научных знаний, относящиеся к наноразмерным частицам. Термин «нанобъект» и другие новые термины введены с целью разработки в дальнейшем рациональной иерархической системы понятий и их определений. Такой подход позволяет построить систематизированную структуру терминов и по мере развития нанотехнологий создать расширенную иерархическую систему понятий в этой области. Настоящий стандарт содержит термины и определения в области нанотехнологий и является одной из частей разрабатываемой в настоящее время многоуровневой системы терминов и определений, охватывающей различные аспекты нанотехнологий. Настоящий стандарт будет способствовать взаимопониманию между различными научными, промышленными и государственными организациями, а также общению между специалистами наноиндустрии.

Настоящий стандарт устанавливает термины и соответствующие определения для ряда объектов нанотехнологий, имеющих определенные

формы, схематические изображения трех из которых приведены на рис. 1.28 [28].



Настоящий стандарт устанавливает иерархические отношения между многими из вводимых терминов. Фрагмент терминологической иерархии нанобъектов приведен на рис. 1.29.



Рис. 1.29. Фрагмент терминологической иерархии нанобъектов

1. Область применения

Настоящий стандарт устанавливает термины и соответствующие определения, относящиеся к нанобъектам, и направлен на укрепление делового сотрудничества между специалистами науки и промышленности, занятыми в наноиндустрии, устранение междисциплинарных различий в терминологии, препятствующих взаимодействию и обмену информацией.

2. Основные термины

2.1 нанодиапазон: Диапазон линейных размеров приблизительно от 1 до 100 нм.

nanoscale

Примечания

1. Верхнюю границу этого диапазона принято считать приблизительной, т.к. в основном уникальные свойства нанобъектов за ней не проявляются [28].

2. Нижнее предельное значение в этом определении (приблизительно 1 нм) введено для того, чтобы исключить из рассмотрения в качестве нанобъектов или элементов наноструктур отдельные атомы или небольшие группы атомов.

2.2 нанобъект: Материальный объект, линейные размеры которого по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапазоне

nanoobject

Примечание – Данный термин распространяется на все дискретные объекты, линейные размеры которых находятся в нанодиапазоне.

3. Термины, относящиеся к частицам и их совокупностям

Нанобъекты, например наночастицы, нановолокна и нанопластины (см. раздел 4), часто образуются не по отдельности, а в виде (иногда большой) группы. По всей вероятности, такие нанобъекты сосуществуют благодаря энергии взаимодействия. При описании взаимодействия таких нанобъектов часто применяют термины, не связанные с ограничениями их физических размеров и форм. Учитывая важное значение таких объектов, их также рассматривают в нанодиапазоне.

3.1 частица: Мельчайшая часть* вещества с определенными физическими границами. [ИСО 14644-6:2007, статья 2.102] нанодиапазоне

particle

* Уточнен перевод слова.

Примечания

1. Физическая граница может также быть описана как межфазная область взаимодействия (интерфейс).

2. Частица может перемещаться как единое целое.

3. Настоящее общее определение частицы применимо к нанобъектам.

3.2 агломерат: Совокупность слабо связанных между собой частиц или их агрегатов, или тех и других, площадь внешней поверхности которой равна сумме площадей внешних поверхностей ее отдельных компонентов

agglomerate

Примечания

1. Силы, скрепляющие агломерат в одно целое, являются слабыми и обусловленными, например, силами взаимодействия Ван-дер-Ваальса или простым физическим переплетением частиц друг с другом [28].

2. Агломераты также называют «вторичные частицы», а их исходные составляющие называют «первичные частицы» [28].

3.3 агрегат: Совокупность сильно связанных между собой или сплавленных частиц, общая площадь внешней поверхности которой может быть значительно меньше вычисленной суммарной площади поверхности ее отдельных компонентов.

aggregate

Примечания

1. Силы, удерживающие частицы в составе агрегата, являются более прочными и обусловленными, например, ковалентными связями или образованными в результате спекания или сложного физического переплетения частиц друг с другом.

2. Агрегаты также называют «вторичные частицы», а их исходные составляющие – «первичные частицы».

4. Термины, характерные для нанобъектов

4.1 наночастица: Нанобъект, линейные размеры которого по всем трем измерениям находятся в нанодиапазоне.

nanoparticle

Примечание – Если по одному или двум измерениям размеры нанобъекта значительно больше, чем по третьему измерению (как правило,

более чем в три раза), то вместо термина «наночастица» можно использовать термины «нановолокно» или «нанопластина».

4.2 нанопластина: Нанообъект, линейные размеры которого по одному измерению находятся в нанодиапазоне, а размеры по двум другим измерениям значительно больше.

nanoplate

Примечания

1. Наименьший линейный размер - толщина нанопластины.
2. Размеры по двум другим измерениям значительно больше и отличаются от толщины более чем в три раза.
3. Наибольшие линейные размеры могут находиться вне нанодиапазона.

4.3 нановолокно: Нанообъект, линейные размеры которого по двум измерениям находятся в нанодиапазоне, а по третьему измерению значительно больше.

nanofibre

Примечания

1. Нановолокно может быть гибким или жестким.
2. Два сходных линейных размера по двум измерениям не должны отличаться друг от друга более чем в три раза [28], а размеры по третьему измерению должны превосходить размеры по первым двум измерениям более чем в три раза.

Наибольший линейный размер может находиться вне нанодиапазона. [28]	
4.4 нанотрубка: полое нановолокно.	nanotube
4.5 наностержень: твердое нановолокно.	nanorod
4.6 нанопроволока: нановолокно, являющееся или проводником полупроводником электрического тока.	nanowire
4.7 квантовая точка: нанообъект, линейные размеры которого по трем измерениям близки длине волны электрона в материале данного нанообъекта и внутри которого потенциальная энергия электрона ниже, чем за его пределами, при этом движение электрона ограничено во всех трех измерениях.	quantum dot

Примечание – Некоторые свойства квантовой точки зависят от ее размера.

Приложение А (справочное). Определение размеров частицы

Приложение А

(справочное)

А.1 Введение

Размер частицы – фундаментальное свойство дисперсных материалов. Однако определяемый размер частицы и соответствующая ему точность измерения зависят от ряда факторов.

А.2 Отбор проб и распределения частиц по размерам

А.2.1 Общие сведения

Совокупность частиц как природного происхождения, так и полученных искусственным путем при тщательно контролируемых условиях, можно характеризовать диапазонами размеров, формой, морфологией и составом. При проведении измерений для получения качественного результата необходимо использовать представительную выборку, состоящую из такого числа частиц, которое позволит адекватно оценить всю их совокупность. Процесс измерения зависит от среды, в которой находятся частицы, а также от того, какое влияние оказывает перемещение частиц из одной среды в другую. Примером может служить осаждение частиц из жидкости, газовой фазы или порошка и нанесение на поверхность для исследования воздействия вакуумной среды с помощью электронной микроскопии. Частицы могут изменяться под воздействием различных сред (например, полуплетучие вещества могут перейти в газовую фазу) или агломераты могут быть разрушены под воздействием сдвиговых усилий в процессе измерений (например, в сопле каскадного импактора). Перенос частиц из одной среды в другую также может повлиять на репрезентативность образца исходного материала.

А.2.2 Принципы измерения и определение измеряемых величин

Результаты измерений размеров частиц зависят от особенностей метода, который был использован для исследования, измерения или визуализации частиц. Размер частиц измеряют с помощью одного или нескольких методов, основанных на физических явлениях, эффективность которых зависит от размеров исследуемой частицы. В качестве примеров применения различных методов измерений можно привести определение [28]

скорости диффузии в жидкостях, определение электрофоретической подвижности в газах, определение размеров частиц с помощью динамического рассеивания света или определение суммарной площади поверхности системы частиц методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ-метод). Любая частица будет взаимодействовать с окружающей ее средой в соответствии с присущей ей физической и химической природой. Поэтому необходимо учитывать, что результат измерений размеров частицы, полученный с помощью одного метода, может отличаться от результата, полученного с помощью другого метода.

Для определения размеров частиц с одинаковыми характеристиками, природой или составом необходимо применять метод измерения, заложенный в самом определении таких частиц. Например, термин «ультрамелкая частица» применяют для определения частиц с эквивалентным диаметром менее 100 нм. При измерении эквивалентного диаметра частицы неизвестного состава или формы считают, что ее состав условно известен, а форма является сферической. Например, если измеряют аэродинамический диаметр частицы в инерциальной системе отсчета, то его считают эквивалентным диаметром, рассчитанным так, как если бы частица имела единичный удельный вес и сферическую форму, соответствующие измеренной скорости осаждения частиц. К сожалению, термин «ультрамелкая частица» иногда используют вместо термина «наночастица», который первоначально применяли для обозначения искусственно созданных частиц с уникальными свойствами и размером менее 100 нм.

Дополнительная сложность состоит в том, что даже при использовании конкретного метода измерения результат будет зависеть от способа обработки полученной информации. Примером зависимости результата от способа обработки информации является интерпретация изображений, получаемых с помощью микроскопа. Совершенно разные результаты могут быть получены в зависимости от выбранного метода, применяемого для интерпретации изображений: например, необходимые наибольшая и наименьшая длины сложной частицы могут быть различными измеряемыми величинами. Параметры размерности длины, используемые для характеристики размеров частицы, должны быть определены, как и в случае с эквивалентным диаметром (ИСО 9276-6 [28]).

Распределение по размерам частиц, находящихся в совокупностях, необходимо характеризовать, например, с помощью параметров статистического распределения, таких как среднее значение и стандартное отклонение. Выбор математической формы или параметров функции распределения зависит от ряда специфических требований к измерениям.

Соотношение размеров частиц, находящихся в совокупности, определяется методом измерений, например методом оптического подсчета. При применении других методов измерений, таких как ультразвуковая спектроскопия, определяемым параметром является объем частицы, при оптическом анализе совокупностей частиц – интенсивность рассеянного света, которая является функцией 2–6-го порядка от размера частиц. Соответствующие условия следует предусматривать в программном обеспечении измерительных приборов с целью преобразования распределения интенсивности в распределение по числу и объемам измеряемых частиц.

А.2.3 Выводы

Измерение размеров частиц – сложная проблема, возникающая из-за наличия большого числа различных косвенных методов измерений, что затрудняет сравнение результатов, полученных в разных лабораториях, использующих различные методы измерений, особенно при отсутствии эталонных образцов [28]. Из-за описанных выше проблем для большинства методов определения размеров частиц не может быть обеспечена метрологическая прослеживаемость результатов измерений до единиц системы СИ. Метрологическая прослеживаемость всех различных эффектов, зависящих от размеров частиц, может быть установлена. Однако в большинстве случаев работы по обеспечению метрологической прослеживаемости не проведены.

Результаты измерений размеров частиц необходимо сопровождать описанием примененного метода. Часто необходимое применение данных о размерах частицы, например для рассмотрения соответствия продукции санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям безопасности, определяет выбор специфического метода измерений.

А.2.4 Ссылка на работы других технических комитетов ИСО

В рамках Международной организации по стандартизации (ИСО) разработаны общие стандарты на конкретные методы исследования ха-

рактеристик частиц и представления результатов измерений в ИСО/ТК 24 «Сита, просеивание и другие методы определения гранулометрического состава», ПК 4 «Методы определения гранулометрического состава, отличные от просеивания».

Разработаны стандарты отдельных прикладных отраслей, применяющих технологии с частицами: в ИСО/ТК 146 «Качество воздуха», ПК 2 «Атмосфера рабочих мест» и ИСО/ТК 209 «Чистые помещения и соответствующие регулируемые среды».

А.3 Термины, относящиеся к измерениям размеров частиц

А.3.1 средний диаметр удельной площади поверхности: Диаметр, вычисленный как отношение объема частицы к удельной площади адсорбционной поверхности.

**Specific surface
area mean
diameter**

Примечание – Настоящее определение применимо для непористых сферических частиц при проведении исследований с помощью БЭТ-метода [28].

А.3.2 ультрамелкая частица:
Частица с эквивалентным диаметром менее 100 нм.

**ultrafine
particle**

Примечания

1. Большинство наночастиц с геометрическими размерами до 100 нм при измерениях считаются ультрамелкими.

2. Например, считают, что полистирольные сферы диаметром 100 нм имеют верхнее предельное значение в определении размеров наночастиц и ультрамелких частиц, которые предназначены для определения эквивалентных диаметров в аэродинамике или при движении. Пористые частицы обладают меньшими эквивалентными оптическими и аэродинамическими диаметрами, чем непористые частицы. По сравнению с полистирольными непористые частицы с более высокой плотностью обладают большим аэродинамическим эквивалентным диаметром.

А.3.3 эквивалентный диаметр: Диаметр сферы, оказывающий такое же воздействие на средство измерения для определения распределения частиц по размерам, что и измеряемая частица.

**equivalent
diameter**

Структурный элемент настоящего стандарта	Статья использованного международного документа		Характеристика технического отклонения и причина его внесения
Пункт 4.7	4.7 квантовая точка: кристаллическая наночастица, которая проявляет свои свойства в зависимости от размера благодаря квантовым эффектам конечных электронных состояний	quantum dot	Использованное в ISO/TS 27687 определение охватывает часть физически реализуемых квантовых точек и не увязано с основными критериями нанотехнологий. Определение, приведенное в настоящем стандарте, соответствует принятому в отечественной научной и справочной литературе, увязано с основными критериями нанотехнологий, охватывает все виды квантовых точек и не противоречит использованному в международном документе определению

Основные определения, используемые в области нано

Нанонаука – совокупность знаний, основанная на описании, объяснении и предсказании свойств материальных объектов с нанометрическими характеристическими размерами или систем более высокого метрического уровня, упорядоченных или чаще всего самоупорядоченных на основе элементов наноразмерного диапазона.

Наноматериалы (НМ) – вещества и композиции веществ, представляющие собой искусственно или естественно упорядоченную или неупорядоченную систему базовых элементов с нанометрическими характеристическими размерами и особым проявлением физического и (или) химического взаимодействий при кооперации наноразмерных элементов, обеспечивающих возникновение у материалов и систем совокупности ранее неизвестных механических, химических, электрофизических, оптических, теплофизических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов.

Нанотехнология (НТ) – совокупность методов и способов синтеза, сборки, структуро- и формообразования, нанесения, удаления и модифицирования материалов, включая систему знаний, навыков, умений, аппаратное, материаловедческое, метрологическое, информационное обеспечение процессов и технологических операций, направленных на создание материалов и систем с новыми свойствами, обусловленными проявлением наномасштабных факторов.

Наносистема (НС) – материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометрическими характеристическими размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение у объекта новых свойств, проявляющихся в виде явлений и процессов, связанных с проявлением наномасштабных факторов.

Наноинженерия – научно-практическая деятельность человека по конструированию, изготовлению и применению наноразмерных объектов или структур, обладающих новыми свойствами, а также объектов или структур, созданных методами нанотехнологии.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение нанобиомиру.
2. В какой период времени произошел резкий скачок в развитии нанонауки?
3. Перечислите имена ученых, инженеров, оказавших, на ваш взгляд, наибольшее влияние на нанонауку.
4. Какие страны находятся в лидерах по изучению и использованию НТ?
5. Какова динамика финансирования исследований в областях создания НМ и НС, разработки НТ?
6. Какими документами в РФ регламентируются НМ, НС, НТ?

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

2.1. ОСНОВНЫЕ КЛАССИФИКАЦИИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Методы получения наночастиц, наноматериалов и наносистем условно можно классифицировать по следующим признакам:

1. По агрегатному состоянию исходных материалов:

- газофазное (получение из газовых фаз);
- жидкофазное (получение из растворов);
- твердофазное (получение из твердых материалов).

2. По природе процесса синтеза:

- физические (термические, механические);
- химические (термолиз, осаждение);
- гибридные (механохимические, плазмохимические).

3. По методике изменения размера частиц в процессе синтеза:

- конденсация (процесс сборки НМ из атомов или молекул);
- диспергация (измельчение, деформация).

4. По типу формирования:

- метод «снизу-вверх» (top-down) – получение отдельных атомов и молекул, используя в основном химические реакции;
- метод «сверху-вниз» (bottom-up) – получение наночастиц путем механического измельчения крупных частиц. Этот метод работает по принципу: «отсеки все лишнее».

Методы «снизу-вверх» можно условно разделить на два подкласса:

- процесс осаждения из газовой фазы;
- процесс образования НЧ в коллоидном растворе.

Если при осаждении из газового состояния происходит изменение состава вещества, то метод называют химическим, а если химической реакции при осаждении не происходит, его называют физическим.

5. По технологическому признаку получения наноматериалов и наносистем:

- нанопорошковые методы;
- методы, при которых приповерхностные слои модифицируются нанопленками или наноструктурируются при помощи НТ исходными отдельными элементами или их смесями;

- методы, использующие интенсивную пластическую деформацию;
- методы, объединяющие различные технологии.

У нанопорошков, полученных любым методом, всегда проявляется стремление образовывать агрегаты и агломераты, что приводит к необходимости контроля размеров НЧ и их агломераций.

2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

К физическим методам получения наночастиц относятся методы, в основе которых лежат физические процессы. Основные физические методы получения наночастиц представлены на рис. 2.1.

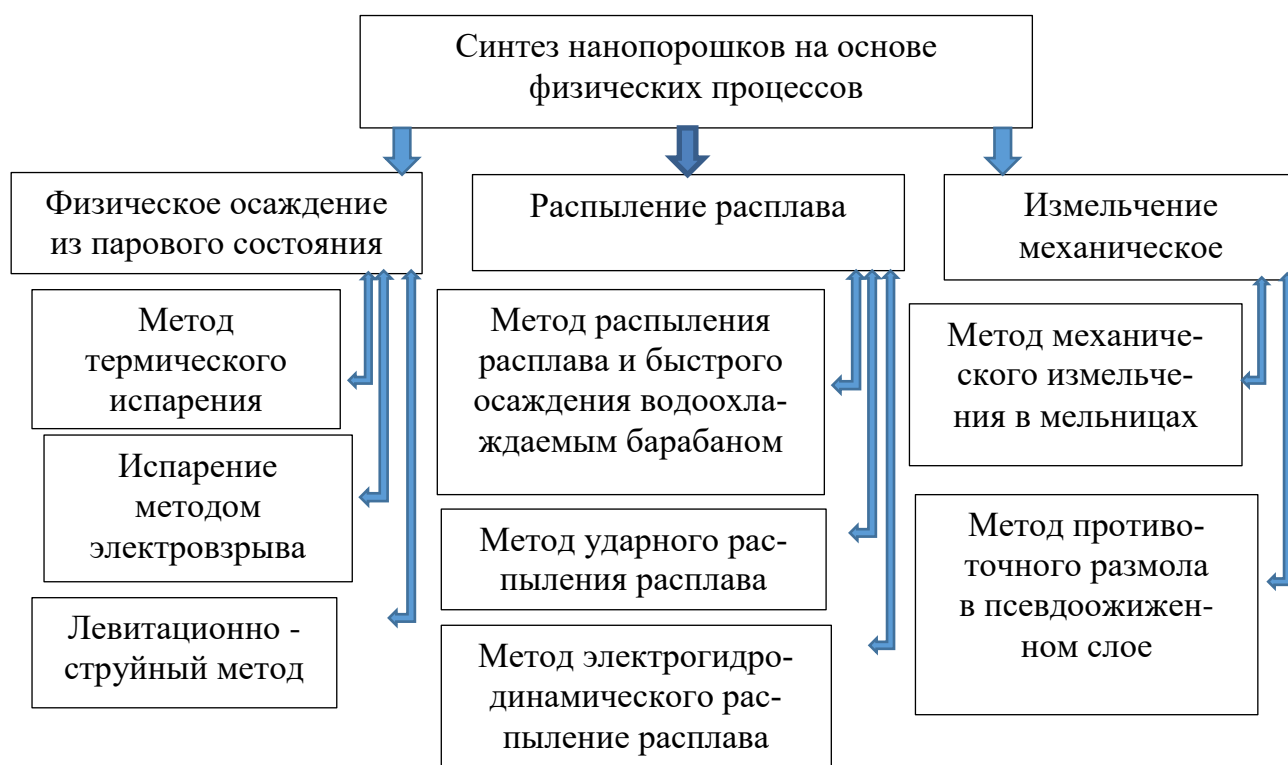


Рис. 2.1. Физические методы получения наночастиц

1. Физическое осаждение из парового состояния

Технологии получения нанопорошков испарением материалов различными высокоинтенсивными источниками энергии с последующим осаждением их из парового состояния способны обеспечить высокую чистоту получаемого нанопорошка и контролируемость процессов. При ис-

парении металла в вакууме или инертном газе атомы металла, перешедшие в газовое состояние, переходят в НЧ размером в несколько нанометров, которые затем осаждаются охлаждением.

Таким методом можно получать сложнолегированные нанопорошки. Планируемый состав конечного продукта можно получать как испарением предварительно легированного материала, так и одновременным испарением отдельных компонентов. Размер НЧ, входящих в состав порошков, зависит от технологических характеристик и варьируется от 1 до 100 нанометров. В зависимости от процесса испарения выделяют следующие методы.

1.1. Метод термического испарения является одним из самых распространённых методов получения нанопорошков. В термостойкой емкости нагревают исходный материал, до его испарения. Существует большое количество способов нагрева, например: плазменный, лазерный, индукционный, электронно-лучевой, высокочастотный индукционный. Все они по существу просто оказывают высокоэнергетическое воздействие на исходный материал.

Стандартная схема создания нанопорошка методом термического испарения и конденсации вещества из парового состояния представлена на рис. 2.2.

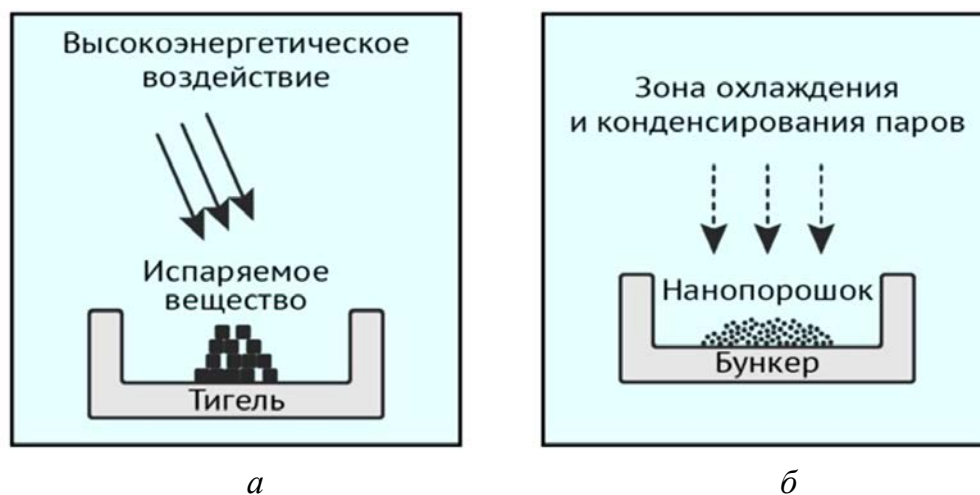


Рис. 2.2. Схема создания нанопорошка:

а – термическое испарение вещества;

б – конденсация вещества из парового состояния

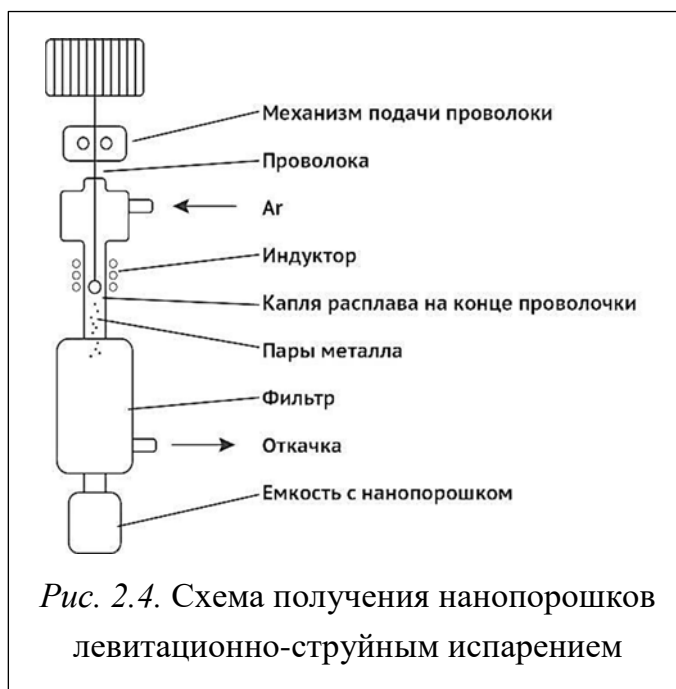
В полученных методом термического испарения нанопорошках НЧ могут иметь различную форму.

