

Министерство сельского хозяйства  
Российской Федерации

Технологический институт-филиал ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ

И.Р. Салахутдинов  
С.Н. Петряков  
А.А. Хохлов  
А.Л. Хохлов

# НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

краткий курс лекций



Димитровград - 2019

**УДК 629**  
**ББК 39.3**  
**С - 16**

**Салахутдинов, И.Р.** Наноматериалы и нанотехнологии: краткий курс лекций / И.Р. Салахутдинов, С.Н. Петряков, А.А. Хохлов, А.Л. Хохлов, - Димитровград: Технологический институт – филиал УлГАУ, 2019.- 37 с.

Рецензенты: Глущенко Андрей Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Эксплуатация мобильных машин и технологического оборудования» ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ

Ротанов Евгений Геннадьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Естественнонаучные и технические дисциплины», ПКИУПТ (филиал) ФГБОУ ВО «МГУТУ ИМ. К.Г.РАЗУМОВСКОГО (ПКУ)»

Наноматериалы и нанотехнологии: краткий курс лекций предназначен для подготовки бакалавров очной и заочной форм обучения по направлению подготовки 23.03.03 «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов».

Утверждено  
на заседании кафедры «Эксплуатация транспортно-  
технологических машин и комплексов»  
Технологического института – филиала  
ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ,  
протокол № 1 от 4 сентября 2019г.

Рекомендовано  
к изданию методическим советом Технологического  
института – филиала  
ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ  
Протокол № 1 от 5 сентября 2019г.

© Салахутдинов И.Р., Петряков С.Н., Хохлов А.А., Хохлов А.Л., 2019  
© Технологический институт – филиал ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ, 2019

## «ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ»

**Модуль 1. Введение. История развития нанотехнологии. Приоритетные направления нанотехнологии. Основные научные термины и определения – 8 ч.**

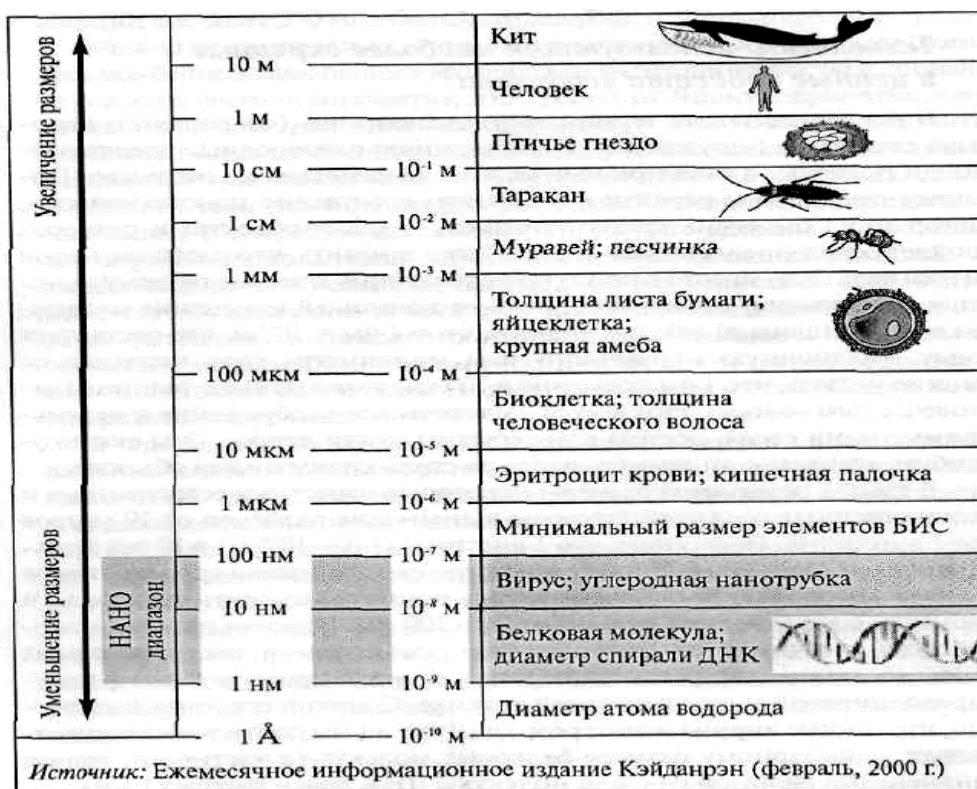
**Лекция № 1, 2.** Чему соответствует единица «нано». Что такое нанотехнология. Как возникла нанотехнология.