1.2. Испарение методом электровзрыва. Прилагая к исходному материалу огромное количество энергии в течение бесконечно малого периода времени, в химическом реакторе происходят взрыв и испарение этого вещества. Резкое увеличение объёма взрывного пространства приведет к резкому охлаждению и конденсации испарившихся веществ, но уже в виде НЧ с размерностью порядка 10 нм, устойчивой сферической формы, с высокой степенью чистоты. Применим для различных веществ, например никеля (рис. 2.3), а также тугоплавких и химически активных (тантала, ниобия, молибдена). Нанотехнология имеет высокую затратную составляющую (энергоемкость и возможное возникновение капельного расплава).



1.3. Левитационно-струйный метод (рис. 2.4). Испарение можно произвести, воздействуя на капли расплава, создающиеся при высокочастотном нагреве проволоки в сильном магнитном поле. Подавая на нее поток инертного газа, (например, аргона), получим НЧ, а изменяя скорость потока, контролируем размерность.

Увеличивая скорость, соответственно, уменьшаем размер НЧ.



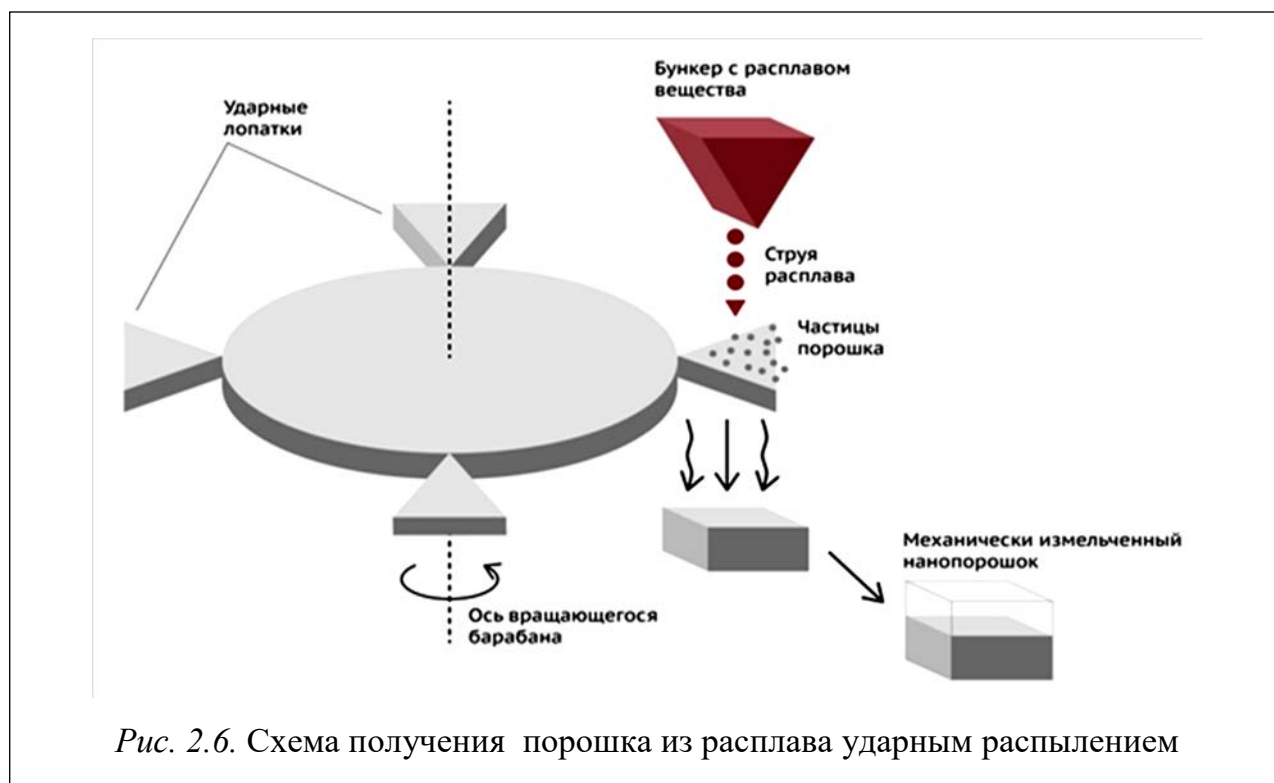
2. Методы распыления расплава

Данная группа методов основана на быстром распылении и охлаждении расплава исходного материала. Эта технология позволяет получить порошки размером не меньше 100 нм. Получаемые порошки размером частиц 0,5–10 мкм имеют нанокристаллическую (а в ряде случаев и аморфную) структуру.

2.1. Метод распыления расплава и быстрого его охлаждения водоохлаждаемым барабаном (рис. 2.5). В основе метода лежит охлаждение быстро вращающимся барабаном расплавленного исходного материала. Барабан сделан из теплопроводящего материала, обычно меди Cu. Охлаждение производится водой. Скорость охлаждения 400 °С/с. Поверхность барабана должна быть неровной, иметь шероховатости, так как гладкая поверхность реализует получение полосы с нанокристаллической структурой. Поэтому полученные данным методом частицы имеют хлопьевидную форму. Такая форма частиц приведет к неоднородной структуре получаемых порошков. Поэтому получаемые данным методом порошки подвергают дополнительному механическому измельчению.



2.2. Метод ударного распыления расплава (рис. 2.6). Струя расплавленного материала, попадая на вращающиеся интенсивно охлаждаемые лопатки, за счет высокой скорости разбивается на мельчайшие частицы. Скорость охлаждения $400\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Как и в предыдущем методе, для получения однородной структуры порошка нужно измельчить его механически дополнительно.



2.3. Метод электрогидродинамического распыления расплава (рис. 2.7). Струя расплава исходного материала проходит через сопло к кольцевому электроду, на который подается постоянное напряжение $10\text{--}20\text{ кВ}$. Через сопло диаметром порядка 80 мкм вылетают через кольцевой электрод положительно заряженные частицы расплава, которые, падая вниз, при охлаждении образуют нанопорошок.

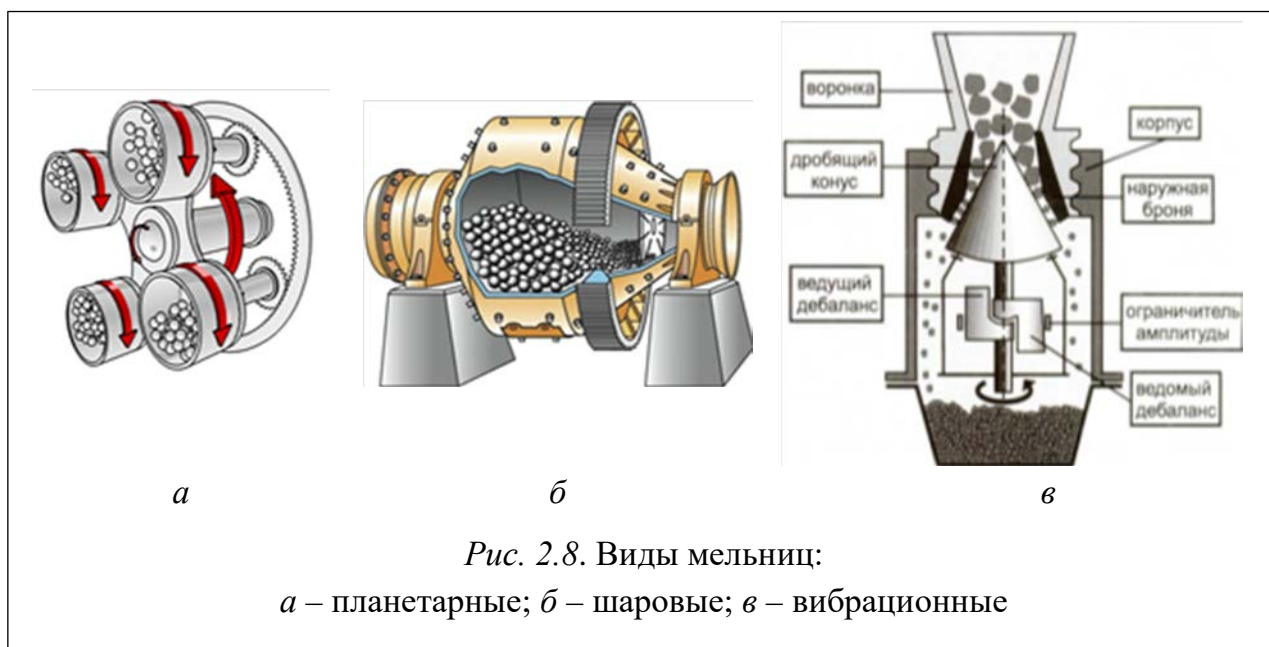


Размер частиц порошка зависит от исходного материала и технологических параметров и может составлять 90–100 нм. Данный метод обладает низкой производительностью (около 2 г/ч на сопло).

3. Механическое измельчение

Механическое измельчение частиц материала (предварительно полученные порошки, гранулы, размолотые слитки) принадлежит к числу наиболее распространенных методов изготовления порошков. Особенно легко получать порошки на основе хрупких материалов.

3.1. Метод механического измельчения в мельницах применяется для уменьшения размеров частиц материала в результате интенсивного раздавливания исходного материала (это могут быть порошки, гранулы) с помощью рабочих органов мельницы. Хрупкие материалы проще растереть в нанопорошки. Для получения нанопорошков из пластичных или аморфных веществ потребуется гораздо больше усилий. Мельницы для получения нанопорошка (рис. 2.8) бывают планетарные, шаровые и вибрационные.

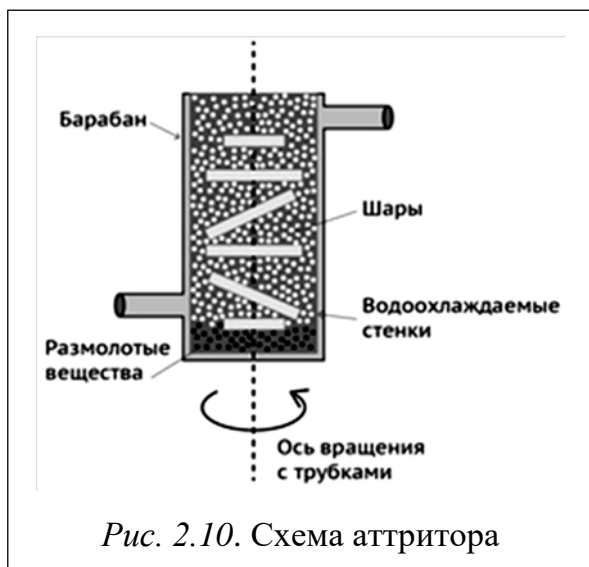


Размеры частиц полученных нанопорошков находятся в диапазоне 5–120 нм.

При механическом методе измельчения еще используют аттриторы (рис. 2.9) и симолойеры, представляющие собой неподвижный корпус-барабан с вращающимися на оси трубками, которые перемещают шары в барабане. Аттриторы отличаются от симолойеров тем, что у первых барабан расположен вертикально, а у вторых – горизонтально.

3.2. Метод противоточного размола в псевдоожиженном слое. Подаваемые

снизу установки струи газа разгоняют передаваемой энергией частицы подаваемого им навстречу вещества, в результате в середине установки образует-



ся псевдоожиженный слой, в котором происходит столкновение частиц снизу, частиц, подаваемых сбоку и упавших сверху, которым не хватило энергии выскочить в выпускной коллектор. Многократные столкновения приводят к измельчению частиц друг о друга. Частицы вещества практически не касаются стенок камеры помола, в которой происходит сам процесс. Схема процесса размола показана на рис. 2.10.

Основу установки составляет вертикальная рабочая камера, в которую через боковые сопла снизу под высоким давлением подается газ. Сопла направлены друг другу навстречу. Сверху с бокового отверстия подается исходное вещество. Оно, падая вниз, попадает в систему газовых струй, которые, встречаясь в центре нижней части камеры, размалывают вещество и создают псевдоожиженный слой. В этом слое размалываемые частицы с огромными скоростями перемещаются в центр камеры. За счет направленной струи наиболее размолотые частицы поднимаются в верхнюю часть камеры. Там находится сепаратор, который выделяет частицы, меньшие определенного размера, и через систему фильтров переносит их

через выходной коллектор в накопительный бункер. Крупные частицы, которые не прошли сепаратор, падают под действием силы тяжести обратно в псевдоожиженный слой, и так по кругу, пока не перемелются.

В нанопорошках, полученных данным методом, отсутствуют посторонние примеси. Нанопорошки однородны и состоят из частиц примерно одного размера. За счет постоянного обдува газом псевдоожиженного слоя частицы не успевают нагреваться при размоле. Благодаря этому можно получать как аморфные, так и нанокристаллические порошки. Высокая стоимость оборудования ограничивает применение данного метода для получения нанопорошков.

2.3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

К химическим методам получения наночастиц относятся методы, в основе которых лежат химические реакции. Химические методы получения наночастиц представлены на рис. 2.11.



Рис. 2.11. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов

1. Метод химического осаждения из паровой фазы

Данная группа методов основана на использовании химических реакций соединений металлов, находящихся в газовой фазе. При этом эти соединения в определенной зоне реакционной камеры термически разлагаются с образованием твердого осадка в виде нанопорошка и газообразных веществ или вступают в химические реакции также с образованием порошка и газообразных веществ.

1.1. Метод химического осаждения из газового состояния (ХОГС). При данном методе состав испарённого газа и состав полученного нанопорошка существенно отличаются. Испаренное вещество, находясь в определенной зоне реакционной камеры, подвергается термическому разложению или происходят восстановительные химические реакции с дополнительными газообразными соединениями, как правило, при пониженном давлении. При этом возникшие нелетучие продукты реакций быстро осаждаются. Осаждение происходит в результате большого количества химических реакций, протекающих в газовом состоянии вблизи от поверхности. ХОГС иногда называют реактивным осаждением из газового или парового состояния. При ХОГС осаждение происходит в виде нанопорошка, если химическая реакция образования его НЧ в твердой фазе протекает только в газовом состоянии.

1.2. Метод высокотемпературного гидролиза – это взаимодействие соединений, обычно хлоридов, которое происходит в водородно-кислородном пламени, приводящее к образованию многокомпонентных НС и получению нанопорошков, например оксида кремния SiO_2 , оксида титана TiO_2 , оксида алюминия Al_2O_3 .

2. Высокоэнергетический синтез

Данная группа технологий основана на использовании реакций, протекающих с высокой скоростью в условиях, далеких от равновесия при высокоэнергетическом воздействии.

2.1. Детонационный метод синтеза, в процессе которого ударная волна с усилием порядка 10 МПа, воздействуя на исходные вещества, создает нанопорошки. По этому методу взрывом органических веществ с высоким

содержанием углерода и низким содержанием кислорода был получен алмазный нанопорошок (размерностью несколько нанометров) из смеси графита с металлами. Применим для получения нанопорошков оксидов алюминия, магния, цинка, а также некоторых морфологических форм углерода.

2.2. Плазмохимический метод. При воздействии на металлы или галогениды СВЧ плазматронами (с плазмой температурой порядка 10^4 °С и активными веществами, такими как азот, кислород) с высокой скоростью первоначальный материал переходит из твердого состояния в газообразное, последующее конденсирование позволяет получать особо прочные соединения – карбиды, бориды, нитриды. Этот метод используют и для получения фуллеренов.

3. Осаждение из растворов

Основой данной группы методов является проведение химических реакций в водных растворах солей.

3.1. Метод химического осаждения из растворов используют для получения достаточно большого количества нанопорошков оксидов металлов, состоящих из нескольких компонентов, при допуске в присутствии примесей. Для этого в растворы азотно-кислых солей металлов добавляют растворы щавелевых кислот, аммиак или другой осаживающий материал. Технология подразумевает выдерживание определенных температур и кислотности, если применить термообработку, можно получить нанопорошки металлов.

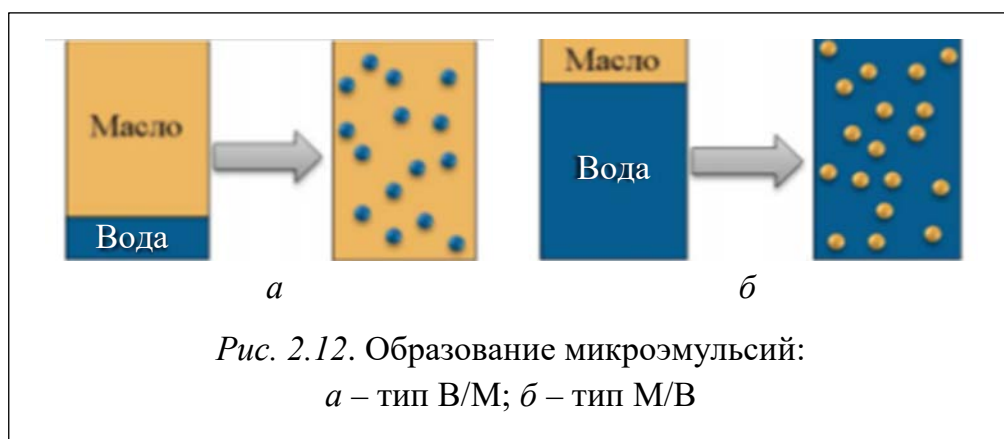
3.2. Золь-гель метод наиболее оптимален для создания наноструктурной керамики. Процесс включает в себя следующие стадии: приготовление растворов алкоксидов, их каталитическое взаимодействие с последующим гидролизом, конденсационная полимеризация, дальнейший гидролиз. В результате синтеза получают однородные, особочистые разнообразные нанопорошки.

3.3. Метод жидкофазного восстановления используют для металлов с низким значением окислительно-восстановительного потенциала для получения их нанопорошков. Для элементов подгруппы В1 таблицы Менде-

леева, перемещаясь сверху вниз окислительно-восстановительный потенциал увеличивается. По отношению к кислороду потенциал у Cu и Ag – отрицательный, а у Au – положительный. К обладателям низкого окислительно-восстановительного потенциала относят медь, серебро.

3.4. Метод гидротермального синтеза применяют не только для де-струкции токсичных веществ в реакторах, но и при определенных техно-логических условиях (высокое давление порядка 10^3 атм. и температура в диапазоне 100–400 °С) в водных системах при периодической промывке.

3.5. Микроэмульсионный метод. Схема образования различных типов микроэмульсий представлена на рис. 2.12.



Для получения НЧ применяют обратные микроэмульсии (тип В/М), рис. 2.12, а. Синтез происходит при смешивании двух микроэмульсий. Первая микроэмульсия – это водный раствор соли металла, а вторая представляет собой раствор восстановителя. В результате броуновского движения между микроэмульсиями происходит обмен компонентами. Возникает химическая реакция, которая приводит к образованию НЧ. Микроэмульсионным методом получают сплавы Ме или системы металлов с чрезвычайно малым размером доменов. Сплав двух металлов получают смешиванием соответственно микроэмульсии с солью первого металла, солью второго металла и ПАВ (тип М/В), рис. 2.12, б. В табл. 2.1 приведены типы соединений, из которых можно получать НЧ микроэмульсионном методом.

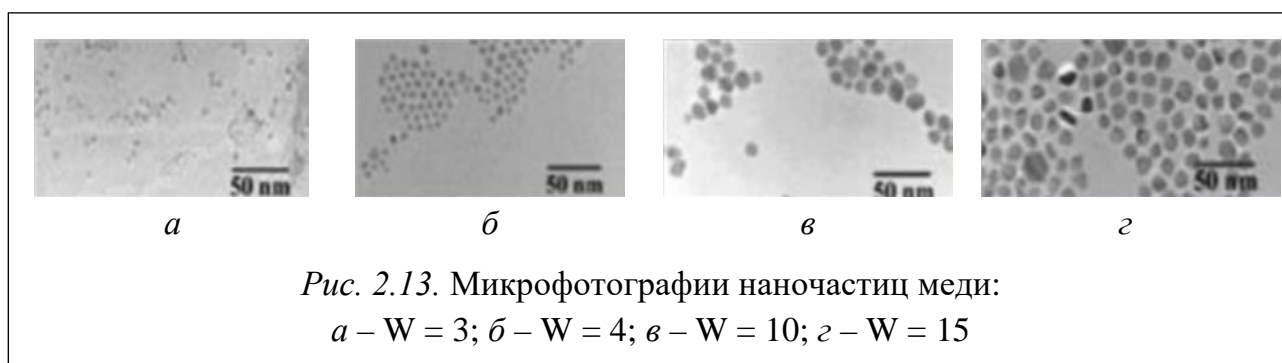
Таблица 2.1

Тип соединения	Наименование
Металлы и сплавы	Pt, Rh, Pd, Cu, Co, Ag, Au, Ni
Оксиды и гидроксиды металлов	CuO, ZrO ₂ , CeO ₂ , TiO ₂ , Ca(OH) ₂
Полупроводники	ZnS, PbS, CdS, CdTe, ZnSe, Ce-Tb, Ce-Zr
Соли	CaCO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , CaSO ₄ , BaSO ₄
Магнитные соединения	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄

Размер образующихся НЧ зависит от величины коэффициента W :

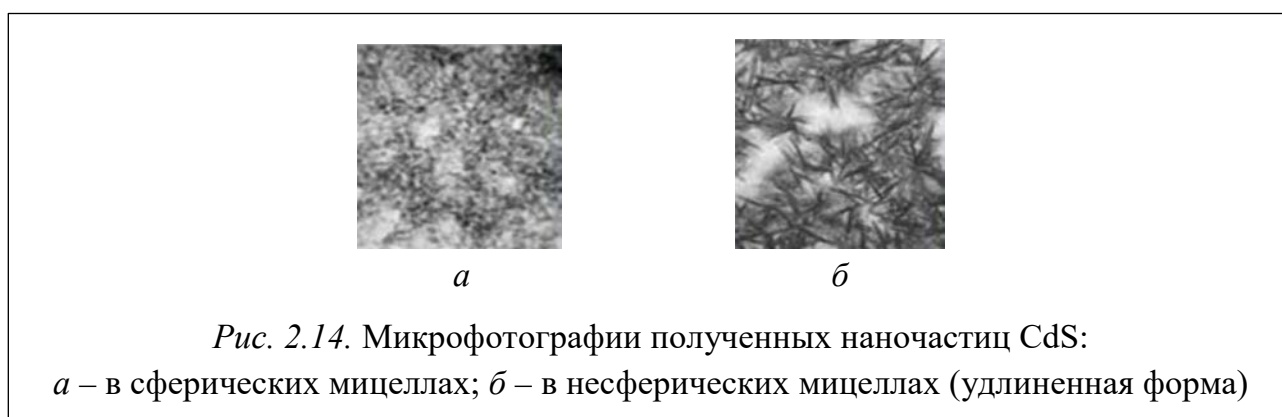
$$W = \frac{\text{объем водной фазы}}{\text{объем ПАВ}}. \quad (2.1)$$

На рис. 2.13 представлены микрофотографии полученных наночастиц меди, при разных значениях коэффициента W .



По микрофотографиям видно, что размер НЧ, полученных микроэмульсионным методом, с ростом W также возрастает, в данном случае до 12 нм. Для НЧ Си при росте W более 10 остается неизменным.

Форма НЧ повторяет форму нанореактора (рис. 2.14).



3.6. Криохимический метод применяют для получения гомогенных нанопорошков металлических оксидов сложного состава в определенных соотношениях. В его основе лежит резкое понижение температуры растворов солей, а также сушка резким понижением давления (молекулярная сушка) и последующее термическое разложение (рис. 2.15).

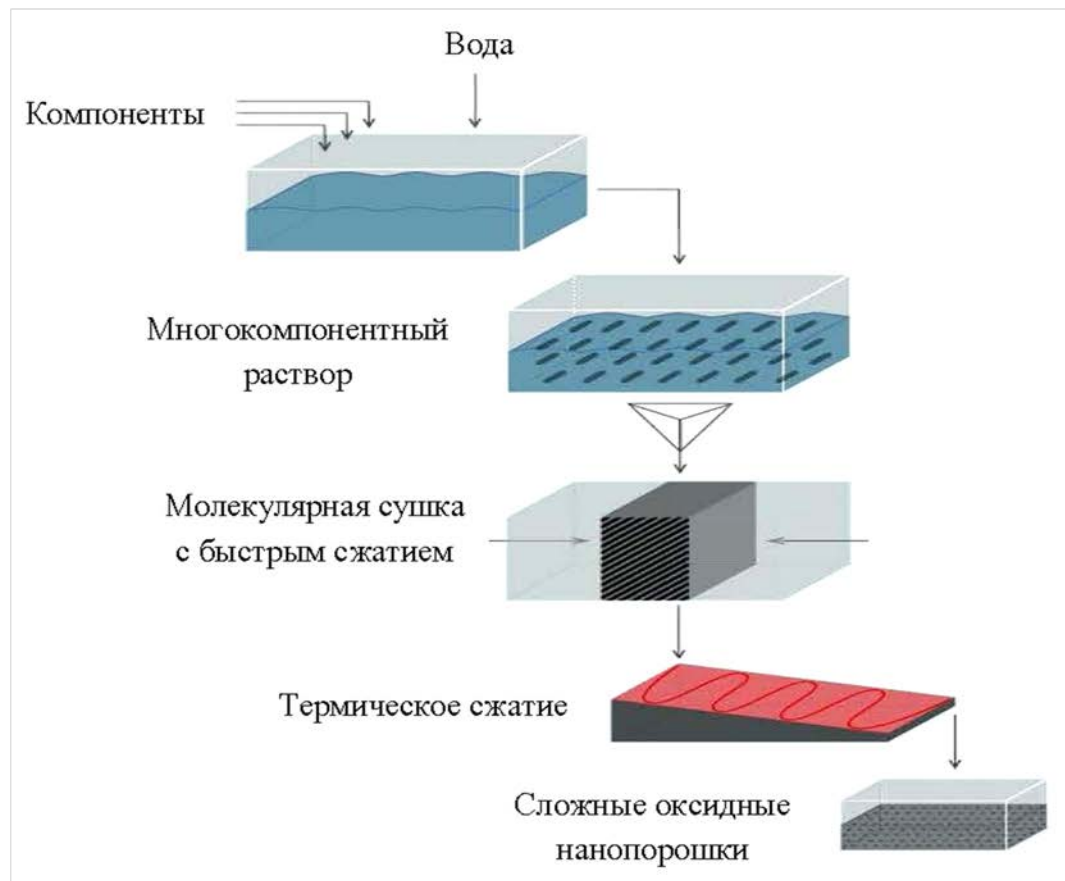
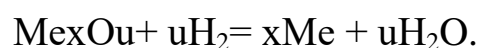


Рис. 2.15. Схема криохимического метода

Этот метод используется для получения нанопорошков иттрия и циркониево-корундовых НС.

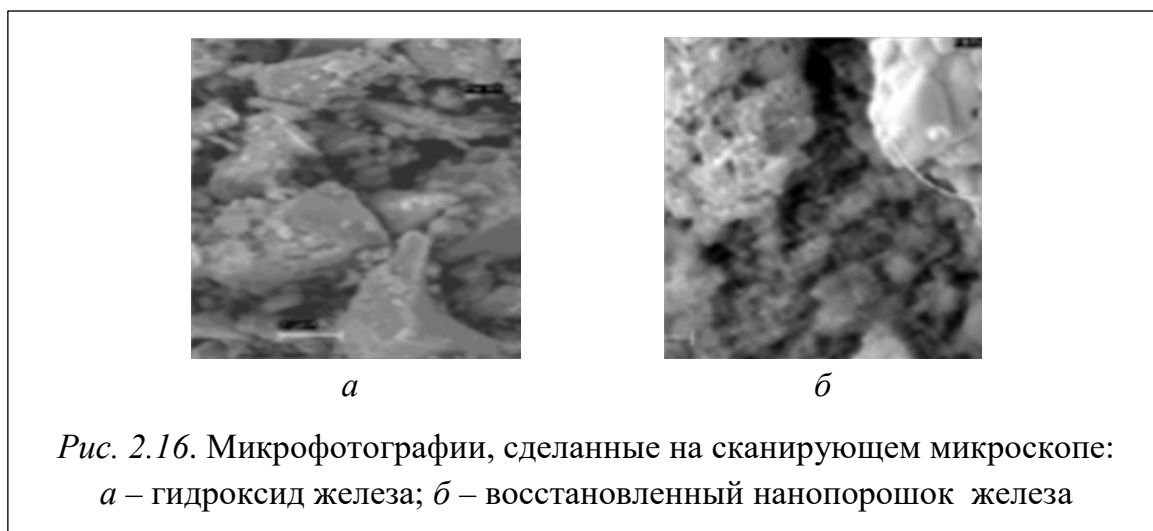
4. Восстановительные процессы

4.1. Метод водородного восстановления соединений металлов применяют для избавления от примесей, например, углерода С. Процесс восстановления оксидов металлов водородом описать химической реакцией



Температуры реакции для разных оксидов хлоридов, нитратов, карбонатов отличаются. Порядок разброса температур находится в диапазоне 300–1500 °С. Помимо нанопорошков железа, вольфрама, никеля, рения, молибдена, меди можно получить нанопорошки легированных сплавов и сталей.

4.2. Химико-металлургический метод происходит с помощью синтеза гидроксидов из солей. Например, для соли железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ осаждение из геля раствором NaOH происходит при температуре порядка 450 °С. Затем в среде водорода H_2 происходит восстановление. В результате получают нанопорошки железа, никеля, кобальта, а также меди с низким содержанием примесей, с частицами практически одного размера. Гидроксид железа (рис. 2.16, *а*) имеет две фракции: крупную 1–4 мкм и мелкую 150–300 нм. Восстановленный нанопорошок железа представляет собой конгломерат сферических частиц размером 50–80 нм (рис. 2.16, *б*).



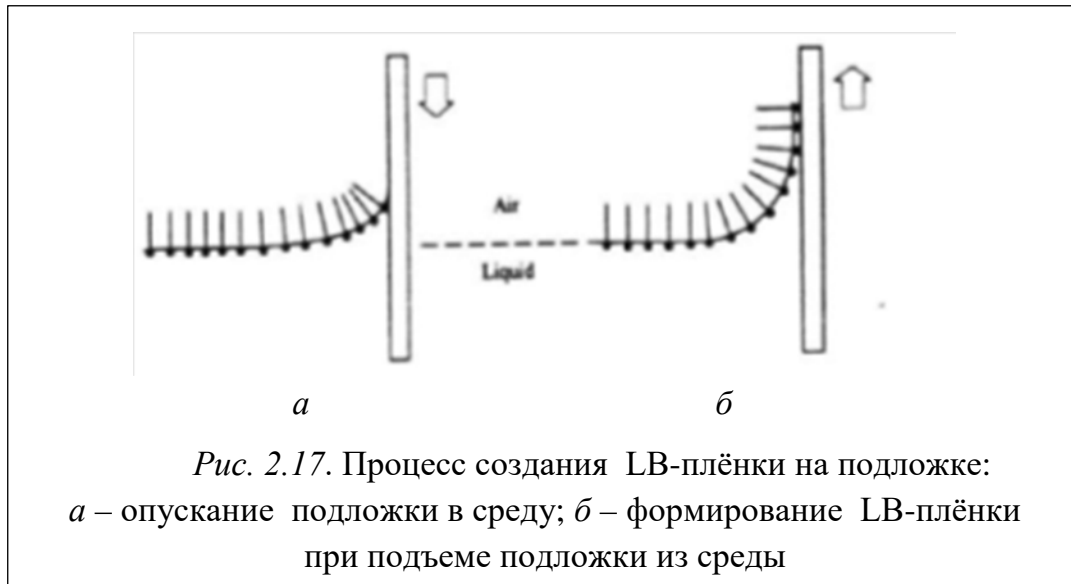
2.4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПЛЕНОК

Методы получения нанопленок – это методы, при которых приповерхностные слои модифицируются нанопленками или структурируются при помощи НТ исходными отдельными элементами или их смесями.

1. Методы с использованием технологий обработки поверхности

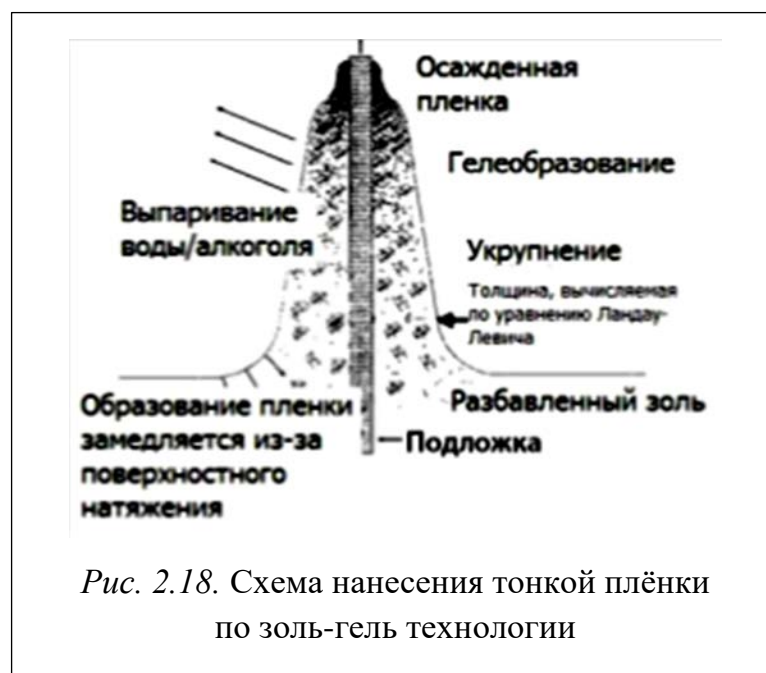
Самыми простыми в нанесении на поверхность являются пленки Лэнгмюра – Блоджетт, или LB-пленки (рис. 2.17). Используя амфифильное вещество, можно получить как гидрофобную, так и гидрофильную плёнки. Свойства плёнок напрямую зависят от условия нанесения. Плёнки

Лэнгмюра – Блоджетт позволяют формировать упорядоченную структуру на твердой поверхности из некристаллического материала. Данный метод позволяет получить практически монослой амфифильных молекул на подложке.



2. Метод золь-гель технологии

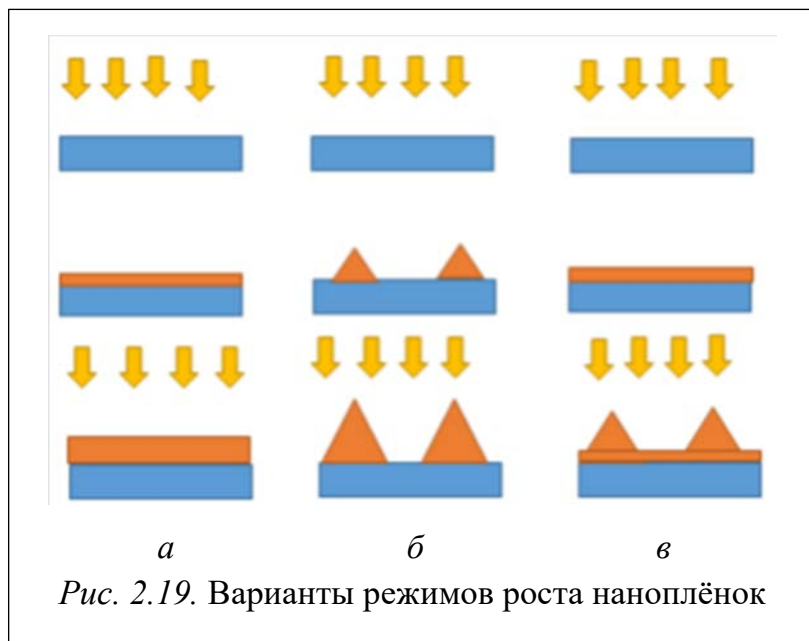
Этот метод также позволяет воспользоваться методом погружения. Схема образования тонкой плёнки по золь-гель технологии показан на рис. 2.18.



Осаждение гелей широко используется в оптике, например, для просветления.

3. Методы эпитаксиального роста тонких пленок

При осаждении материала на подложку существует несколько вариантов получения наноплёнок. Это послойное образование двумерной сплошной



шной наноплёнки, имеющее название «режим Франка – Ван-дер-Мерве» (рис. 2.19, а). Одновременное трехмерное образование с ростом островков имеет название «режим Волмера – Вебера» (рис. 2.19, б). Режим, при котором наноплёнка сначала растет послойно, а

потом переходит в островковую структуру, называется режимом Странского – Крастанова (рис. 2.19, в).

Какой из вышеперечисленных режимов будет формировать поверхностную структуру, зависит от параметров решеток подложки и состава нанопленки, а также от поверхностной энергии и энергии границы раздела наноплёнки и подложки. Однородные напряженные эпитаксиальные пленки растут послойно, даже когда существует рассогласование решеток материала пленки и подложки. С увеличением толщины пленки происходит накопление энергии в напряженном состоянии, это неизбежно ведёт к образованию островков, что понижает энергию в системе. Данные трансформации происходят при эпитаксии в режиме Странского – Крастанова. Это приводит к образованию нанокристаллических эпитаксиальных островков на подложке (рис. 2.20).

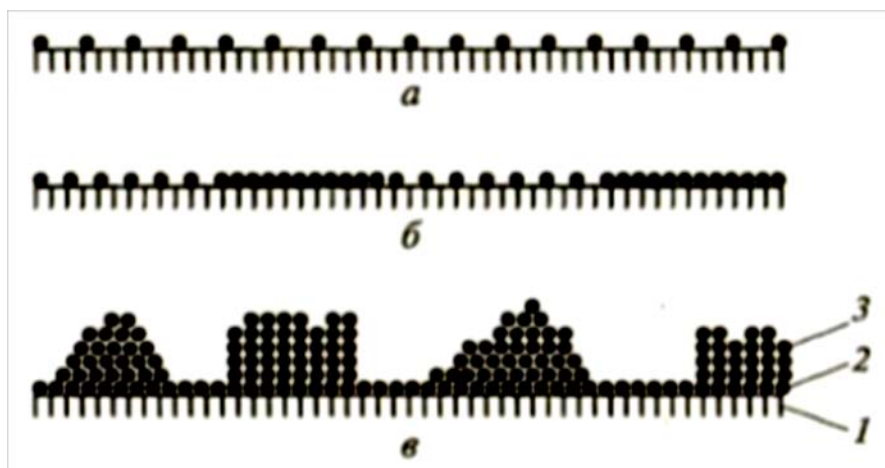


Рис. 2.20. Поверхностные изменения в режиме Странского – Крастанова: *а* – однородная напряженная эпитаксиальная пленка; *б* – неоднородная напряженная эпитаксиальная пленка; *в* – сформировавшиеся эпитаксиальные островки между однородной пленкой: 1 – подложка, 2 – эпитаксиальная пленка, 3 – эпитаксиальные островки

Переход от режима Франка – Ван-дер-Мерве к режиму Волмера – Вебера наблюдается, когда межатомные расстояния в кристаллической решетке материала пленки больше, чем в решетке подложки. Островковая структура энергетически менее напряжена, чем слоистая. Уменьшение напряжений в двухмерном слое возможно только в направлении, перпендикулярном плоскости

этого слоя. Островковые напряжения имеют возможность уменьшаться как в самом островке, так и рядом с ним. Возможное распределение напряжений вокруг островка изображено на рис. 2.21.

Поверхность островка обладает минимальной энергией напряжений. У границы пленки с подложкой энергия повышена.. Островок имеет мо-

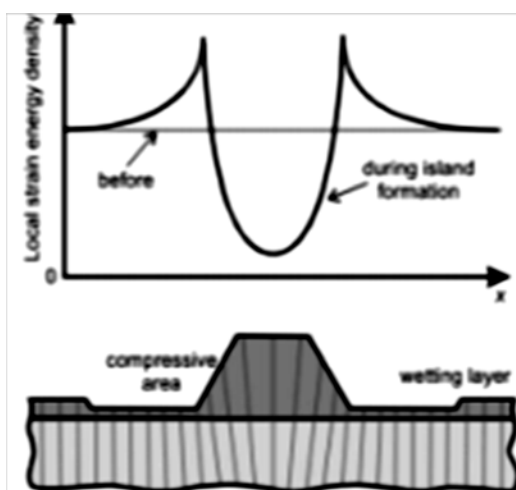
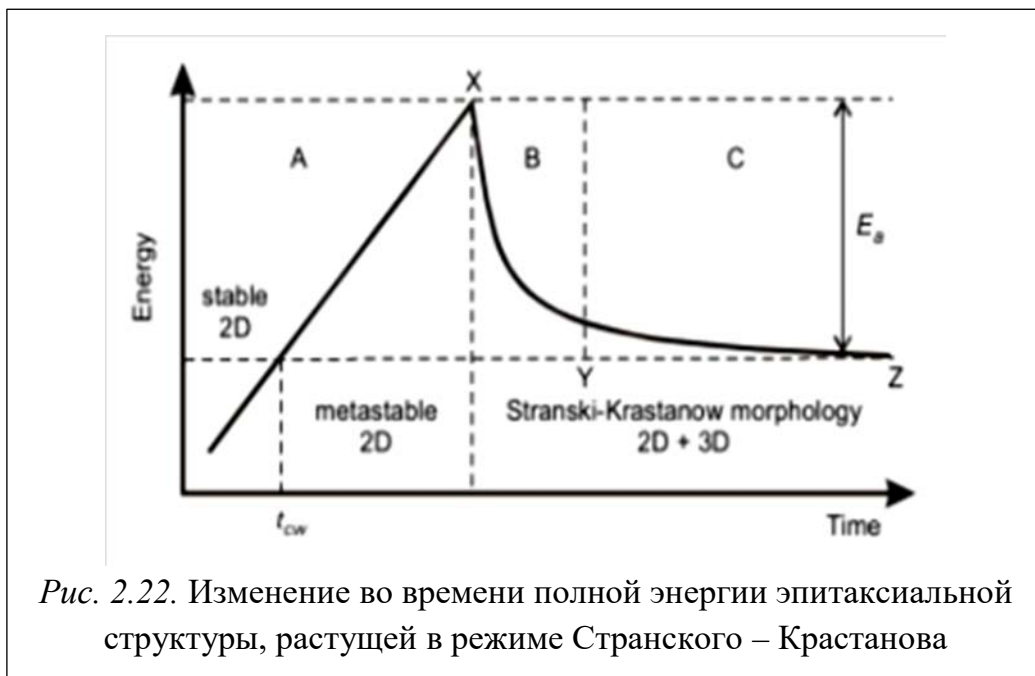


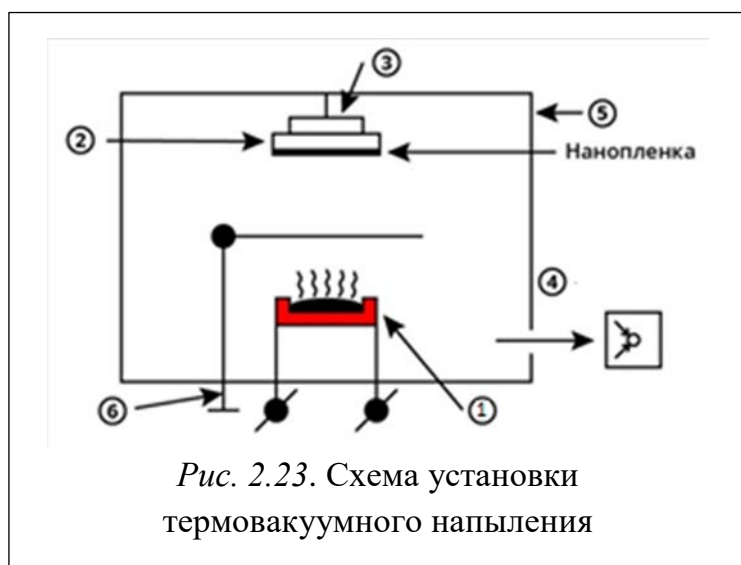
Рис. 2.21. Предполагаемое распределение напряжений в окрестности эпитаксиального островка (верхний рисунок), ниже представлен сам островок

нокристаллическую напряженную бездислокационную структуру. График поведения общей энергии системы, образуемой рассогласованными кристаллическими решетками, в зависимости от времени нанесения пленки показан на рис. 2.22.



4. Термовакuumный метод получения тонких пленок

В основе метода термовакuumного напыления нанопленок на подложку (рис. 2.23) лежит нагрев внутри рабочей камеры 5 исходного вещества



в испарителе 1 до такой температуры, что колебательная энергия этого вещества возрастает и становится больше энергии связи с соседними частицами. В результате частицы переходят в газообразное состояние и, теряя энергию, конденсируются на подложку 2. Конденсация частиц вещества на поверхность подложки происходит в две стадии.

Первая стадия начинается с адсорбции первых частиц на подложку до начала образования сплошной пленки. На второй стадии происходит рост пленки до необходимой толщины. Процесс происходит в условиях высокого вакуума, порядка 10^{-4} Па, создаваемого вакуумным насосом 4. Можно подогревать подложку нагревателем 3 для очистки ее поверхности и улучшения структуры растущей нанопленки. Между испарителем и подложкой имеется заслонка 6, которая может исключить попадание напыляемого вещества на подложку. Метод позволяет получать нанопленки различных металлов, полупроводников и диэлектриков.

Нагрев исходного вещества можно получить различными способами: воздействуя на испаритель электронным или лазерным лучом, СВЧ-излучением, с помощью резистивных подогревателей. Конструкции испарителя будут соответственно отличаться. Изготавливают их из тугоплавких материалов, например тантала Ta или вольфрама W.

5. Ионно-плазменные методы получения тонких пленок

5.1. Метод катодного распыления. Устройство установки катодного распыления достаточно простое: два электрода расположены напротив друг друга (рис. 2.24).