Приставка **нано-** (от греческого *NANNOΣ* - карлик, гном) вообще означает одну миллиардную ( $10^{-9}$ ) чего-либо. Нанотехнология имеет дело с разнообразными структурами вещества, характерный размер которых - порядка миллиардных долей метра.

При наноструктурировании материалы могут получать новые свойства и необычные характеристики. В основе такого поведения лежит тот факт, что с каждым свойством вещества связана **характеристическая, или критическая длина**.

Если размеры трехмерной наноструктуры имеют порядок нанометра только в одном измерении, такая структура называется **квантовым колодецем**. Его электронная структура сильно отличается от таковой у образцов, имеющих нанометровые размеры по двум измерениям и называющихся **нанопроволоками**. **Квантовые точки имеют нанометровые размеры по всем трем измерениям**. Зависимость электронных свойств от размера приводит к существенным изменениям оптических характеристик нанобразцов и их колебательных свойств.

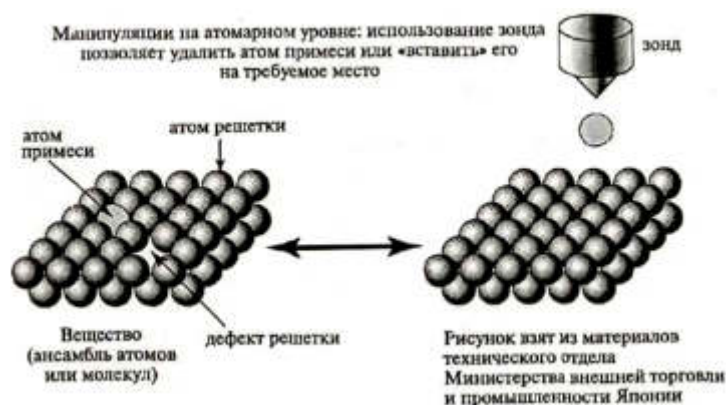
### Место наноразмерных объектов в окружающем нас мире



Таким образом, нанотехнология как бы объединяет все технические процессы, связанные непосредственно с атомами и молекулами. Именно поэтому она представляется весьма перспективной для получения новых конструкционных материалов, полупроводниковых приборов, устройств для записи информации и т. д., для применения в медицине биологии и многих других областях.

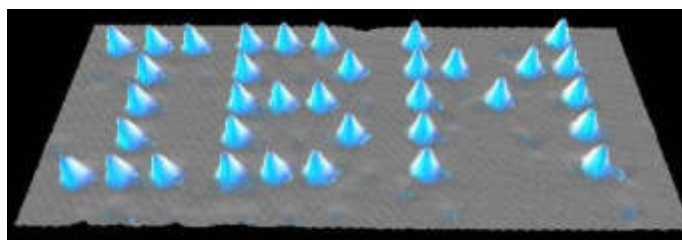
**Нанотехнологию** можно определить как набор технологий или методик, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами (т. е. методик регулирования структуры и состава вещества) в масштабах от 1 до 100 нм. Использование характерных особенностей веществ на расстояниях порядка нанометров создает дополнительные, совершенно новые возможности для создания технологических приемов, связанных с электроникой, материаловедением, химией, механикой и многими другими областями науки. Получение новых материалов и развитие новых методик обещает, без преувеличения, произвести настоящую научно-техническую революцию в информационных технологиях, производстве конструкционных материалов, изготовлении фармацевтических препаратов, конструировании сверхточных устройств и т. д.

Классическим примером достижений нанотехнологий стала разработка сканирующих туннельных микроскопов (СТМ). Первый такой микроскоп был создан в лаборатории фирмы IBM Бихи и Роллером для исследования особенностей и неоднородностей поверхности монокристаллов кремния.



Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа (СТМ)

Пример обработки вещества при помощи сканирующего туннельного микроскопа. На фотографии изображены самые маленькие буквы на свете (надпись из 35 атомов ксенона образует название фирмы IBM)



Возможности нанотехнологии при манипуляции на уровне атомов

## Примеры практического применения нанотехнологий



### Прогноз экономических и социальных последствий внедрения нанотехнологий

*Лекция № 3, 4. Развитие нанотехнологий. Приоритетные направления нанотехнологии. Разновидности наноматериалов: консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, фуллерены и тубулярные наноструктуры, катализаторы, нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры. Наночастицы (нанопорошки). Наука о малоразмерных объектах (nanoscience).*

Широкий интерес к нанообъектам, обусловлен по крайней мере, тремя обстоятельствами.

**Во-первых**, методы нанотехнологии позволяют получить принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превосходящими их современный уровень, что весьма важно для интенсивного развития многих областей техники, биотехнологии, медицины, охраны окружающей среды, обороны и т.д.

**Во-вторых**, нанотехнология оказалась весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, материаловедения, биологии, медицины, технологии, наук о Земле, компьютерной техники, экономики, социологии и др.

**В-третьих**, решение проблем нанотехнологии выявило много пробелов как в фундаментальных, так и в технологических знаниях, что опять-таки способствовало концентрации внимания научно-инженерного сообщества в этом направлении.

Во многих странах (США, Объединенная Европа, Япония, Россия, Китай, Казахстан приняты национальные программы, предусматривающие интенсивное развитие нанотехнологических исследований и разработок. Большое внимание уделяется и подготовке кадров.

#### **Можно ли создать сверхлегкие и сверхпрочные материалы?**

На самом деле основа для таких материалов уже создана. Ученые обнаружили, что в определенных условиях (например, длительный нагрев и т. д.) атомы углерода переходят в новое фазовое состояние - углеродные нанотрубки. Тонкие нити участков таких образований легко наблюдаются в электронном микроскопе. Углеродные нанотрубки не только намного легче и прочнее металлов, но и обладают полупроводниковыми характеристиками, которые сейчас интересуют исследователей всех стран.

**Можно ли сконструировать крошечные запоминающие устройства с огромным объемом памяти?**

Хорошо известно, что повышение быстродействия компьютеров обусловлено уменьшением размеров элементов электрических цепей, обеспечивающих прохождение и переработку поступающих сигналов. Однако размеры электронных сетей и линий нельзя уменьшать до бесконечности, поскольку уже при существующем уровне миниатюризации начинаются новые физические явления (квантово-механические эффекты). Ученые давно думают над тем, как использовать эти эффекты для создания новых устройств и приборов.

Далее перечислены лишь некоторые из приоритетных направлений нанотехнологии, разрабатывающих новые перспективные методы, материалы и устройства:

- **молекулярный дизайн материалов и веществ с заданными свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов;**
- **нанопроцессоры с низким уровнем энергопотребления и существенно более высокой производительностью;**
- **небольшие по размеру запоминающие устройства с огромным (мультитерабитным) объемом памяти;**
- **новые лекарственные препараты и методы их введения в организм (проблемы сверхмалых доз и их адресной доставки);**
- **новые методы мониторинга окружающей среды и организма человека с использованием наносенсоров.**

Среди наноматериалов можно выделить несколько основных разновидностей: **консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, фуллерены и тубулярные наноструктуры, катализаторы, нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры.**

**К консолидированным** наноматериалам относят компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

**Нанополупроводники, нанополимеры и нанобиоматериалы** могут быть как в изолированном, так и частично в консолидированном состоянии, образуя также гибридные (смешанные) материалы.

**Фуллерены и тубулярные** наноструктуры стали предметом многочисленных исследований, начиная с 1985 г., когда была идентифицирована новая аллотропная форма углерода - кластеры  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , названные фуллеренами (работы нобелевских лауреатов Н.Крото, Р.Керлу и Р.Смолли), и особенно с 1991 г., когда японский ученый С.Ишима обнаружил углеродные нанотрубки в продуктах электродугового испарения графита. Отметим, что объекты типа фуллеренов и нанотрубок наблюдались и ранее.