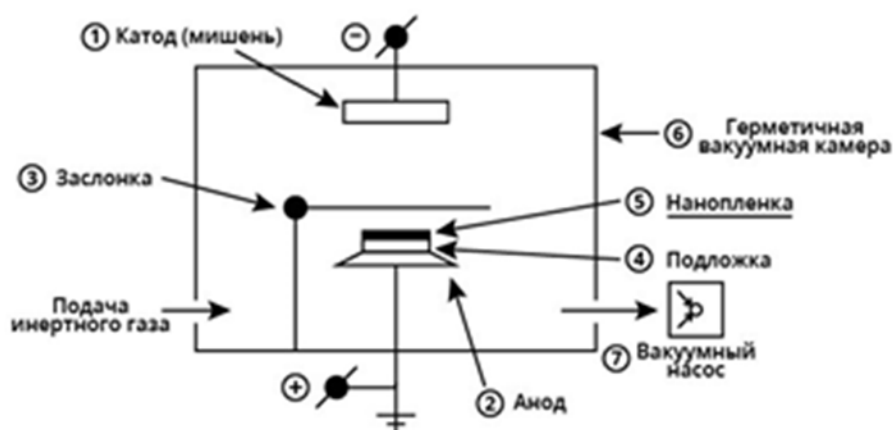


Рис. 2.24. Схема устройства для катодного распыления

Катод 1 служит в качестве распыляющей мишени, а на заземленный анод 2 устанавливается подложка 4, на которой будет формироваться тонкая пленка 5. Для получения более качественной тонкой пленки между

электродами устанавливают перекрывающую заслонку 3, которую задействуют в начальной стадии процесса, когда могут осаждаться неконтролируемые примеси. Процесс происходит в герметичной камере 6 и начинается с откачки вакуумным насосом 7 до разряжения порядка 10^{-2} Па. Затем давление повышают до 10 Па, напуская из баллона в камеру аргон или другой инертный газ. Разность потенциалов между электродами устанавливают от 1 до 10 кВ. Возникает напряженность электрического поля порядка 0,5 кВ/см, под ее воздействием в среде аргона загорается газовый разряд. Возникает плазма, состоящая из электронов и ионов аргона. Побуждаемые электрическим полем, они ускоряются и распыляют мишень. Только для этого их энергия должна превышать энергию связи атомов катода.

Эффективность процесса распыления определяет коэффициент распыления $K_{расп}$:

$$K_{расп} = \frac{N(up)}{N(in)},$$

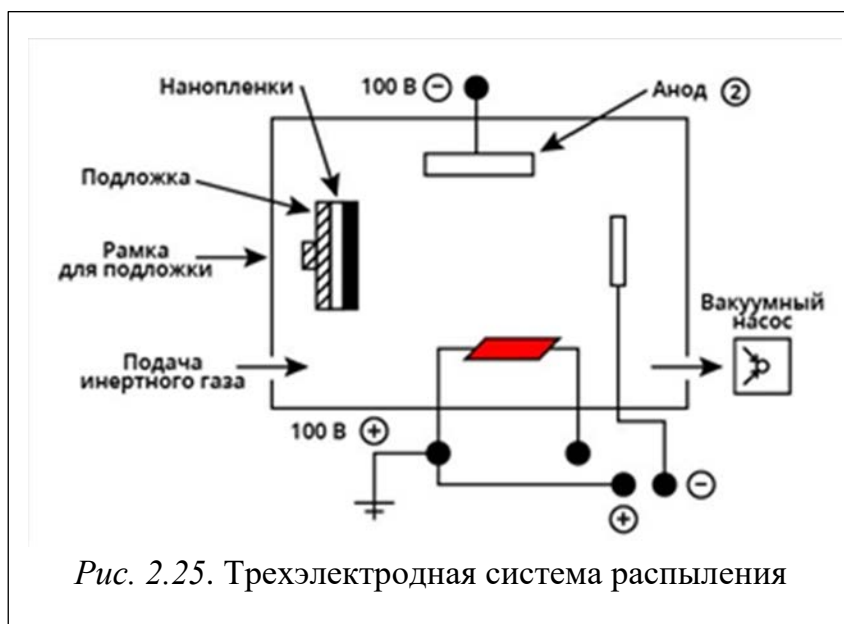
где $N(up)$ – выбитые атомы; $N(in)$ – ударившие катод ионы.

Коэффициент распыления $K_{расп}$ напрямую зависит от энергии ионов инертного газа, материала катода, его температуры, угла вектора бомбардировки катода и изменения давления инертного газа.

Данный метод равномерен, безынерционен, в процессе распыления подложка не нагревается, при распылении катода из сплава, даже тугоплавкого, сохраняется стехиометрический состав пленки, но характеризуется низкой скоростью ее формирования и слабой адгезией. Кроме того, ионы инертного газа создают примеси в тонкой пленке.

5.2. Метод трехэлектродной системы распыления разработан для уменьшения обусловленных инертным газом примесей, а также для увеличения скорости нанесения нанопленки (рис. 2.25). Чтобы улучшить характеристики по чистоте, формируемой в процессе ионно-плазменного распыления тонкой пленки, необходимо уменьшать давление инертного газа. Но если не будет столкновений между электронами и атомами инертного газа, произойдет погасание газового разряда. В результате вакуум в камере уже высокий (10^{-4} Па). Катод заменен на термокатод, для

его нагрева давление инертного газа в камере держат 0,05–1 Па. С термокатода методом термоэлектронной эмиссии испускаются электроны, ускоряющиеся электрическим полем. Создавая разность потенциалов 100 В между термокатодом и анодом, получают газовый



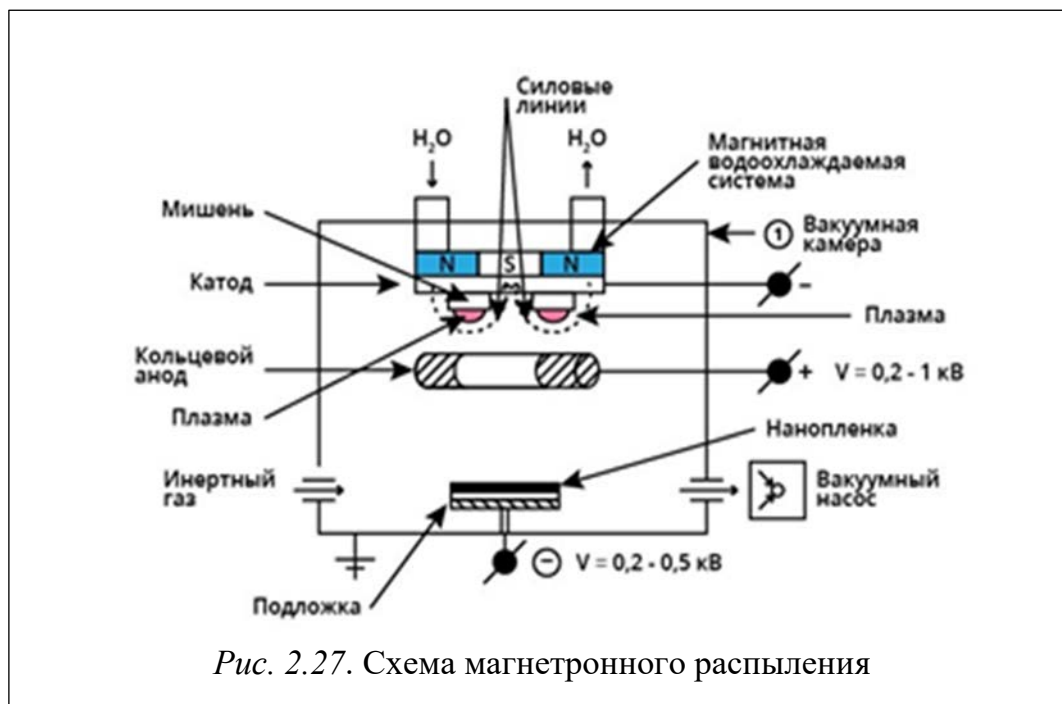
разряд. Мишень с отрицательным потенциалом притягивает большую часть ионов, образующихся в газовом разряде, и ускоряет их, выбиваемые частицы вещества осаждаются на подложку, формируя нанопленку. Метод катодного распыления применим для создания защитных и антифрикционных нанопленок на прецизионных деталях машин (например, опор газовых подшипников). В качестве исходных материалов для нанопленок применяют дисульфид молибдена, золото, серебро, свинец.

5.3. Метод магнетронного распыления. В системах ионного распыления ионы инертного газа (чаще всего это аргон), которые образуются в плазме аномального тлеющего разряда, выбивают атомы из мишени (энергия частиц 10–20 эВ). Чтобы повысить скорость распыления, необходимо

увеличить интенсивность ионной бомбардировки мишени. В магнетронных системах ионного распыления для этого используют магнитное поле, силовые линии которого в одной плоскости с поверхностью мишени перпендикулярны силовым линиям электрического поля E . Магнитное поле локализует лепесток плазмы аномального тлеющего разряда непосредственно у мишени (рис. 2.26).



В процессе распыления подача разности потенциалов между мишенью и анодом создает неоднородное электрическое поле и формирует аномальный тлеющий разряд (рис. 2.27).



Выбитые с катода ионами инертного газа электроны захватываются магнитным полем и совершают сложное движение у поверхности катода. С одной стороны их держит магнитное поле, возвращающее электроны на катод, а с другой стороны поверхность мишени отталкивает одноименные заряды (электроны). Возникает область с высокой ионизацией, что приводит к значительному возрастанию скорости распыления. Метод магнетронного распыления позволяет получать нанопленки с хорошей адгезией, не перегревая подложку (рабочая температура 100–250 °С), обеспечивает скорость осаждения до 1–2 мкм/мин, при рабочих напряжениях порядка 500 В и небольших давлениях рабочего газа порядка $5\text{--}50 \cdot 10^{-2}$ Па.

5.4. Метод высокочастотного распыления позволяет получать нанопленки только электропроводящих или полупроводниковых материалов. Если мишень выполнена из диэлектрического материала, то при ее бомбардировке положительно заряженными ионами на ней формируется положительный заряд. В результате возникнет электрическое поле, скорость ионов уменьшается и распыление мишени прекращается. Для нейтрализа-

ции этого процесса подается переменное напряжение частотой 10–15 МГц между катодом-мишенью и анодом (техническими регламентами определена частота 13,56 МГц). В результате периодически происходит бомбардировка мишени электронами и создающийся электрическим полем положительный заряд на поверхности мишени нейтрализуется. Процесс выбивания частиц диэлектрических материалов (энергия выбитых частиц 10–200 эВ) и их осаждения на подложку продолжается, формируя нанопленку (энергия осаждаемых частиц 0,2–20 эВ). Скорость осаждения частиц 0,3–3,0 нм/с. Одной из особенностей данного метода является минимальное расстояние между мишенью и подложкой – не более 70 мм.

5.5. Метод ионно-лучевого распыления дополняет катодное и магнетронное распыления самостоятельным источником ионного излучения, создающим поток ионов с энергиями 5–10 кэВ, которые направлены бомбардируют мишень (рис. 2.28). При компенсации возникающего положительного заряда на мишени возможно распылять мишени и из диэлектрических материалов. Во время процесса, происходящего в вакуумной камере под давлением 10^{-3} – 10^{-2} Па, на поверхности мишени происходит целый ряд превращений: диффузия, абсорбция Гиббса на границах раздела, ионное перемешивание, распыление. В результате стехиометрия поверхности нанопленки нарушена и химический состав неоднороден.

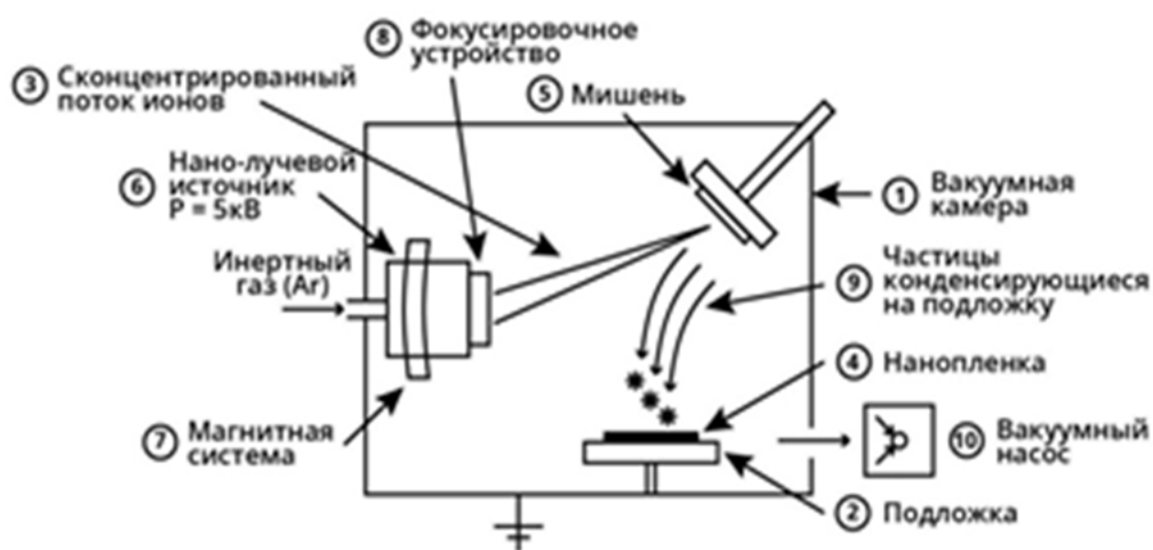


Рис. 2.28. Схема ионно-лучевого распыления

Метод ионно-лучевого распыления нашел применение для получения многослойных слоистых структур в области изделий для нанoeлектроники с толщиной слоев порядка 1–10 нм.

6. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ)

Метод заключается в получении нанопленок на ориентирующих подложках. Данный метод – один из вариантов высоковакуумного напыления нанопленок (давление в вакуумной камере составляет 10^{-6} – 10^{-8} Па). Формирование монокристаллической пленки происходит за счет перемещения осаждаемых атомов, реакционно взаимодействующих с нагретой поверхностью монокристаллической подложки (температура порядка 600–800 °С). Параметры решетки материала нанопленки и монокристаллической подложки играют определяющую роль в процессе роста кристаллов при формировании нанопленки. Температура подложки и энергия осаждаемых атомов тоже оказывают влияние на данный процесс. Существуют три вида эпитаксии:

- гетероэпитаксия – процесс формирования нанопленки из материала, который отличается от состава материала подложки, и между ними нет химического взаимодействия;

- гомоэпитаксия – процесс, когда материалы нанопленки и подложки одинаковы;

- хемоэпитаксия – процесс, когда нанопленка, формируясь на поверхности, вступает в химическую реакцию с подложкой.

Несмотря на медленную скорость роста нанопленок, данный метод применяется для создания уникальных наноструктур с очень высокой чистотой, однородностью и малым количеством дефектов, которые используются в точных приборах и установках.

7. Эпитаксия из газообразного состояния с использованием металлоорганических соединений (ЭГС МОС)

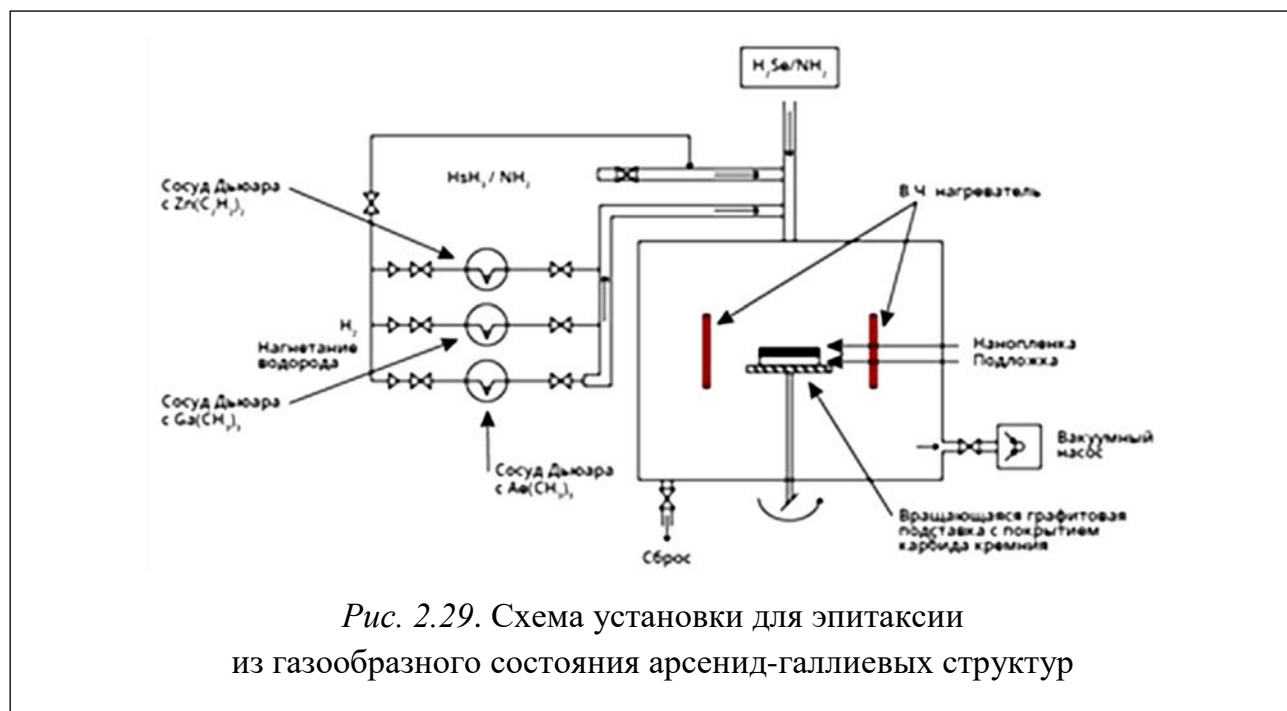
Эпитаксиальные пленки состава АЗВЗ из газового состояния можно получить тремя основными методами:

- хлоридным методом при применении галогенных соединений;

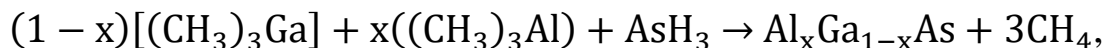
- хлоридно-гидридным методом, используя хлористый водород и арсин (AsH_3);
- методом ЭГС МОС.

Первые два метода не позволяют формировать нанопленки, в состав которых входит Al, поскольку AsCl_3 взаимодействует с поверхностью кварцевого реактора. Для этого предназначен метод ЭГС МОС. В результате эта технология, обладая рядом преимуществ, заменила хлоридную ГФЭ в системе $\text{Ga-AsCl}_3\text{-H}_2$. Метод ЭГС МОС позволяет успешно формировать гетероструктуры GaAs-AlvGa , vAs . При ЭГС МОС можно нагревать только подложку, а не весь реактор. К недостаткам метода ЭГС МОС можно отнести присутствие примеси (углерода C), попадающей в нанопленку из металлоорганических соединений. Кроме того, для создания приборов высокочастотной и оптоэлектроники необходимо, чтобы получаемые слои имели четкую гетерограницу (подложка – слой – слой), не превышающую нескольких нанометров.

Применение ЭГС МОС с пониженным давлением в химическом реакторе позволяет вести процесс формирования однородной нанопленки более контролируемо, используя большие скорости газового потока, позволяющие резко переключиться на другую газовую смесь. Схема установки для ЭГС МОС с пониженным давлением приведена на рис. 2.29.



Процесс происходит при температуре порядка 700 °С с поддувом водорода H₂. Рост нанопленок можно описать уравнением



где x – концентрация алюминия Al, зависит от парциальных давлений триметилгаллия и триметилалюминия в газовом состоянии. В процессе подготовки подложки производятся ее очистка и травление. Далее система продувается водородом, подложку нагревают ВЧ излучением и идет процесс осаждения на подложку и рост нанопленки.

2.5. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСИСТЕМ

Объемные НМ обладают большой прочностью при статическом и усталостном нагружении и повышенной твердостью, если сравнивать их с материалами со стандартной величиной зерна.

1. Лазерная группа методов. Воздействие лазерного излучения (плотностью энергии 10^3 – 10^{10} Вт/см²) на приповерхностные слои объемных материалов из металлов приводит к формированию в них наноструктурного состояния. Поскольку время воздействия очень мало: для импульсных лазеров 10^{-2} – 10^{-9} с, для углекислотных лазеров с непрерывным излучением 10^{-3} – 10^{-8} с, нагрев происходит на глубину не более 100–1000 нм. Объемный материал за счет высокой теплопроводности не успевает нагреться, что и обеспечивает возможность сформировать нанокристаллическую структуру.

Метод лазерной имплантации (легирования) обусловлен необходимостью внедрения в поверхность частиц, наличие которых может изменить и кристаллическую структуру молекул в приповерхностном слое. Это может быть реализовано как нанесением нанопленки толщиной в несколько нанометров, которая создаст островковые покрытия на поверхности объемных материалов с последующим лазерным воздействием, так и подачей НМ струей газа в область лазерного излучения. При этом создается приповерхностный модифицированный слой со свойствами, далекими от ис-

ходного материала, сформированный в наноструктурном или аморфном состоянии в затвердевавшем модифицированном приповерхностном слое.

2. Методы с интенсивной пластической деформацией (ИПД). Эти методы позволяют наноструктурировать изделия из металлов и сплавов, измельчая зерна до наноразмеров, проводя для этого деформирование с высоким приложенным давлением (порядка нескольких ГПа) и температурой в диапазоне $-100...+450$ °С. Они применяются в основном для структур с большеугловыми границами зерен. Процессы деформации и разрушения особенно заметны в приповерхностном слое материалов, подвергающихся воздействию, что и приводит к резкому повышению механических свойств (прочности, пластичности).

3. Метод кручения под высоким давлением (КВД) может использоваться для получения НС чистых металлов, сплавов, интерметаллидов.

Для этого метода используются наковальни Бриджмена: обрабатываемый материал в форме тонкого диска толщиной 1–2 мм, диаметром 32 мм или шайба таких же размеров устанавливается между вращающимся пуансоном, который еще и создает давление в 3–6 ГПа (рис. 2.30). Размеры зерен образца, подвергнутого воздействию КВД, варьируются в диапазоне чуть больше 100 нм, который зависит от параметров КВД: температуры исходного образца и нагрева его в процессе деформации, давления, оказываемого пуансоном на образец, и скорости его вращения. Кроме



того, существует принципиальная зависимость от материала образца.

Степень деформации при КВД определяют по формуле расчета сдвиговой деформации

$$\gamma = 2\pi R \frac{N}{h},$$

где N — количество сделанных оборотов бойка; h — толщина материала; R — расстояние от оси вращения.

Тогда деформация

$$e = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}.$$

В промышленности этот метод используется редко из-за требования по соосности, а также больших параметров давления.

4. Метод равноканального углового прессования (РКУП) позволяет



Рис. 2.31. Схема
равноканального
углового прессования

получить высокоплотные наноструктурированные материалы с высокой морфологической однородностью зерна. В данном методе используется деформация сдвига при циклическом продавливании заготовки по каналам, имеющим одинаковое сечение, сделанным из особо прочного материала и, расположенных под углом φ (рис. 2.31) друг к другу (обычно 90°). Размер исходных заготовок: длина до 200 мм, диаметр до 60 мм. В результате формируется устойчивая зернистая структура

с размером зерен от 100 до 300 нм.

За один цикл прессования при пренебрежении трения получаем деформацию

$$e = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg} \varphi.$$

При $\varphi = 90^\circ$ $e = 1,16$.

При множественных циклах деформации изделия ее степени складываются, а структурные изменения накапливаются. Для получения определенной структуры можно вращать заготовку вдоль оси при установке ее в канал. Можно обозначить четыре варианта траектории заготовки по каналам:

- 1) отсутствие вращения заготовки,
- 2) вращение заготовки на 90° против часовой стрелки,
- 3) вращение заготовки на 90° по часовой стрелке,
- 4) вращение заготовки на 180° по часовой стрелке.

Согласно проведенным опытам, самым эффективным для получения максимальной доли высокоугловых границ и однородной наноструктуры является вариант 1. Пример внешнего вида стержня до и после РКУП представлен на рис. 2.32.



Рис. 2.32. Внешний вид стержня до и после РКУП

Метод достаточно прост, а неограниченное число циклов позволяет использовать его для изменения свойств материалов.

5. Метод кристаллизации из аморфного состояния. Нанокристаллическую структуру можно получить из аморфного расплава спиннинговым. Так получают тонкие ленты аморфных металлических сплавов, охлаждая вращающиеся барабаны с расплавом со скоростью не менее $280\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ и отжигая ленту с необходимой для кристаллизации температурой (рис. 2.33).

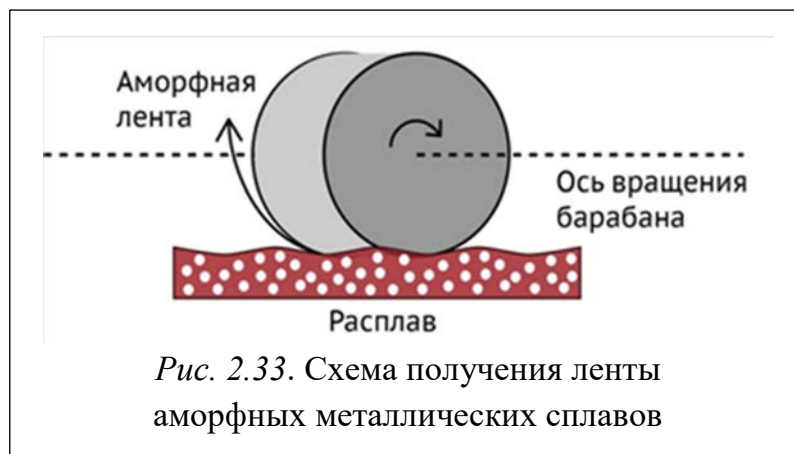


Рис. 2.33. Схема получения ленты аморфных металлических сплавов

Отжиг ленты производят так, чтобы было максимальное число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была минимальной (изменяя скорость охлаждения). Для разных сплавов может присутствовать стадия выделения мелких кристаллов промежуточных метастабильных фаз. Так, например, для сплава, основанного на никеле Ni, установлено, что первыми образуются небольшие кристаллы метастабильного пере-

сыщенного твердого раствора фосфора в никеле Ni(P) и только потом появляются кристаллы фосфидов никеля. По данному методу нанокристаллическая НС $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ была получена сразу в процессе спиннингования.

Контрольные вопросы

1. Перечислите стадийности при получении пленок Лэнгмюра – Блоджетт.
2. Назовите вакуумные методы получения тонких пленок.
3. В чем заключается метод равноканального углового прессования?
4. Наноструктурирование. Методы с интенсивной пластической деформацией (ИПД).
5. В чем заключается метод ЭГС МОС?
6. В чем особенность методов осаждения из растворов, основанных на химических реакциях?
7. Назовите достоинства и недостатки методов механического измельчения получения наночастиц.
8. Перечислите ионно-плазменные методы получения тонких пленок.

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ДИАГНОСТИКИ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСИСТЕМ

Методы диагностики и анализа НС – комплекс физико-технических методов и оборудования, позволяющих экспериментальным образом получить сведения о кристаллическом строении, химическом составе, механических, электрических, оптических и магнитных свойствах наноструктурированных материалов.

Приборные исследования свойств НС предполагают использование следующих методов: атомно-силовой микроскопии (АСМ), магнитосило-вой зондовой микроскопии (МСЗМ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), ближнепольной оптической микроскопии (БОМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеноструктурного анализа (РСА), оптической эллипсометрии, электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

К методам анализа можно отнести: аналитические, (статистический анализ экспериментальных, сгруппированных данных), программное сравнение и выявление изменений упорядоченных или нестабильных наноструктур, вейвлет анализ и для неравновесных сложных (математически) состояний фрактальную размерность.

Вышеперечисленные методы используют различные источники воздействия на регистрирующие системы в процессе взаимодействия. Это может быть пучок туннелировавших электронов (СТМ), твердотельный зонд (АСМ, ЭСМ, МСМ), электронный пучок (СЭМ, ПЭМ), пучок рентгеновских квантов (ОРР, РМА). Отклик системы на внешнее взаимодействие фиксируется с помощью детекторов различных типов, затем обрабатывается управляющим компьютером на основе специальных программ и выдается исследователю в виде количественных данных о характеристиках и свойствах НС.

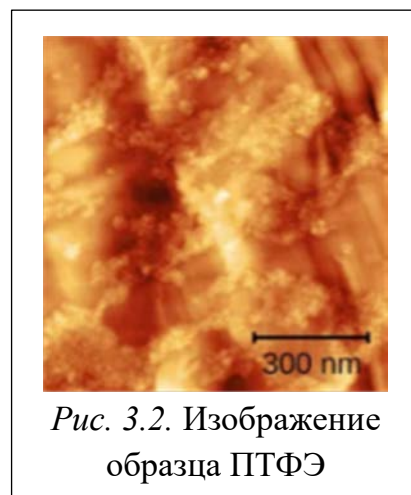
3.1. МЕТОД АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ (АСМ)

Это один из большого числа методов НТ по исследованию НС и НМ (рис. 3.1). Он входит в большую семью так называемой зондовой микроскопии, исследующей поверхностные свойства объектов на уровне атомов и молекул.



Функционально он разделен на две составляющие – бесконтактный метод, использующий ван-дер-ваальсовы силы притяжения, и контактно-поверхностный метод, работающий за счет отталкивания между пересекающимися и накладывающимися электронными оболочками атомов поверхности образца и зонда. Расстояние между зондом (называемым в данном

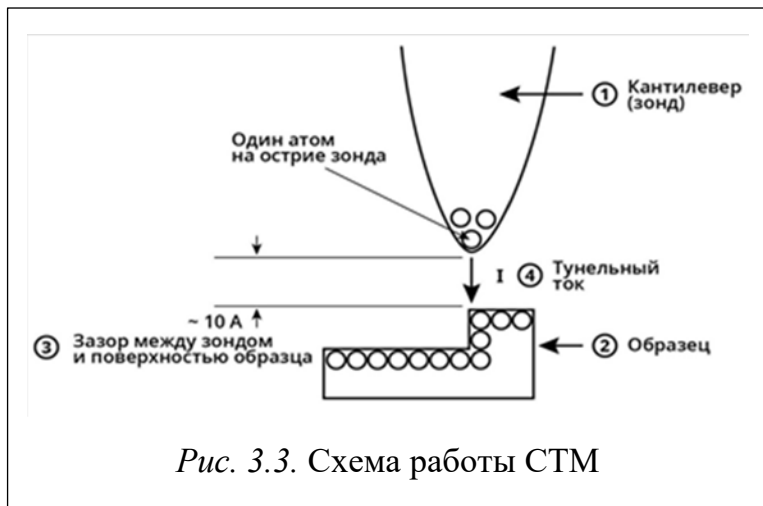
методе кантилевером) и атомарной точкой исследования составляет порядка нескольких нанометров. Регистрация поверхностного рельефа осуществляется при помощи датчика 3, фиксирующего отклонение 1 лазерного луча, подаваемого 5 на зонд (кантилевер) 4 и отраженного 2 от него. При этом кантилевер испытывает силовое воздействие при перемещении в трех координатах относительно исследуемой поверхности образца. АСМ способна обеспечить получение 3D изображения поверхностных наноструктур с высоким атомарным разрешением в режиме реального времени: чем меньше радиус кривизны острия зонда, тем выше разрешение. На рис. 3.2 приведен пример изображений, полученных с помощью АСМ.



3.2. МАГНИТОСИЛОВАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ (МСЗМ)

Эта разновидность зондовой микроскопии технически совпадает с АСМ. Отличительной особенностью данного метода является необходимость исследования магнитных свойств структуры исследуемого объекта. Для этого часть зонда (кантилевера) или весь зонд изготавливают из магнитного или легко намагничиваемого материала, при определенных условиях на зонд можно нанести ферромагнитную пленку. Применяется данный метод в основном при производстве электроники.

3.3. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)



Данный метод применим исключительно к электропроводящим материалам: проводникам и полупроводникам (рис. 3.3). Используемый для исследования образцов зонд тоже электропроводный, поскольку большинство получаемых характеристик являются электрическими.

При приближении зонда к поверхности 3 исследуемого объекта между ними возникает напряжение порядка 10–15 В.

Благодаря квантовому эффекту происходит электрический пробой. Проходя через запрещенную зону, электроны с меньшей, чем требует потенциальный барьер, энергией преодолевают его благодаря туннельному эффекту (энергия этих электронов около 1 эВ). Так, между кантилевером 1 и поверхностью 2 возникает туннельный ток 4 в несколько наноампер. Возникающую при этом силу тока фиксируют соответствующим по размерности датчиком тока. В зависимости от кристаллической структуры и материала образца величина тока будет разниться. Кроме того, даже незначительное изменение расстояния между кантилевером и поверхностью на 1–2 Å приведет к изменению силы тока на порядок. По полученным вольт-амперным характеристикам можно программным обеспечением смоделировать 3D рельеф поверхности (рис. 3.4).

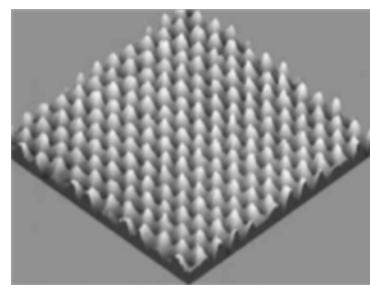


Рис. 3.4. Изображение образца ПТФЭ

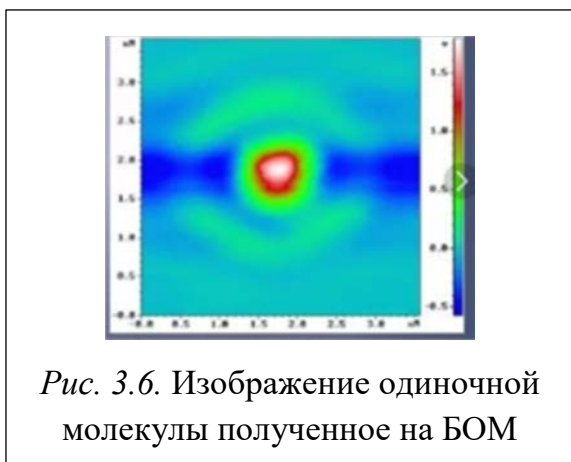
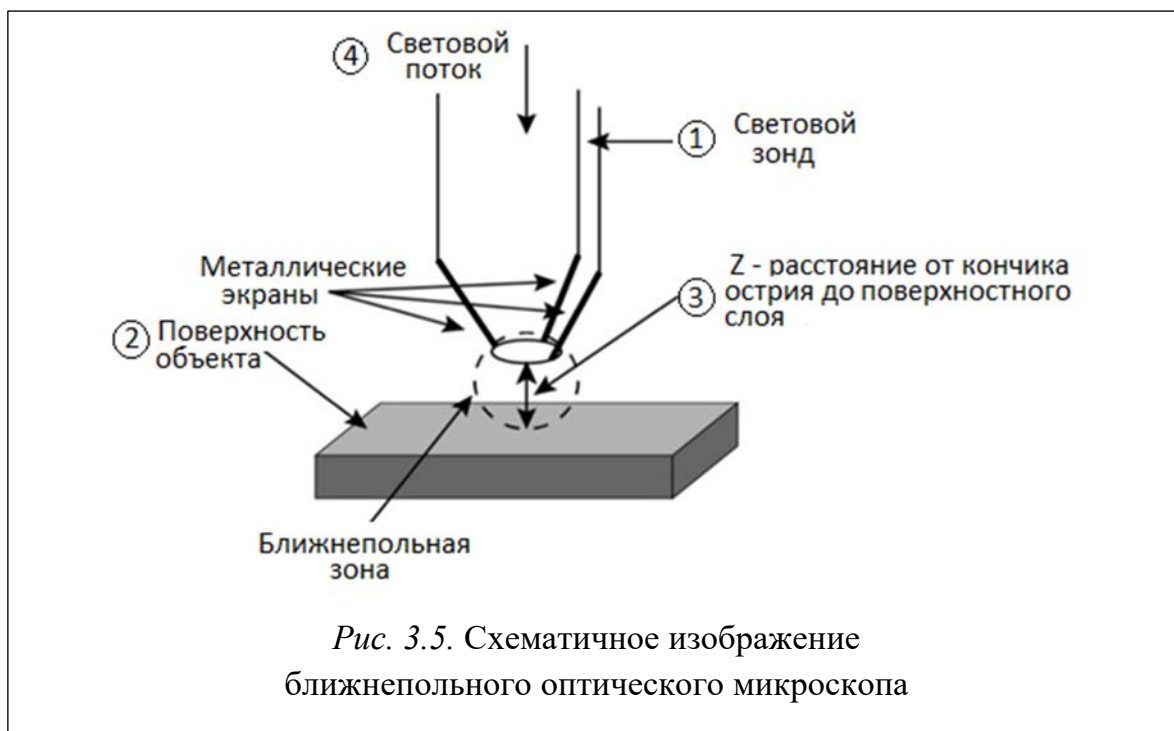
3.4. Ближнепольная оптическая микроскопия (БОМ)

Пришедшая однажды идея разместить образец под световым пучком с очень маленьким отверстием и на очень малое расстояние привела к появлению ближнепольной оптической микроскопии. В процессе ее формиро-

вания была решена проблема дифракционного предела при получении изображения (при помощи уменьшения расстояния от края иглы светового зонда до поверхности размером намного меньше длины волны применяемого света).

Объектами исследования ближнепольной оптической микроскопии являются рельеф поверхности, коэффициенты отражения, поглощения и пропускания (оптические свойства исследуемого образца), а также некоторые спектральные характеристики.

Исследование объектов согласно рис. 3.5 происходит следующим образом: в световом зонде 1, закрепленном на штативе, фокусируется лазерное излучение 4.



Световой поток распространяется до острого кончика зонда и, выходя из острия, попадает на наноразмерные объекты (молекулы), которые оказываются в ближнепольной зоне на поверхности 2 исследуемого образца. Ввиду очень малого расстояния между зондом

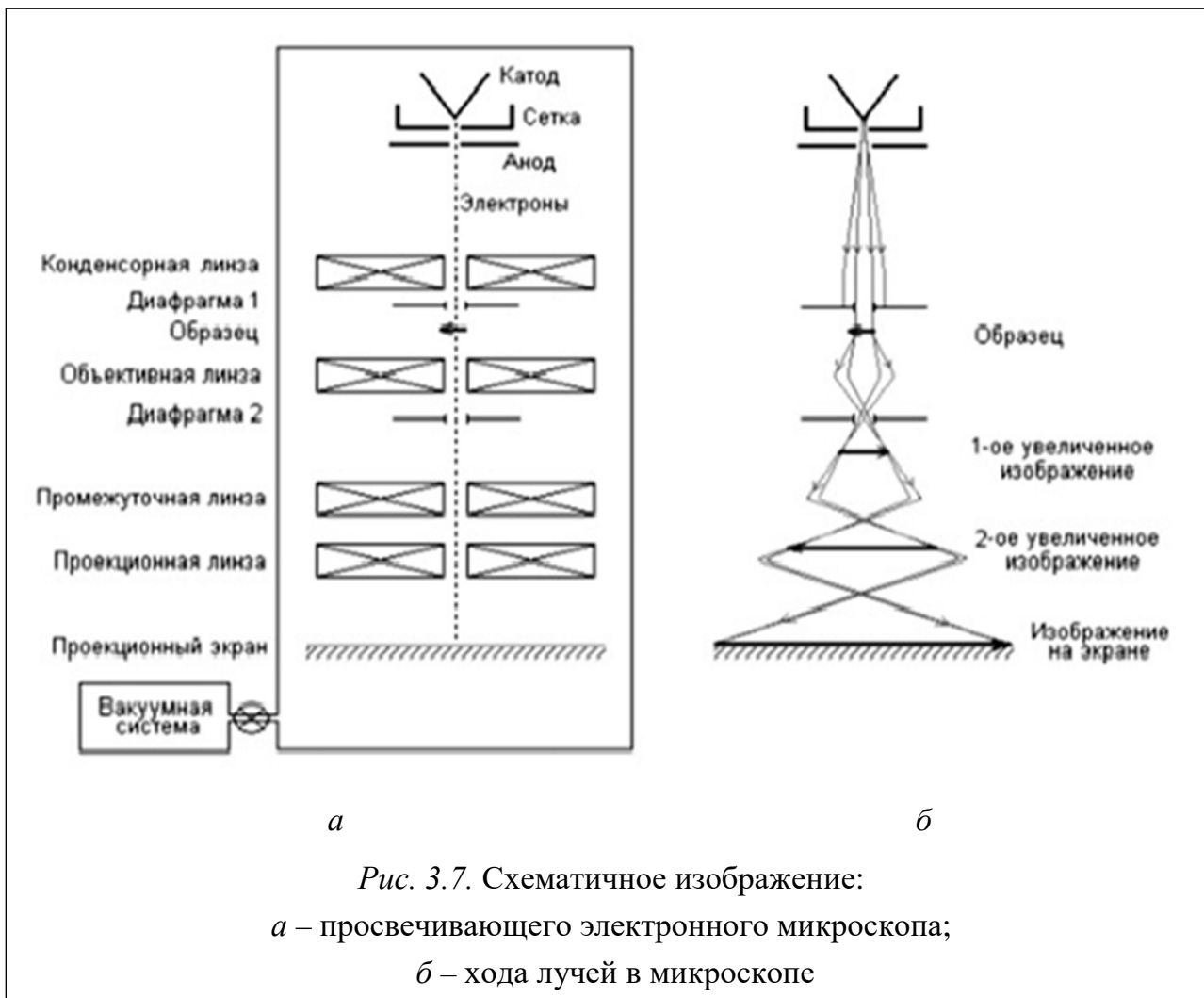
и поверхностью 3 на образце происходит рассеивание лазерного излучения. Оптическая система принимает на себя большую часть рассеянного на образце лазерного излучения и передает ее на фотодетектор. Пришедший сигнал с фотодетектора преобразуется программным оборудованием в оптическое изображение поверхности исследуемого образца (рис. 3.6).

3.5. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (ПЭМ)

Метод ПЭМ служит для получения информации о геометрических характеристиках, морфологии, кристаллографической структуре и локальном элементном составе объекта. Он позволяет изучать непосредственно тонкие, островковые пленки, нанокристаллы, дефекты в кристаллических решетках с разрешением до 0,1 нм и косвенно (методом реплик) – поверхность массивных образцов с разрешением на уровне 1 нм. Электронный микроскоп предназначен для исследования микроструктуры вещества. Важная его особенность – высокая разрешающая способность, под которой понимается способность давать раздельное изображение точек, расположенных в непосредственной близости друг к другу. Длина волны электронов в ПЭМ при энергии электронов 100 кэВ равна 0,0037 нм. В настоящее время гарантированное разрешение серийных ПЭМ с ускоряющим напряжением 100–300 кэВ равно 0,1–0,2 нм. Столь высокое разрешение позволяет наблюдать атомы тяжелых металлов в отдельных молекулах [29].

Схема микроскопа и ход электронных лучей в нем приведены на рис. 3.7.

Катод испускает электроны, которые ускоряются полем, создаваемым между анодом и катодом, до большой энергии порядка сотен килоэлектронвольт. Конденсорная линза (обычно их две) создает узкий пучок параллельных лучей, направляемых на образец. Диаметр пучка составляет примерно 50 мкм при использовании одной конденсорной линзы, около 2 мкм при использовании двух линз. При использовании специальных катодов и точной юстировки диаметр пучка может достигать 0,1 мкм.



За образцом находится система объективных линз, которая формирует первое увеличенное изображение плоскости образца, передающее его структурные и морфологические особенности. За объективом расположена промежуточная линза, дополнительно увеличивающая изображение образца. Проекционная линза еще раз увеличивает изображение и отображает его на флуоресцентном экране, фотопластинке или современном устройстве отображения информации, например ПЗС-матрице. Степень и характер рассеяния электронов в различных точках объекта зависят от толщины, плотности, структуры и химического состава объекта. Изображение фокусируется объективной линзой путем плавной регулировки тока, изменяющей ее фокусное расстояние. Изменяя величину тока, протекающего через другие линзы, можно регулировать увеличение ПЭМ [29].

3.6. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ (РСА)

Рентгеноструктурный анализ позволяет определять кристаллическую структуру материалов, тип кристаллической решетки и ее основные параметры, а также размеры кристаллитов. Исследуемый объект может представлять собой многокомпонентный продукт или содержать сразу несколько фаз одного вещества. При расшифровке дифрактограмм можно получить подтверждение этого по повторяющимся энергоспектрам, а также процент каждой из них по относительной интенсивности пиков.

Атомарная кристаллическая решетка, на которую падает рентгеновское излучение, рассеивает его, фактически происходит отражение от межатомных плоскостей в кристаллической решетке. Межатомное расстояние d зависит от ориентации

кристалла и описывается индексами Миллера. Пусть на поверхность кристаллического объекта падает пучок параллельных монохроматических рентгеновских лучей под углом φ , где угол φ отсчитывается от плоскости объекта (рис. 3.8).

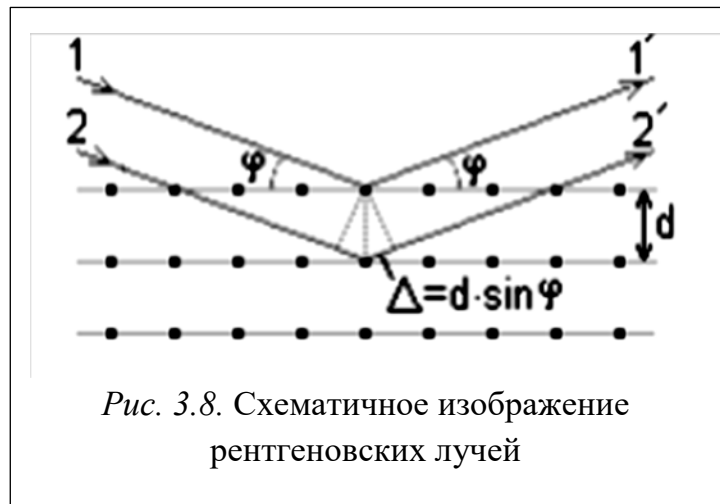


Рис. 3.8. Схематичное изображение рентгеновских лучей

Выделим в пучке два луча, отражающихся от соседних атомных плоскостей, и найдем разность хода между ними. Как следует из рисунка, разность хода Δ будет равна $2d \cdot \sin \varphi$. Эти лучи будут складываться друг с другом с образованием дифракционных максимумов, если разность хода между ними равна целому числу длин волн:

$$2d \sin \varphi = n\lambda,$$

где d – межплоскостное расстояние; φ – угол n -го дифракционного максимума; n – порядок дифракционного максимума, равный 1, 2, 3, ..., n ; λ – длина волны.

Это выражение носит название формулы Вульфа – Брэгга. Из формулы Вульфа – Брэгга следует, что, измеряя экспериментально углы φ , можно определить межплоскостное расстояние d [29].

С помощью набора межплоскостных расстояний, определенных по полученной дифрактограмме (рис. 3.9), определяют тип кристаллической решетки исследуемого материала.