**Нанопористые** материалы характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм.

**Катализаторы** - нанообъектов. также один из примеров давно исследуемых и широко применяемых нанообъектов.

**Супрамолекулярные структуры** - это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) химических связей между молекулами и их ансамблями.

Особо следует сказать о некоторых терминологических особенностях. Большое распространение получили такие термины с приставкой «нано», как «нанотехнология», «нанoeлектроника», «нанохимия». В американской литературе понятие «нанотехнология» принято определять как умение целенаправленно создавать и использовать материалы, устройства и системы, структурные элементы которых имеют размер приблизительно 1 - 100 нм.

**Наука о малоразмерных объектах (nanoscience)** – это совокупность знаний о свойствах веществ и явлений в нанометровом масштабе.

**Наночастицы (нанопорошки)** – это малоразмерные твердые вещества, геометрический размер которых изменяется от десятых долей до 100 нм. Понятия «наночастицы» и «нанопорошки» во многом перекрываются, но, конечно, следует иметь в виду возможный изолированный характер первых и обязательно совокупный вид последних (порошок - это совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых частиц небольших размеров (от 0,001 до  $10^3$  мкм)). Считается, что наночастицы с уменьшением размера переходят в **кластеры**, содержащие от 10 до нескольких тысяч атомов (по разным данным, примерно до 2000 - 10 000). Полагают также, что для кластеров, в отличие от кристаллических частиц, характерна потеря трансляционной симметрии. К наночастицам сейчас относят и полупроводниковые квантовые точки, и полимерные дендримеры.

**В нашем курсе лекций основное внимание будет уделено консолидированным наноматериалам.** Именно для этих объектов к настоящему времени получена обширная и довольно систематизированная информация. Сведения о других разновидностях наноматериалов, включая наночастицы и нанопорошки, исчерпываются преимущественно данными о синтезе и химических и физических характеристиках (см., например, поэтому они будут изложены в ограниченном объеме (термины «нанопорошки» и «ультрадисперсные порошки» далее будут использоваться как синонимы).

**Лекция № 5, 6. Естественные границы развития существующей микроэлектроники. Квантовые ямы, проволоки и точки.**

В 1990 году началась реализация огромного международного проекта по определению последовательности укладки около 3 миллиардов нуклеотидных остатков в записи генетической информации (проект «Геном Человека»), ставшего ярким прорывом в биологии и медицине. Этот проект одновременно является исключительно важным для развития нанотехнологий, поскольку открывает новые огромные возможности в информационных технологиях, позволяя понять, а затем и использовать принципы обработки информации в живой природе (биоинформатика). Можно даже сказать, что до 1990 года информационная технология (ИТ) была всего лишь составной частью или «ветвью» электроники, а после 1990 года от нее отросла (как от ветви настоящего дерева) независимая отдельная веточка, которую можно назвать биоинформационной технологией.

**Краткая хронология основных достижений в рассматриваемой области**  
(по данным Института «Хитати Сокэн»)

Год	Существенные достижения в области нанотехнологий
1928	Предложена принципиальная схема устройства сканирующего оптического микроскопа ближнего поля
1932	Создание первого просвечивающего электронного микроскопа
1938	Создание первого сканирующего электронного микроскопа
1959	Ричард Ф. Фейнман (США) выдвинул идею создания веществ и объектов методом поштучной «атомарной» сборки
1972	Создано реальное устройство, работающее по принципу микроскопа ближнего поля
1975	Теоретически рассмотрена возможность существования так называемых квантовых линий и квантовых точек
1981	Создание сканирующего туннельного микроскопа (СТМ)
1985	Создание первого полевого транзистора с высокой подвижностью носителей (НЕМТ) Химики синтезировали первые

	фуллерены
1986	Эрик К. Дрекслер (США) выдвинул концепцию создания «молекулярных машин» Создание атомно-силового микроскопа (АСМ)
1991	В Японии началась реализация государственной программы по развитию техники манипулирования атомами и молекулами (проект «Атомная Технология»)
1998	Изготовлен элемент памяти электронного запоминающего устройства ( с объемом памяти 128 мегабит), работающий при комнатной температуре.
2000	США приступили к реализации программы исследований, названной Национальной Нанотехнологической Инициативой(ННИ)

Проект «Геном Человека» был завершен в 2000 году и позволил ученым прочитать генетическую информацию, связанную с человеческим организмом, что уже привело к созданию новых лекарств по новым принципам и на новой основе (геномика). Следующим естественным этапом стало развитие новых отраслей фармацевтической промышленности и создание новых производственных процессов и мощностей, а также расширение сферы всего бизнеса и деловой активности в этой обширной отрасли.