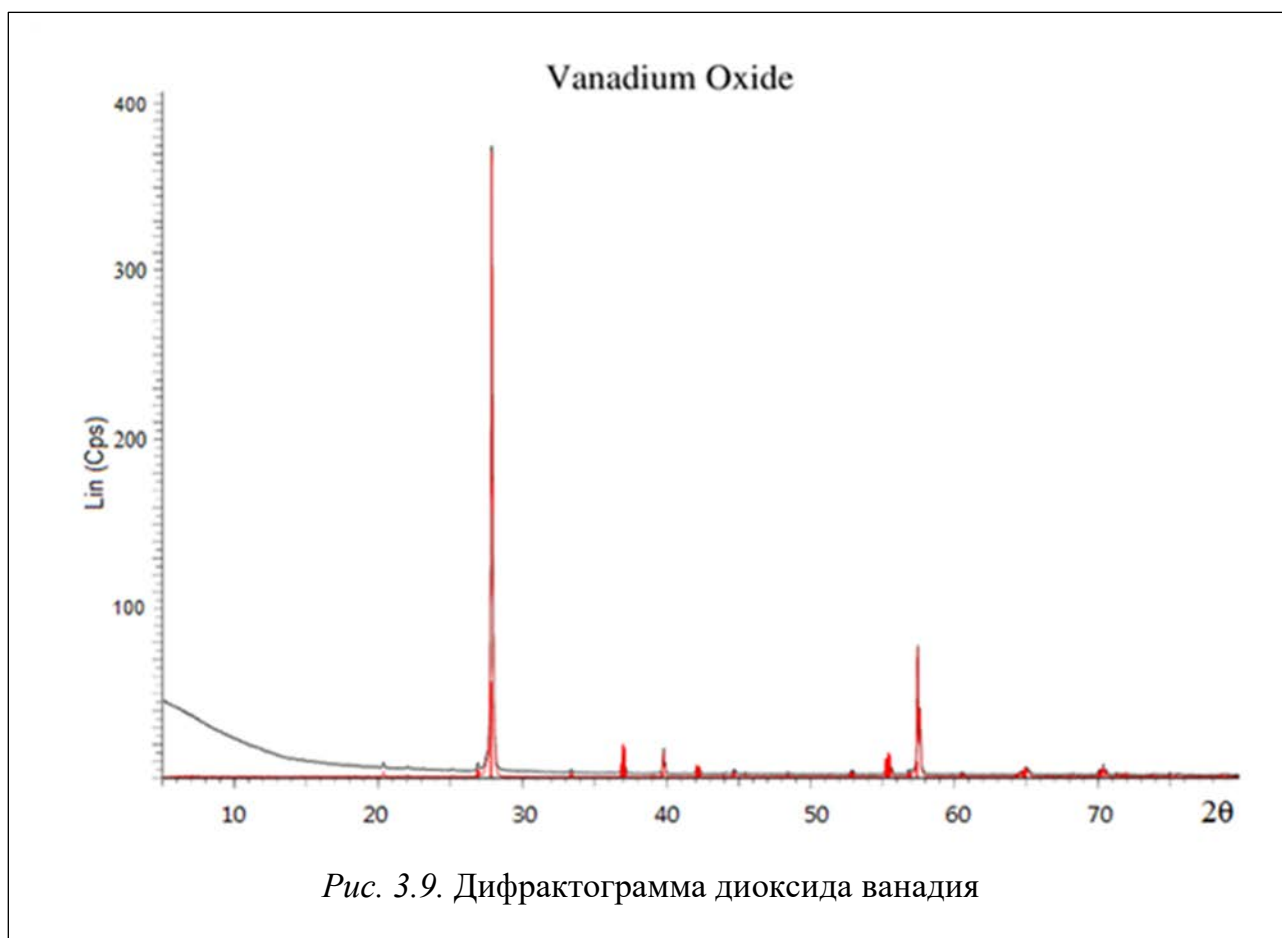


Рис. 3.9. Дифрактограмма диоксида ванадия

Дифрактограмма диоксида ванадия получена на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, рентгеновский спектр соответствует моноклинной фазе. Многокомпонентные смеси могут иметь в своем составе несколько фаз одного и того же материала.

Источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка, внутри которой создан вакуум и находятся два электрода – анод и катод. Между электродами прикладывается постоянное напряжение в несколько киловольт. Катод испускает электроны, которые ускоряются до больших энергий и бомбардируют анод, в результате чего возникают два типа рентгеновского излучения – тормозное и характеристическое. Первое имеет непрерывный спектр и вызвано торможением электронов при соударении с анодом. Второе имеет дискретный спектр и вызвано выбиванием электронов с внутренних оболочек атомов анода. На освободившиеся

ся вакантные места переходят электроны с более удаленных от ядра оболочек, что и вызывает испускание рентгеновских квантов. Длина волны получаемого при этом рентгеновского излучения определяется разностью энергий уровней, между которыми произошел переход. Поскольку у каждого атома своя электронная структура, то используют трубки с анодом из Cu, Cr, Fe, Co. В качестве детектора рентгеновского излучения обычно используют фотоэлектронный умножитель. Количество вариантов атомных плоскостей огромно, но рассматриваются атомные плоскости с небольшими значениями индексов Миллера [29].

Далее определяется само исследуемое вещество по карточкам из базы данных для определенного вида материалов. В некоторых случаях межплоскостные размеры и величины углов очень близки и для подтверждения исследуемого вещества анализируют интенсивность пиков.

3.7. ОПТИЧЕСКАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ

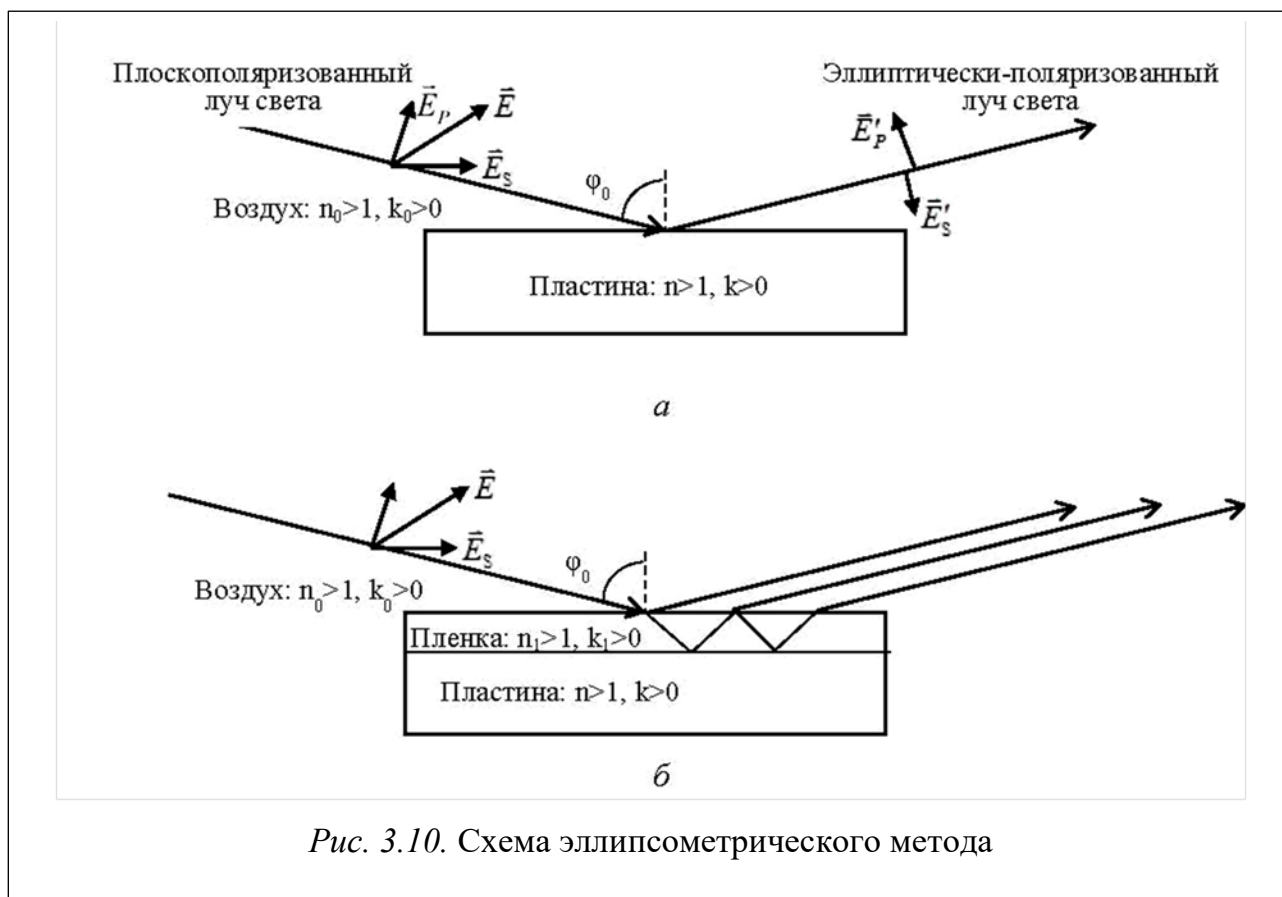
Эллипсометрические методы обладают высокой чувствительностью к наличию на поверхности объекта очень тонких пленок, а также к изменению микрогеометрии, структуры и оптических свойств поверхности. Эллипсометрические методы используются для решения следующих задач:

- контроль фотолитографических и электрохимических процессов;
- исследование электрофизических свойств полупроводников;
- контроль поверхностных слоев объектов, подвергнутых ионной обработке или травлению;
- измерение толщины и показателя преломления диэлектрических пленок и эпитаксиальных слоев, сформированных на поверхности образцов [29].

Эллипсометрический метод заключается в следующем: на поверхность полупроводниковой пластины падает плоскополяризованный луч света (рис. 3.10, *а*). Вектор напряженности электрического поля электромагнитной волны может быть представлен в виде суммы двух составляющих: p – составляющей \vec{E}_p , которая параллельна плоскости падения луча, и s – составляющей \vec{E}_s , которая перпендикулярна плоскости падения. В отраженном от поверхности пластины луче обе составляющие \vec{E}'_p и \vec{E}'_s

в общем случае меняют свои амплитуду и фазу, причем степень изменения для каждой составляющей различна. В результате отраженный луч становится эллиптически поляризованным (рис. 3.10, а).

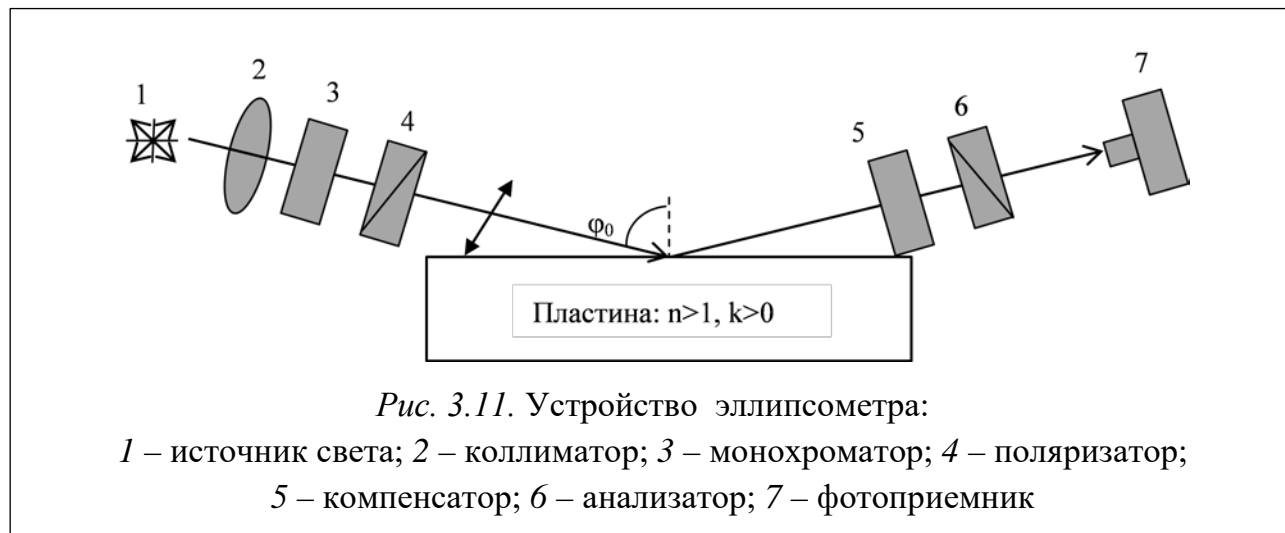
При наличии на поверхности пластины тонкой диэлектрической или полупроводниковой пленки (рис. 3.10, б) в ней происходит дополнительный сдвиг фазы между лучом, отраженным от верхней границы пленки, и лучом, отраженным от поверхности полупроводника.



Оценка изменения состояния поляризации светового луча при его отражении от исследуемого объекта осуществляется с помощью эллипсометрических параметров, называемых поляризационными углами. Параметры поляризации отраженного света определяются начальными характеристиками светового луча, а также оптическими и электрическими свойствами отражающего объекта и окружающей среды.

Функциональная схема эллипсометра представлена на рис. 3.11. Коллиматор служит для формирования пучка параллельных лучей. Поляризатор из естественного света делает свет плоскополяризованным. Компенса-

тор представляет собой четвертьволновую пластину, которая из эллиптически поляризованного света делает его плоскополяризованным. Анализатор пропускает только такой свет, у которого плоскость поляризации параллельна плоскости анализатора.

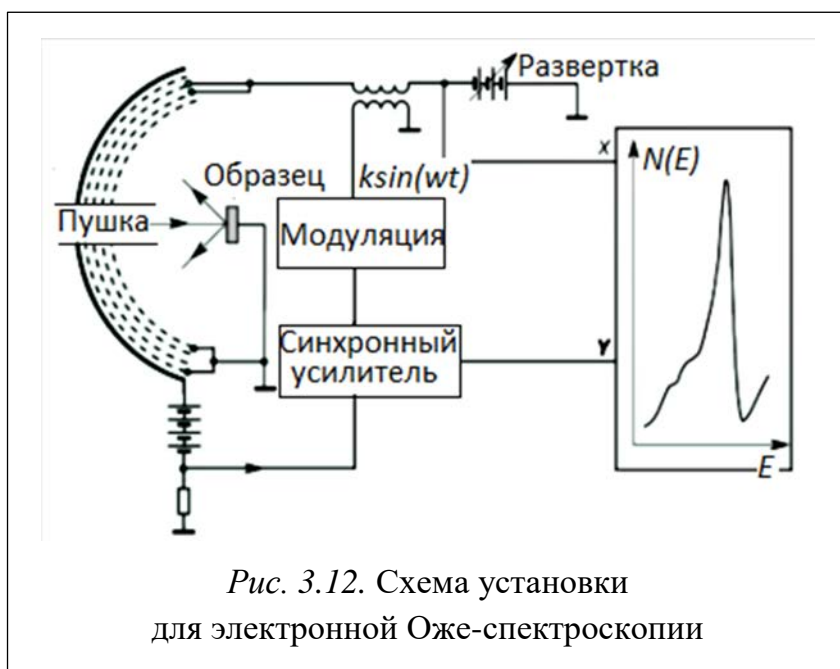


Измерение поляризационных углов осуществляется поворотом поляризатора, анализатора и компенсатора до полного гашения света, поступающего на фотоприемник [29].

3.8. ЭЛЕКТРОННАЯ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ (ЭОС)

Метод электронной Оже-спектроскопии основан на анализе энергий электронов определенного вида, которые возбуждаются при облучении поверхности объекта сфокусированным электронным или световым пучком. Метод ЭОС дает возможность определить форму и тонкую структуру спектров, интенсивность спектральных линий и количественный анализ. Характерной особенностью метода Оже-спектроскопии является то, что энергия Оже-электронов не зависит от энергии возбуждающего пучка, а определяется только разностью энергий электронных уровней, между которыми произошел переход. Поскольку в Оже-электронной эмиссии могут участвовать электроны валентных оболочек атомов, принимающих участие в образовании химических связей, то форма спектральных линий

и их положение зависят от химического окружения атомов вещества. Если имеется сильная химическая связь между двумя или большим числом атомов, то внутренние электронные уровни могут сдвигаться на несколько электронвольт по сравнению с их энергией в изолированных атомах (т. н. химический сдвиг). Например, при ионной связи электронные уровни электроотрицательных элементов сдвигаются в сторону меньших энергий,



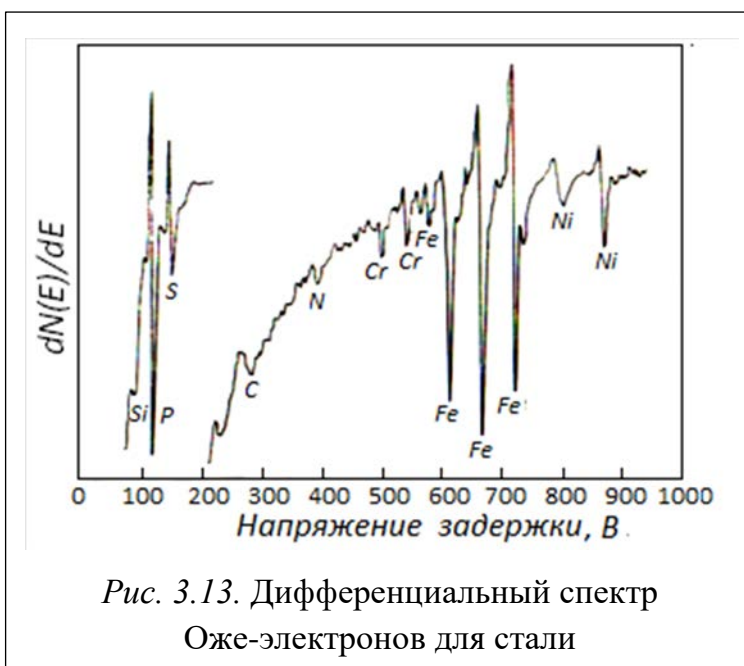
а электроположительных – в сторону больших энергий. Это дает возможность из анализа спектров Оже-электронов получить информацию о химической связи в исследуемом веществе [29].

Установка для электронной Оже-спектроскопии состоит из электрон

ной пушки, энергоанализатора Оже-электронов, системы регистрации и вакуумной системы (степень вакуума порядка 10^{-8} мм рт. ст.), рис. 3.12.

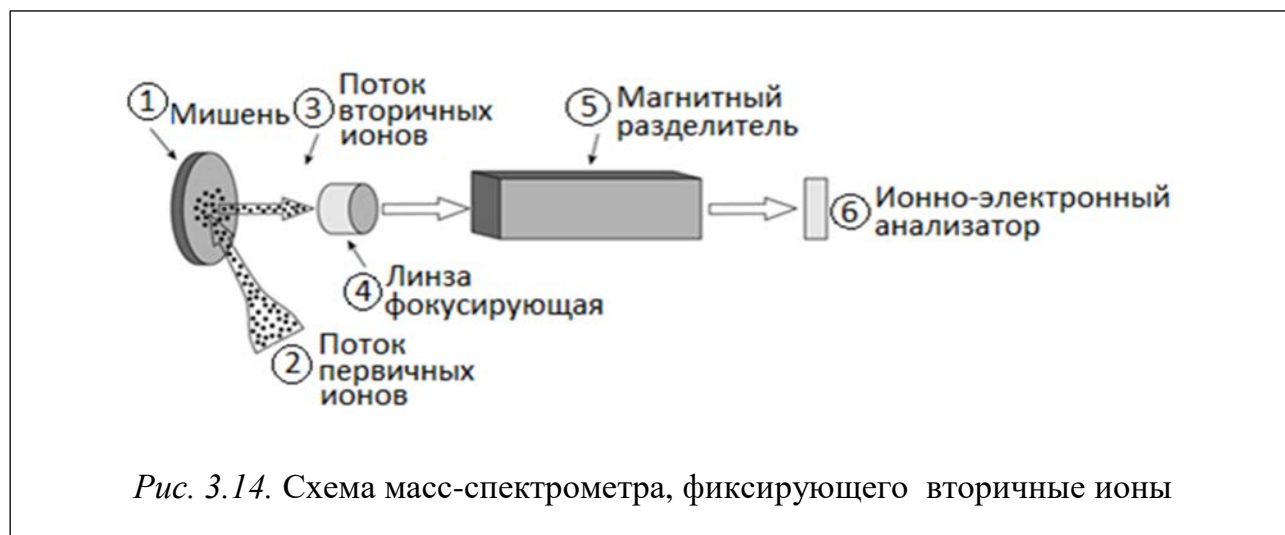
Электронная пушка обеспечивает фокусировку электронного луча и его сканирование по поверхности. Пространственное разрешение по поверхности объекта определяется размерами электронного зонда и области генерации Оже-электронов [29].

На рис. 3.13 представлен дифференциальный спектр Оже-электронов для стали.



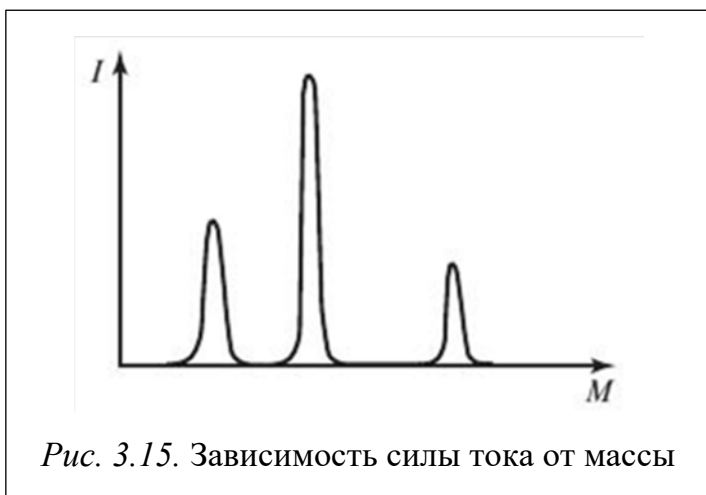
3.9. ВТОРИЧНАЯ ИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ (ВИМС)

Этот метод позволяет исследовать элементный состав поверхности образцов, «разбивая» послойно на атомные слои приповерхностную область. Очень часто используется для работы по определению содержания изотопных атомов, а также их рассредоточению в пространстве приповерхностного слоя в глубину до 10 нм (рис. 3.14).



На мишень образец 1 направляется поток первичных ионов 2, обладающих энергией порядка 25 кэВ, которые осуществляют ударное воздействие на поверхность образца и выбивают с исследуемой поверхности вторичные ионы 3. Вторичные ионы фокусируются линзой 4. Магнитный разделитель 5 сортирует проходящие через него ионы по массе и передает их в ионно-электронный анализатор 6 масс-спектрометра.

Вторичные ионы являются носителями информации о параметрах, позволяющих делать вывод о химическом составе атомарного слоя в районе зонда. В зависимости от необходимости можно варьировать исходными первичными ионами, так, применяя положительно заряженные ионы цезия, вторичными будут отрицательные ионы с большим выходом из материала образца. В то же время положительно заряженные ионы кислорода создают большой выход положительно заряженных ионов с поверхности образца. Результирующие значения представляются в виде кривой зависимости силы тока от массы (рис. 3.15).



Конфигурация пиков на графике позволяет определить элементный состав поверхностного слоя. Пространственная концентрация тех или иных атомов на поверхности исследуемого объекта определяется с помощью относительной интенсивности спектра. Метод

ВИМС практичен и достаточно прост. Кроме того, анализ таких элементов, как водород и гелий, также ему доступен.

3.10. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Развитие нанотехнологий в области модифицирования материалов и их поверхностей привело к необходимости проведения контроля механических и нанотрибологических свойств поверхностей. С этим хорошо справляются современные нанотвердомеры (рис. 3.16).

Новое поколение нанотвердомеров – это целые минилаборатории, которые позволяют проводить измерения по существующим нормативам, ГОСТам и ISO не только твердых НС, но и мягких, упругих, в том числе исследовать органические и неорганические вещества. Также они позволяют проводить исследования в жидкостных средах, при высоких и криогенных температурах, для этого создаются необходимые приставки.

Характеристики, доступные для измерения нанотвердомерами: микротвердость, нанотвердость, контроль параметра модуля Юнга, толщина нанесенного покрытия (измеряемая по определенным методикам), сила поверхностного натяжения, скорость прохождения звука через объект, изменение механических свойств в зависимости от вектора приложенной к точке нагрузки, топография поверхности (в том числе учитывается переход фазных состояний), степень упругого восстановления, что необходимо для эластомеров (в разных аморфных состояниях) и ПТФЭ и др.



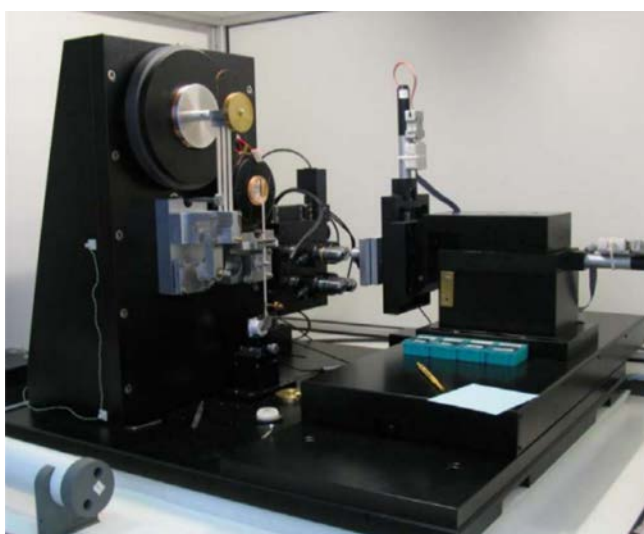
a



б



в



г

*Рис. 3.16. Виды нанотвердомеров:
а – NIOS Standard; б – CB500; в – NHT; г – NanoTest-600*

Программные возможности нанотвердомеров позволяют:

- создавать поверхностные карты по характеристикам (механическим свойствам) с динамикой по глубине как в двумерной системе координат – 2D, так и трехмерной – 3D;
- производить фиксацию перемещения примесных дислокаций в образцах с кристаллической структурой;
- определять диапазон и границы растекания возникающих или имеющих место внутренних напряжений;
- проводить оценку степени пористости образца.

Такой важный параметр, как адгезия, определение величины которой реализовано на некоторых видах нанотвердомеров, можно определить методом склерометрии (царапание покрытия) с возможностями применения методов постоянных и переменных нагрузок. Измерение адгезии можно также произвести, используя методы прилипания и скольжения.

Возможно получение вольт-амперной характеристики, определение удельного электрического сопротивления и переданной энергии при взаимодействии индентора с приповерхностными и удаленными слоями.

За счет многократных циклов воздействия индентора на одну и ту же область поверхностного слоя образца (задается метками при помощи программного обеспечения) при необходимости подбирается нагрузка в широком диапазоне, исследуется надежность, износостойкость, изнашиваемость материала.

Для безвозвратно деформирующихся образцов, таких как керамические или особо твердые бориды или карбиды металлов, особо прочные сплавы, определяются упругопластические параметры.

На рис. 3.16, б, изображен нанотвердомер СВ500, с помощью которого исследуется большинство вышеперечисленных характеристик. Кроме того, в его состав включаются тепловые и криогенные устройства, которые позволяют проводить исследования, воздействуя на материалы как очень высокими, так и очень низкими температурами, а также видеофиксацию с построением кадрированием.

Процесс исследования различных характеристик на наноинденторной установке, которая входит в состав нанотвердомера (рис. 3.17) происходит следующим образом.

1. Пробоподготовка образца: по размерам, шлифуют, полируют, очищают в виброванне, протравливают, промывают, сушат.

2. Закрепление образца на специальной пластине, которую устанавливают на виброзащищенный стол (с активным компрессором), имеющий возможность корректировать плоскопараллельность образца к поверхности по обеим осям в диапазоне $\pm 3^\circ$. Стол, как правило, моторизован и управляется программно, задавая координаты, или джойстиком. Механическое (ручное) управление также предусмотрено. Точность задаваемого

Замена индентора может происходить как перед началом исследования, так и в процессе после первого измерения, фиксация его производится одним движением винта, калибровка занимает 30 с по программе. Скорость движения индентора замедляется при приближении к исследуемой поверхности до точки контакта с поверхностью образца, с мгновенной фиксацией, что очень важно при исследованиях нанодиапазона и малых нагрузках. Опуск индентора осуществляется равномерно посредством постоянных магнитов и соленоида. Глубина индентирования и нагрузка (постоянная или изменяемая), задаются исследователем с помощью программного обеспечения. Комплекс боковых пружин обеспечивает вертикальность подъёма и опускания индентора,

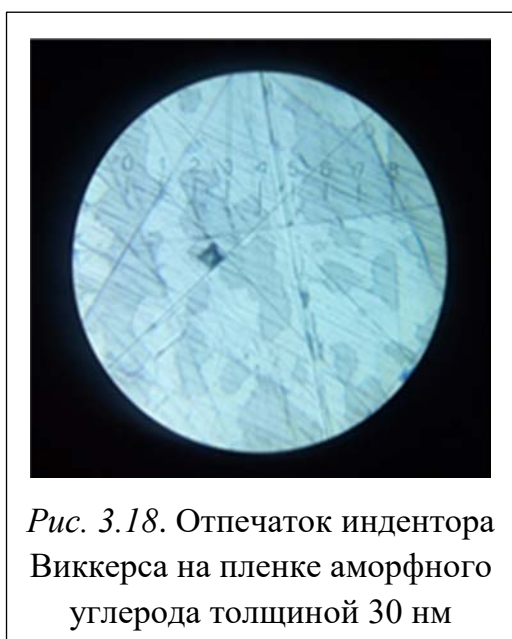


Рис. 3.18. Отпечаток индентора Виккерса на пленке аморфного углерода толщиной 30 нм

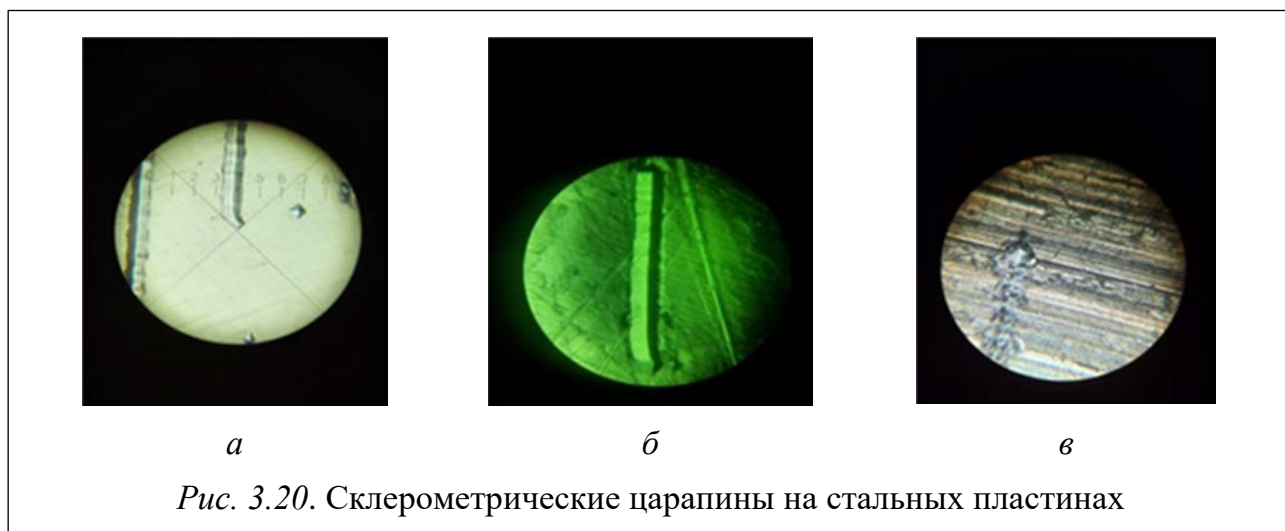
а специальный ёмкостной датчик её контролирует. В зависимости от исследуемого образца и поставленной задачи глубина индентирования, прикладываемое усилие и скорость воздействия могут сильно различаться. Для объёмного образца эти параметры могут быть значительно выше, чем для подложки с тонкой пленкой (рис. 3.18). В процессе вдавливания снимаются различные прямые характеристики, которые потом используются в расчетной части.

4. Видео- и фотосъемка отпечатка. Столик перемещается под исследовательскую головку микроскопа, там отпечаток фиксируется, и с него снимаются все необходимые оптические характеристики. Кроме микроскопа в состав исследовательской головки входит видеокамера, позволяющая осуществлять видео- и фотофиксацию отпечатка или отпечатков, если исследовательская задача состоит в цикле наноиндентирования, или измерения адгезии. При исследованиях методом склерометрии происходит фиксирование образования чешуек вдоль линии царапанья и возникающих граничных изменений, под воздействием возникающих напряжений, по которым делаются заключения о величине адгезии. На рис 3.19 представлена результативная часть после компьютерной обработки скле-

рометрии индентором различных материалов: *а* – кремниевой пластины, *б* – стальной пластины, *в* – наноструктурированного стержня из титана.



На рис. 3.20 представлены склерометрические царапины на стальных пластинах.



Программные приложения нанотвердомеров позволяют производить многочисленные расчеты, строить графики и таблицы, по которым в дальнейшем делаются соответствующие выводы о свойствах и характеристиках исследуемых образцов.

Таким образом, отдельные вышеописанные методы исследования и анализа могут не дать однозначного заключения о свойствах как исходных материалов, так и полученных, и модифицированных НМ и НС. Только применение нескольких методов одновременно, которые прямо или кос-

венно подтверждали бы результаты друг друга, может быть основанием для того, чтобы полученные результаты были признаны верифицированными.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность метода наноиндентирования?
2. Охарактеризуйте зависимость глубины вдавливания от нагрузки.
3. Какие виды электронной микроскопии Вы знаете?
4. Назовите основные принципы просвечивающей электронной микроскопии.
5. Назовите детекторы, которые применяются в электронной микроскопии.
6. Назовите основные принципы растровой электронной микроскопии.
7. Назовите основные принципы работы сканирующих зондовых микроскопов.
8. Чем отличаются принципы работы сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей атомно-силовой микроскопии?
9. Какими методами можно определить элементный состав на поверхности материалов?
10. Назовите основные методы атомно-силовой микроскопии.

4. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАНОСИСТЕМ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Благодаря тому что наука не стоит на месте и фундаментальные исследования идут повсеместно, к тому же со значительным участием государственных бюджетов государств, развитие нанонауки и последующее появление все новых НМ, НС и НТ дает возможность улучшить основные характеристики и свойства различных материалов и изделий, а также расширить диапазон их применения (рис. 4.1).

Наиболее значительные практические результаты могут быть достигнуты в следующих областях:

1. В создании твердотельных поверхностных и многослойных наноструктур с заданным электронным спектром и необходимыми физико-химическими свойствами.

2. В микроэлектромеханике, в основе которой лежит объединение поверхностной микрообработки, использующейся в микроэлектронной технологии, с объемной обработкой и применением новых наноматериалов, физических эффектов и LIGA-технологии на основе синхротронного излучения, обеспечивших прорыв в области создания микродвигателей, микророботов, микронасосов, способных генерировать энергию, проводить мониторинг окружающей среды.

3. В создании новых классов наноматериалов и наноструктур, включая: фотонные кристаллы, разупорядоченные нанокристаллические среды, функциональную керамику на основе литиевых соединений для твердотельных топливных элементов, квазикристаллические наноматериалы, конструкционные наноструктурные твердые и прочные сплавы, полимерные композиты с наполнителями из наночастиц и нанотрубок, биосовместимые наноматериалы, наноразмерные порошки с повышенной поверхностной энергией, двумерные сегнетоэлектрические пленки и др.

1. Информационная сфера:

- *нанoeлектроника;*
- *полупроводниковые устройства;*
- *запоминающие устройства.*

2. Машиностроение:

- *нанокристаллические структуры;*
- *нанокерамика;*
- *квазикристаллические наноматериалы;*
- *конструкционные твердые и прочные сплавы;*
- *полимерные композиты.*

3. Медицина:

- *биомолекулярная электроника;*
- *токсикология;*
- *генетика;*
- *фармакология.*

4. Экология:

- *наночистильники;*
- *наночистители.*

5. Сельское хозяйство:

- *биоразлагаемые вещества;*
- *удобрения.*

6. Легкая промышленность:

- *нанопокрывания;*
- *нановолокна.*

7. Авиационная и космическая сферы:

- *наноразмерные датчики;*
- *наносистемные устройства.*

8. Атомная и ядерная энергетика:

- *наномембраны;*
- *топливные батареи.*

9. Водородная энергетика:

- *катализаторы.*

10. Социальная сфера:

- *наука;*
- *образование;*
- *здравоохранение.*

8. Военная техника:

- *оружие.*

Рис. 4.1. Основные направления применения нанотехнологий

1. В информационной сфере применение НМ, НТ и НС находят в нанoeлектронике и компьютерных технологиях и позволяет получать наноструктурированные процессорные устройства со сниженным энергопотреблением, что резко повышает эффективность работы компьютерных систем (все дальше уходя в нанометровый диапазон по количеству на площадь).

Применение НТ позволило создать запоминающие устройства ЗУ с минимальной массой при мощности на уровне тысяч терабайт и в тысячи раз более эффективнее, чем были созданы ранее. Использование НС из наносенсоров (рис. 4.2), нанодатчиков дало возможность соби-

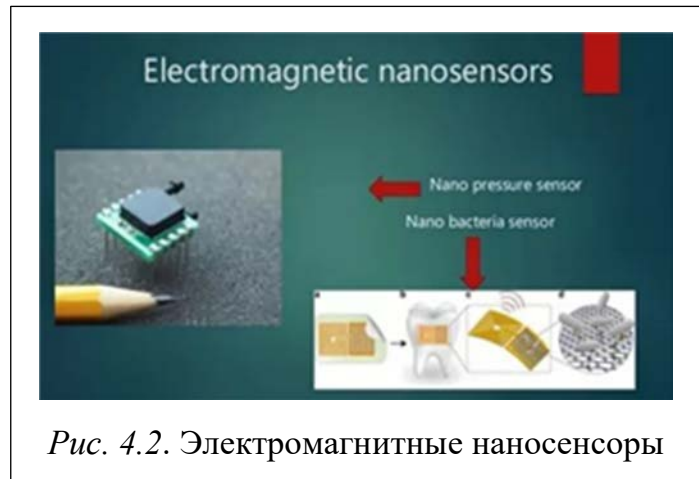


Рис. 4.2. Электромагнитные наносенсоры

рять, перерабатывать и передавать большое количество данных в условиях минимальных размеров, массы и энергопотребления (например, в доставке и использовании их в космическом пространстве).

Электронные НС предназначены для осуществления сбора, обработки, хранения и передачи данных в виде кодов, также они осуществляют управляющее воздействие на различные процессы. Квантовые эффекты положены в основу функционирования нанoeлектронных систем, которые отвечают за действия перемещаемых носителей заряда в НС. Квантовые интерференционные эффекты позволяют создавать электронные наноприборы, представляющие собой полупроводниковые НС, в которых перемещение электронов происходит с помощью созданной ими интерференции. Созданы интерференционные транзисторы, в которых управление интерференцией происходит при помощи «электрода-затвора», быстродействие в них осуществляется благодаря малым размерам. Скорость движения электронов в системе арсенид – галлий GaAs составляет порядка 130 м/с, перемещение носителей зарядов через активную область протяженностью около 100 нм составляет не более 10 с. Благодаря эффекту одноэлектронного туннелирования создаются НС, которые состоят из одной или не-

скольких квантовых точек, соединенных между собой туннельными переходами с выводами электродов.

2. В машиностроении НТ и НС применяют при нанопозиционировании обрабатывающих инструментов, что позволяет получать практически нулевые допуски при обработке и соответственно принципиально повышать качество изделий. Использование эффекта магнитострикции совместно с методом интерферометрического контроля при нанопозиционировании в НМ разряда «наноболт», «наногайка» и т. п. позволяет создавать НС с наноструктурированными поверхностными слоями и наноразмерными покрытиями. Расширяется номенклатура ответственных узлов и агрегатов объектов машиностроения, изготавливаемых методами прецизионной обработки: сверхточные металлографические формочки для печатания трудно подделываемых государственных ценных бумаг, акцизных марок и т. п. Увеличение прочностных характеристик сталей и сплавов последние годы было достижимо за счет модифицирования и изменения их фазового состава.

Когда данный метод перестал давать значимые повышения характеристик сталей и сплавов, пришло время НТ, которые формируют у материалов нанокристаллические структуры. Прочность нанокристаллических материалов при растяжении существенно превышает прочность крупнокристаллических аналогов и при этом сохраняется лучшее соотношение между прочностью и пластичностью. Нанотехнологии, позволяющие получить нанокристаллические структуры в сталях и сплавах, используют методы интенсивной пластической нанодеформации. Наносистема, спрессованная равноканально угловым методом при температуре порядка 20 °С, приведенная к размеру зерен 80–100 нм, имеет в пять раз больше предел текучести, сохранив пластичность, чем при обработке ее термическим методом. Недорогие, простые слаболегированные стали типа СТЗ с нанокристаллической структурой при обычных температурных условиях получают прочность в 3 раза выше, чем серийно выпускаемые, при этом также сохраняя характеристики по вязкости и пластичности. Уменьшение размера зерна приводит к явлению сверхпластичности.

Нанотехнологии позволяют получать наноструктурированные металлические материалы и полимеры заданной формы изделий без дополнительной обработки, а также металлокерамические особотвердые сплавы, наноструктурированную конструкционную керамику на основе карбидов и нитридов термостойких и тугоплавких металлов (вольфрама W, титана Ti, молибдена Mo, тантала Ta, сплавов и систем, имеющих их основу). Область применения осталась прежней – это режущий, рубящий инструмент, используемый в металлообработке, но долговечность и износостойкость значительно возросла. Улучшенные прочностные характеристики привели к росту объёмов производства, так в 2017 г. было произведено более 40 000 т нанокристаллических твердых сплавов. Нанотехнологии дают возможность синтезировать многослойные изделия из тонких (наноразмерных) пленок.

Необходимые НС можно получить, используя различные методы осаждения, напыления, радиационного воздействия. Толщина пленок зависит от используемых материалов, времени и технологических характеристик обычно в диапазоне от нескольких до сотни нанометров. Многослойная НС Mo-W, состоящая из верхнего слоя молибдена Mo и нижнего слоя вольфрама W с толщинами по 4–5 нм, обладает твердостью и прочностью выше на полтора порядка, чем у соответствующих сплавов, что позволяет ее использовать в тех же самых установках, печах, теплообменниках, но с более долгим сроком эксплуатации. Повышенные характеристики проводимости и прочности при толщине 15–20 нм присущи также многослойным НС FeAl и FeCu. Нанокпозиционные проводники на основе сплавов Cr-Nb имеют прочность стали при электропроводности, близкой к меди.

В нанометровой размерности происходит улучшение магнитомягких свойств нанокристаллических сплавов системы FeCuNbSiB. Они приобретают максимальную величину магнитной проницаемости и индукции насыщения. Повышение магнитных свойств происходит в диапазоне 5–100 нм из-за когерентного вращения векторов намагниченности, что увеличивает коэрцитивную силу, но если еще уменьшить размер зерен магнитных наночастиц (меньше 1 нм), то произойдет уменьшение коэрцитивной силы. Подобные магнитные НМ используют при изготовлении за-

щитных экранов, способных противостоять воздействию внешних магнитных полей, как постоянных, так и переменных.

Применение нанокерамики вызвано такими ее характеристиками, как устойчивость к большой эксплуатационной температуре, твердость, стойкость к агрессивным средам, в то время как у обычной керамики при перепадах температур происходит образование трещин, а пластичность становится очень низкой. Для нанокерамики свойственно повышение пластичности при низких температурах, а при повышенных температурах она может стать суперпластичной. Данные свойства позволяют использовать ее там, где требуется большое количество теплосмен.

При производстве многих конструкционных материалов используют НТ, а в качестве основы – нанокерамику диоксидов и оксидов, например диоксидов циркония ZrO_2 и ванадия VO_2 . Нанокерамика на основе диоксида циркония ZrO_2 занимает особое место. Она способна обеспечить химическую стойкость изделию в жестких агрессивных условиях, имеет стойкость к тепловому удару, износоустойчива, обладает высокой термостойкостью, устойчива к длительному воздействию радиации. Использование нанокерамики из диоксида циркония на плунжерах насосов в шахтах увеличивает срок их эксплуатации на порядок по сравнению с аналогичными из легированной стали.

3. В медицине и здравоохранении применение НМ, НТ и НС позволяет быстро и эффективно производить предварительную и терапевтическую диагностику. Нанотехнологии



Рис. 4.3. Синтезированная клетка

позволили создать медицинский наноинструментарий, синтезировать неорганические и органические наноразмерные вещества и транспортировать в клетки (рис. 4.3) для диагностики, визуализируя процесс, а также в качестве активных наноконпонентов при терапии, что важно при вживлении имплантов и точной дозировке лекарственных веществ.

Соответственно изменяется и доступность лечения с использованием дистанционных устройств. Развитие нанотехнологий приводит к возмож-

ности изготовления принципиально новых зрительных приборов и слуховых аппаратов, разработке биосенсорных датчиков, позволяющих обнаруживать заболевания на самых начальных стадиях, контролировать и предотвращать их развитие. Это может поменять саму концепцию оказания медицинской помощи.

Одним из направлений применения НТ и НС в медицине является биомолекулярная электроника. Это раздел молекулярной электроники, занимающийся созданием нанообъектов из одиночных биомолекул, например белков и ДНК или биомолекулярных систем. Биомолекулярная электроника имеет много общего с биометрикой – исследовательской областью, интересы которой находятся в области имитирования большинства биологических процессов. Одним из таких биометрических объектов является ДНК (рассматриваемая как огромное хранилище информации).

4. Экология и охрана окружающей среды являются основой жизни на земле. Изменение климата, загрязнение вод мирового океана, таяние ледников, повсеместное создание огромного числа свалок с отходами, которые разрушатся естественным путем в течение 500–1000 лет, ведет нас к экологической катастрофе. Сейчас создаются НТ по производству наноанализаторов, входящих в состав наноустройств, которые дистанционно обеспечивают мониторинг качества газов и жидкостей, анализируют и обрабатывают результаты на местности (например, применение их для контроля выбросов выхлопных и отходящих газов в жилых зонах и производстве). Использование НС, производящих адсорбцию водорода, способно обеспечить транспорту экологический вид топлива. Наносистемы на базе интерметаллидов $TiAl$ являются очень эффективными адсорбентами. Введение в данную НС ниобия Nb приведет к увеличению водородопоглощения в 5 раз за счет образования наноразмерных модификаций Ti_2AlNb с орторомбической решеткой.

Созданы и производятся наноочистители воздуха и воды, наноматериалы для безопасной переработки отходов жизнедеятельности человека. Применение НТ и НС позволит не только остановить надвигающуюся экологическую опасность, но и улучшить экологическую обстановку на земле.

5. В сельском хозяйстве использование НС позволяет создавать биоразлагаемые вещества для удобрения различных видов растений и защиты их от насекомых (как общего действия, так и направленного на определенный вид). Биологическое синтезирование веществ и биологическая переработка сырьевого материала позволяют изготавливать продукты химических, пищевых и фармацевтических отраслей с использованием нанотехнологий. Возможное генетическое улучшение отдельных видов сельскохозяйственных и видов растений, внедрение генов и лекарственных материалов в ветеринарную практику, генные технологии позволяют определять, какие гены за что отвечают в растении (к примеру, как оно подвержено фитофторозу или реагирует на засуху). Синтезирование из биологических материалов в биотехнологические позволит сочетать биологические функции с заданными полезными свойствами функциональных материалов.

Агрокомплексы, использующие в своем технологическом цикле нанотехнологии по очистке воды и воздуха, переходят на более выгодную экономически закрытую систему, а также используют отходы животных на получение энергоресурсов (газ, тепло).

6. В легкой промышленности (рис. 4.4) используются НТ, позволяющие получать текстиль с грязеотталкивающими, водонепроницаемыми, теплопроводными свойствами.

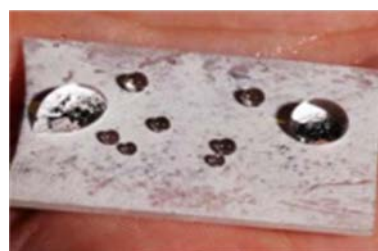
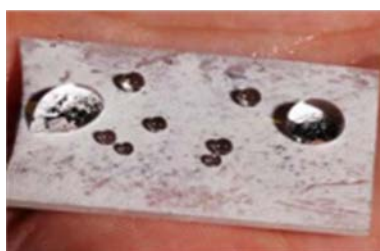
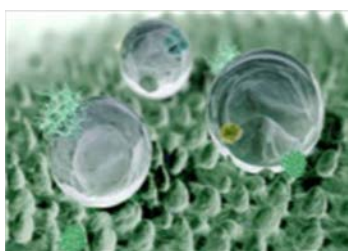


Рис. 4.4. Виды грязеотталкивающего и водонепроницаемого текстиля

7. В авиационной и космической областях использование НМ, НТ и НС просто незаменимо для летательных аппаратов (космических спутников, самолетов, вертолетов). Получение легких, прочных, термостойких и износостойких наноструктурированных покрытий решается разработкой наноструктурированных систем. Созданы и продолжают разрабаты-

ваться нанополимеры и нанокомпозиты нового поколения, которые обладают повышенной выносливостью при напряженном состоянии (рис. 4.5).

Созданы и совершенствуются наноразмерные датчики и наносистемные устройства для работы орбитальных станций и космических спутников различных назначений небольших размеров. Использование новых наноматериалов увеличило в разы

энергетическую мощность используемых на станциях солнечных батарей и других энергетических систем. Использование наносистем позволило создать компьютерные комплексы с низким энергопотреблением и с устойчивой защитой от космической радиации. Создано очередное поколение авионики, использующее нанодатчики и наноэлектронику.

Имеет место использование нанотехнологий в нефтехимической переработке для получения необходимых продуктов химии и катализаторов с правильно наноструктурированными порами порядка 1 нм.

Годовой объем продаж цеолитных катализаторов составляет более 30 млрд долларов. Для удаления ультрадисперсионных включений используются более пористые НС с размером пор порядка 10–90 нм. Применение наночастиц и нановолокон для армирования полимерных материалов для получения прочных НС приводит к существенной экономии.

8. В атомной и ядерной энергетике наноматериалы и нанотехнологии применяются в промышленных масштабах. Нанокерамика из диоксида циркония ZrO_2 используется как альтернативный источник получения

энергии. Созданы топливные батареи SOFC из наноструктурированного ZrO_2 , позволяющие напрямую переводить химическую энергию в электрическую с коэффициентом эффективности более 60 % (рис. 4.6).

Наноматериалы используют при изготовлении тепловыделяющих элементов и наноструктур для ядерных реакторов, управляющих наносистем, обеспечивающих

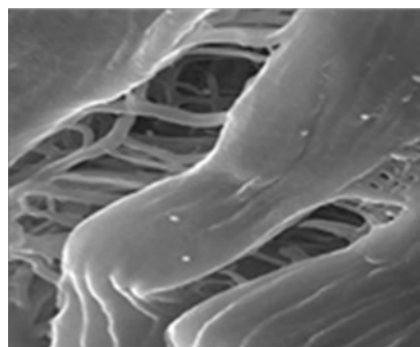


Рис. 4.5. Полимерные нанокомпозиты



Рис. 4.6. Топливные батареи SOFC



Рис. 4.7. Нанокаркасные материалы

безопасность. Нанотехнологии незаменимы в высокоинтеллектуальных наносистемах при контроле за качеством сборки и эксплуатации ядерных систем, за выбросами и воздействием на окружающую среду, при консервации и переработке отработанного ядерного топлива и фиксации при помощи нанодетекторов всех реакционно-технологических процедур атомных электростанций. На рис. 4.7 показаны нанокаркасные мате-

риалы для термоядерной энергетики.

В России разработан ряд нанодисперсных ферритно-мартенситных сталей для ядерных реакторов на быстрых нейтронах, одна из которых создана на основе стали ЭП-450 (рис. 4.8) (химическая формула $\text{Fe-13Cr-2Mo-Nb-V-B-O,12C}$), которая используется в качестве стандартного материала для реактора БН-600. В качестве упрочнителей часто используется наноразмерный оксид итрия. Самые высокие характеристики по сопротивлению ползучести получаются при высокоплотном равномерном распределении НМ (оксид итрия Y_2O_3) в диапазоне 1–2 нм. Японские исследователи используют нанокислотные частицы Y_2O_3 с размерами 3–5 нм.

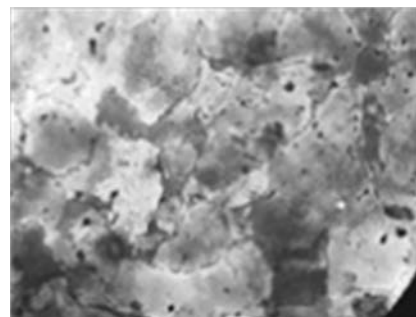


Рис. 4.8. Микрофотография прототипной стали ЭП-450, нанодисперсионно-упрочненной Y_2O_3

Созданы НМ и НС реакторного назначения, которые получили ярко выраженное свойство, проявляющееся после облучения НМ или НС, из новых фаз с периодом в несколько нанометров. После радиационного воздействия обычно происходит деградация свойств конструкционных материалов, проявляющаяся в виде охрупчивания, а в случае с облучением НМ или НС деградация приводит к повышению прочности при сохранении вязкости. Титановый сплав марки ВТ-14 с добавлением нанокристаллического церия и вольфрама в особых пропорциях позволяет его использовать в таких объектах, как корпусные конструкции стационарных и транс-

портных ядерных энергетических установок (ЯЭУ), каналы активных зон корабельных реакторов атомных ледоколов «Сибирь» и «Арктика» (рис. 4.9).

Применение НТ дало возможность получать и сверхпроводящие материалы. Использование НС увеличило в разы токовую способность сверхпроводников и, как результат, уменьшило энергоемкость при создании сильных магнитных систем. Для контроля и сдерживания плазменных

процессов в термоядерных реакторах используются сверхмощные магнитные поля, созданные сверхпроводящими системами.

При размерности 15–28 нм кристаллитов НС Nb–Sn достигает максимальных сверхпроводящих свойств (рис. 4.10).

При сечении сверхпроводника порядка 0,85 мм размеры включений титана Ti в волокнах НС Nb–Ti составляют 20–50 нм (рис. 4.11).



Рис. 4.9. Реактор ледокола «Арктика»

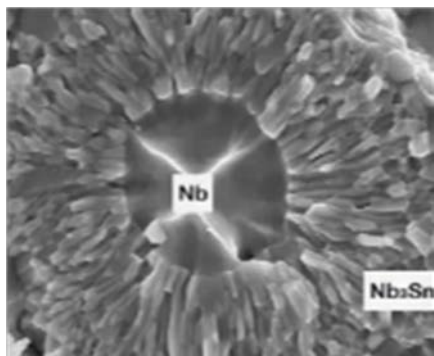


Рис. 4.10. Наносистема Nb–Sn

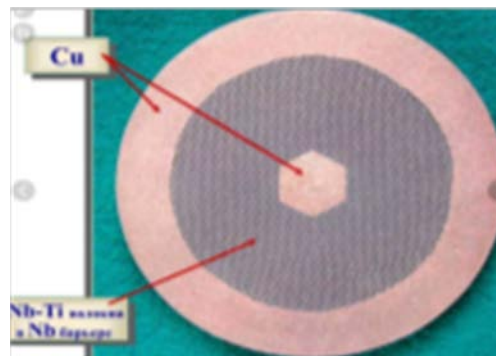


Рис. 4.11. Наносистема Nb–Ti

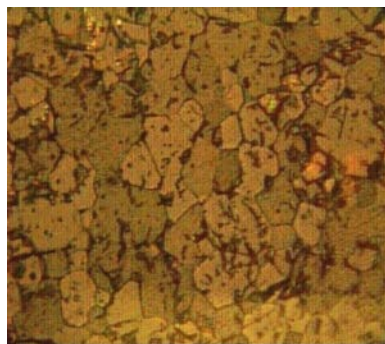
Нанокатализаторы применяются в технологических системах сжигания радиолитического водорода. Установки с нанофильтрами используются в Российской Федерации для водородного дожигания в рамках водородной безопасности на атомных электростанциях. Нанофильтры проводят глубокую очистку воздуха от радиоактивных аэрозолей и используемых в технологических системах теплоносителей атомных электростанций.



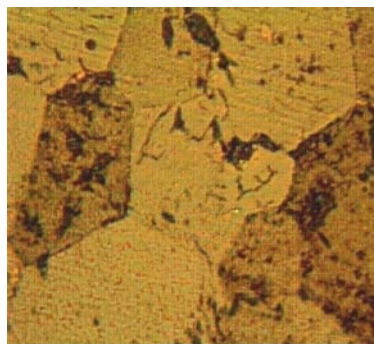
Рис. 4.12. Наночилтры

Наночилтры, используемые при переработке отработанного ядерного топлива, позволяют разделять его на отдельные компоненты, что повышает эффективность процесса (рис. 4.12). Нанотехнологии позволили с помощью нанодобавок произвести структурное уплотнение ядерного топлива. Для повышения энергоэффективности атом-

ной электростанции созданы условия по увеличению глубины распада ядерного топлива. Опытным путем установлено, что одним из условий увеличения глубины распада ядерного топлива является использование ядерного топлива с определенным размером пор. Для сохранения целостности оболочки ядерных элементов крупнокристаллические структуры при помощи пор задерживают летучие продукты деления и не дают двигаться осколкам деления по границам зерен. Для получения необходимого кристаллического состояния при сжатии топливных элементов на основе оксида урана UO_2 , оксидных систем уран – свинец $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ и нитридных систем уран – свинец $(\text{U}, \text{Pu})\text{N}$ в смесь добавляют нанопорошок оксида урана UO_2 с фракцией нанокристаллитов порядка 35 нм. В процессе спекания топливных элементов с использованием нанодобавок повышается плотность, снижается температура спекания, происходит увеличение зерна, как показано на (рис. 4.13).



a



б

Рис. 4.13. Оксид урана UO_2 :

a – структура зерен без добавок; *б* – структура зерен с нанодобавкой

Данная ядерная НТ является новым направлением по получению уран-плутониевых нитридов, а также оксидов в качестве топливных элементов для новых ядерных реакторов на быстрых нейтронах.

9. В водородной энергетике одним из направлений применения НМ и НС является выделение, накопление и хранение водорода H_2 . Для преобразования углеводородов в водородосодержащее сырье были разработаны НМ, которые используются в качестве катализаторов гетерогенных химических процессов. При этом применение НТ привело к повышению каталитической активности в 3–5 раз и увеличило степень преобразования углеводородного сырья в водородное топливо. К примеру, катализаторы с интерметаллидной поверхностью, имеющие в основе систему Ni–Al с наноструктурой, обладают высокой удельной поверхностью (до 10–12 м²/г) и соответственно высокой каталитической активностью. Фактически выявлено, что степень преобразования водородного топлива с такими катализаторами повышается до 80–82 %, в то время как у обычных катализаторов она не более 10 %.

10. В социальной области применение НМ, НТ и НС дает развитие робототехнике и искусственному интеллекту и положительно оценивается населением.

Нанонаука развивается скорее как междисциплинарная область на грани физики, математики, материаловедения, химии, биологии, экологии, метрологии. Продвижение междисциплинарных исследований по наноматериалам и наносистемам должно усилить связи фундаментальной науки с высшим образованием, кроме того, необходима прочная связь с высокотехнологичными производствами, что уже требует изменить структуру высших учебных заведений для целенаправленной подготовки преподавательского состава в области НМ, НТ и НС. Развитие nanoиндустрии в промышленности, медицине, оборонном комплексе, экологии напрямую зависит от выпуска высшими учебными заведениями квалифицированных кадров.

11. В военной технике использование НМ, НТ и НС, согласно опросу населения, вызывает у людей крайне негативное отношение, скорее даже страх за возможные не контролируемые последствия использования нано-

оружия. Кроме того, существуют и религиозные неприятия такого быстрого развития технологий. Наиболее остро обсуждаются вопросы клонирования, генетических исследований и изменения ДНК человека. Решение вопросов по повышению доверия человека к НТ и НМ может опираться только на открытое международное сотрудничество в области контроля за исследованиями и разработками в этих сферах (подписание соглашений между странами под эгидой ООН и другими международными организациями).

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте зависимость тенденции по созданию НМ и НС, разработке НТ от общественного мнения.
2. В каких областях НТ, НМ и НС нашли свое применение на сегодняшний день?
3. Какие экологические проблемы могут быть решены с помощью НТ?
4. Приведите примеры применения НС и НМ в атомной энергетике.
5. Какие возможные опасности таят в себе НТ, НМ и НС?
6. Как используются НС и НМ при проведении мероприятий по защите окружающей среды?
7. Применение НТ, НМ и НС в военной промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В связи с разработкой современных методов визуализации наночастиц, доступных для широкого круга исследователей, получение, диагностика и изучение поведения наноструктур и наносистем в последнее время получило ускоренное развитие. Высоким темпом накапливаются экспериментальные данные, полученные с помощью междисциплинарных методов исследования уникальных свойств материалов на наноуровне, формируя новую парадигму взглядов на мир. Средства и методы нанотехнологий, а также возможность конвертации действий на наноуровне нацелены на решение конкретных прикладных задач: технологических и медицинских, на создание новых методов получения материалов и способов охраны окружающей среды. В настоящем учебном пособии обобщены данные о синтезе наносистем различной природы. Основой для такого обобщения являются модель физико-химической эволюции и возможность применения нанотехнологий на уровне потребностей человека через необходимость создания систем и материалов с новыми заданными свойствами, дающими новые возможности их использования: наномоторов, нанороботов, наноматериалов.

Структура учебного пособия позволяет ознакомиться, во-первых, с теоретическими сведениями о проблемах и современных тенденциях в развитии наноиндустрии через призму основных определений используемой терминологии и физико-химических основ фундаментальных принципов получения наночастиц, наноструктур и технологических подходов к синтезу наносистем; во-вторых, с особенностями методов исследования и диагностики наноматериалов и синтезированных наносистем, а также с основными направлениями применения наноструктур и наносистем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Технология получения полимерных пленок специального назначения и методы исследования их свойств [Электронный ресурс] : учеб. пособие / [А. Н. Садова и др.]. – Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. – 182 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62317.html> (дата обращения 20.01.2020).
2. Физико-химия наночастиц, наноматериалов и наноструктур [Электронный ресурс] : учеб. пособие / [А. А. Бабырин и др.] : Центр обучающих систем ИТК СФУ. – Версия 1.0 – Электрон. дан. (9 Мб). – Красноярск : СФУ, 2014. – 1 электрон. опт. диск. – Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/18112933> (дата обращения 21.01.2020).
3. Колмаков, А. Г. Основы технологий и применение наноматериалов [Электронный ресурс] : монография / А. Г. Колмаков, С. М. Баринов, М. И. Алымов. – М. : Физматлит, 2012. – 208 с. – Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=457666> (дата обращения: 02.06.2020).
4. Рамбиди, Н. Г. Физические и химические основы нанотехнологий [Электронный ресурс] / Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин. – М. : Физматлит, 2009. – 455 с. – Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/207472> (дата обращения 21.01.2020).
5. Мазалова, В. Л. Нанокластеры: рентгеноспектральные исследования и компьютерное моделирование : монография / В. Л. Мазалова, А. Н. Кравцова, А. В. Солдатов. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 184 с. – ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/207837>.
6. Наноструктурные покрытия / Под ред. А. Ковалейро, Д. де Хоссона. – М. : Техносфера, 2011. – 752 с.
7. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 552 с.
8. Хохлявин, С. Нанотехнологические словари – движение к единству понимания / С. Хохлявин // Наноиндустрия. – 2010. – № 2. – С. 42–44.
9. Головин, Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю. И. Головин. – М. : Машиностроение, 2007. – 496 с.

10. Козлов, Г. В. Структура каркаса частиц нанонаполнителя в нанокompозитах полипропилен/карбонат кальция / Г. В. Козлов, А. К. Микитаев // Нанотехнологии. Наука и производство. – 2011. – № 6. – С. 25–31.
11. Дисперснонаполненные полимерные нанокompозиты / [Г. В. Козлов и др.]. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 125 с.
12. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения : учеб. пособие / [Б. М. Балоян и др.]. – М., 2007. – 125 с.
13. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы : учеб. пособие / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М.: Издат. центр «Академия», 2005. – 117 с.
14. Епифанов, Г. И. Физические основы конструирования и технологии РЭА и ЭВА : учеб. пособие для вузов / Г. И. Епифанов, Ю. А. Мома. – М. : Сов. радио, 1979. – 352 с.
15. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме / [Ю. З. Бубнов и др.]. – М. : Сов. радио, 1975. – 160 с.
16. Минайчев, В. Е. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники : учеб. пособие для ПТУ. В 10 кн. Кн. 6. Нанесение пленок в вакууме / В. Е. Минайчев. – М. : Высш. шк., 1989. – 110 с.
17. Микроэлектроника. Физические и технологические основы, надежность : учеб. пособие для вузов / [И. Е. Ефимов и др.]. – М. : Высш. школа, 1977. – 416 с.
18. Карпенко, Г. Д. Современные методы генерации осаждаемого вещества при нанесении тонкопленочных покрытий в вакууме / Г. Д. Карпенко, В. Л. Рубинштейн. – Минск : БелНИИНТИ, 1990 – 36 с.
19. Костржицкий, А. И. Многокомпонентные вакуумные покрытия / А. И. Костржицкий, К. В. Лебединский. – М. : Машиностроение, 1987 – 207 с.
20. Бутовский, К. Г. Напыленные покрытия, технология и оборудование / К. Г. Бутовский, В. Н. Лясников. – Саратов : Саратовский гос. техн. ун-т, 1999. – 117 с.

21. Кудинов, В. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В. В. Кудинов, Г. В. Бобров. – М. : Металлургия, 1992 – 431 с.
22. Трушин, О. С. Моделирование процессов эпитаксиального роста пленок в условиях ионно-плазменного напыления / О. С. Трушин, В. Ф. Бочкарев, В. В. Наумов // Микроэлектроника. – 2000. – Т. 29. – № 4. – С. 296-309.
23. Микроэмульсии: Структура и динамика : [пер. с англ.] / под ред. С. Фриберга и П. Ботореля. – М. : Мир, 1990. – 320 с.
24. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. М. : Физматлит, 2007. – 416 с.
25. Сырков, А. Г. Нанотехнология и нелинейность свойств наноматериалов : учеб. пособие / А. Г. Сырков. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – 188 с.
26. Алымов, М. И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / М. И. Алымов, В. А. Зеленский. – М. : МИФИ, 2005. – 52 с.
27. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы / [А. И. Акишин и др.]. – М. : Изд-во УНЦ ДО, 2004. – 418 с.
28. Капица, П. Л. Профессор и студент / П. Л. Капица // Русский орнитологический журнал. – 2-е доп. изд. – 2012. – № 764. – Т. 21. – С. 1295–1300.
29. ГОСТ Р 54622-2011/ISO/TS 27687:2008 Нанотехнологии. Термины и определения нанообъектов. Наночастица, нановолокно и нанопластина [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200098735> (дата обращения 03.01.2020).
30. Смирнов, В. И. Неразрушающие методы контроля параметров полупроводниковых материалов и структур : учеб. пособие / В. И. Смирнов. – Ульяновск : УлГТУ, 2012. – 17 с.
31. Фелдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер. – М. : Мир, 1989. – 342 с.
32. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар. – М. : Мир, 1989. – 564 с.

33. Нефедов, В. И. Физические методы исследования поверхности твердых тел / В. И. Нефедов, В. Т. Черепин. – М. : Наука, 1983. – 295 с.
34. Наноматериалы и нанотехнологии / [Ж. И. Алферов и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2003. – № 8. – С. 3–13.
35. Развитие в России работ в области нанотехнологий / [С. М. Алфимов и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2004. – № 8. – С. 2–8.
36. Гусев, А. Наноматериалы и нанотехнологии / А. Гусев // Газета «Наука Урала». – 2002. – № 24(822).
37. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатоса : [пер. с англ.]. – М. : Мир, 2002. – 292 с.
38. Ультрадисперсный порошок стабилизированного диоксида циркония, синтезированный динамическим методом / [А. Г. Белошапко и др.] // Физика горения и взрыва, 1993. – Т. 29. – № 6. – С. 111–116.
39. Благовещенский, Ю. В. Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии / Ю. В. Благовещенский, С. А. Панфилов // Электрометаллургия. – 1999. – № 3. – С. 33–41.
40. Виноградов, А. Ю. Усталость ультрамелкозернистых материалов, полученных равноканальным угловым прессованием / А. Ю. Виноградов, С. Хасимото // Металлы. – 2004. – № 1. – С. 51–62.
41. Валиев, Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М. : Логос, 2000. – 272 с.
42. Gleiter H. In: Deformation of Polycrystals. Proc. of 2nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science (Eds. N. Hansen, T. Leffers, H. Lithold). Roskilde, RISO Nat. Lab., 1981, p. 15–21.
43. Birringer R., Gleiter H., Klein H.-P., Marquard P. Phys. Lett. B, 1984, v. 102, p. 365–369; Z. Metallkunde, 1984, Bd. 75, S. 263–267.
44. Андриевский, Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 50–56.
45. Трушин, В. Н. Рентгеноский фазовый анализ поликристаллических материалов : учеб.-метод. пособие / В. Н. Трушин, П. В. Андреев,

М. А. Фаддеев. – Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2012. – 89 с.

46. Андреева, В. Д., Электронная микроскопия материалов : учеб. пособие / В. Д. Андреева, И. И. Горшков. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2016. – 139 с.

47. Золотарев, В. М. Современные методы исследования оптических материалов : учеб. пособие, курс лекций / В. М. Золотарев, Н. В. Никонов, А. И. Игнатьев. – СПб. : НИУ, ИТМО, 2013. – 166 с.

48. Ирха, В. А. Методы диагностики и анализа микро- и наноструктур : краткий курс лекций / В. А. Ирха ; Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова. – Новочеркасск : ЮРГПУ(НПИ), 2017. – 48 с.

49. Петров, Н. Н. Диагностика поверхности с помощью ионных пучков / Н. Н. Петров, И. А. Аброян. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1977. – 160 с.

50. Черепин, В. Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В. Т. Черепин, М. А. Васильев. – Киев : Наук. думка, 1982. – 400 с.

51. Карлсон, Т. А. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия / Т. А. Карлсон. – М. : Машиностроение, 1981. – 431 с.

52. Кальнер, В. Д. Практика микрозондовых методов исследования металлов и сплавов / В. Д. Кальнер, А. Г. Зильберман. – М. : Metallurgia, 1981. – 216 с.

53. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирменса, Дж. Вэнника и В. Декейсера. – М. : Мир, 1981. – 467 с.

54. Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. М. Одри Глоэра. – Л. : Машиностроение, 1980. – 378 с.

55. Дедков, В. С. Электронно-микроскопический дифракционный анализ ультрадисперсных материалов / В. С. Дедков, Ю. Ф. Иванов, В. В. Лопатин // Заводская лаборатория. – 1992. – № 12. – С. 38–40.

56. Физические методы анализа материалов : учеб. пособие / [Ю. К. Машков и др.]. – Омск : Изд-во СибАДИ, 2003. – 111 с.

57. Конников, С. Г. Электронно-зондовые исследования полупроводниковых материалов и приборов / С. Г. Конников, А. Ф. Сидоров. – М. : Энергия, 1978. – 148 с.

Учебное издание

Теплоухов Андрей Анатольевич

Семенюк Наталья Андреевна

Полонянкин Денис Андреевич

ОСНОВЫ СИНТЕЗА НАНОСИСТЕМ

Учебное пособие

Редактор *Т. А. Москвитина*

Компьютерная верстка *О. Г. Белименко*

Оформление схем *Д. А. Теплоухова*

Для дизайна обложки использованы материалы
из открытых интернет-источников

Сводный темплан 2020 г.

Подписано в печать 26.06.20. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная.

Отпечатано на дупликаторе. Усл. печ. л. 7,50. Уч.-изд. л. 7,50.

Тираж 40 экз. Заказ 294.

Издательство ОмГТУ. 644050, г. Омск, пр. Мира, 11; т. 23-02-12.

Типография ОмГТУ.