## Квантовые ямы, проволоки и точки

Свойства больших (объемных, макроскопических) образцов материалов в большинстве случаев описываются законами классической физики. Метрическая размерность таких объектов (систем) составляет 3D. При плавном уменьшении размеров образца от больших (макроскопических) значений, например, метра или сантиметра, до очень маленьких, свойства сначала остаются неизменными, затем начинают медленно меняться, а при размерах менее 100 нм могут измениться радикально.

### **Квантовая яма (КЯ) – quantum wells (QW)**

Если размеры образца в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими, то получившаяся структура называется **квантовой ямой**, а метрическая размерность такого объекта – 2D.

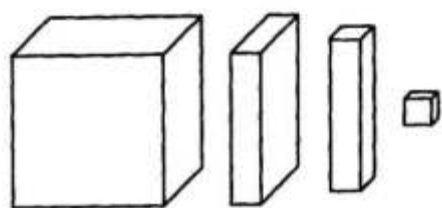
### **Квантовая проволока (КП) – quantum wires (QWr)**

Если образец мал в двух измерениях и имеет большие размеры в третьем, то такой объект называют **квантовой проволокой** с метрической размерностью 1D.

### **Квантовая точка (КТ) – quantum dots (QD)**

Предельный случай этого процесса уменьшения размеров, при котором размеры во всех трех измерениях лежат в нижней части нанометрового диапазона, называется **квантовой точкой** – 0D-мерный объект.

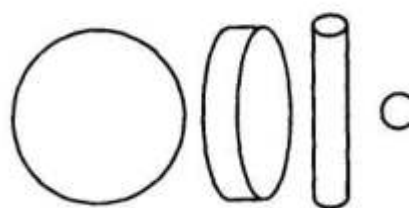
Эпитет «квантовый» в названиях этих трех типов наноструктур используют потому, что в области ультрамалых масштабов возникает изменение свойств квантовомеханической природы. Рис. 1. иллюстрирует этот процесс уменьшения размеров для прямоугольной геометрии. На рис. 2. показан тот же процесс для криволинейной геометрии. Другими словами, появляется влияние размерности на свойства образца в случаях, когда одно, два или все три измерения малы. Особенно интересным является воздействие таких изменений на электронные свойства.



Объем Яма Проволока

Точка

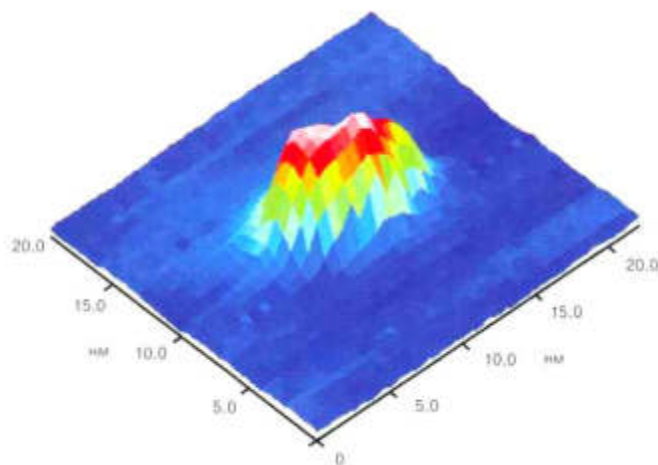
Рис. 1. Последовательность прямоугольных наноструктур



Объем Яма Проволока

Точка

Рис. 2. Последовательность круглых наноструктур




Трехмерное изображение одной КТ Ge на подложке Si, полученное с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ)

**Лекция № 7, 8.** Создание нанобъектов по принципам «сверху – вниз» и «снизу – вверх». Фантастические возможности нанотехнологии. Основные научные термины и определения (наноматериалы, нанотехнология, нанодиагностика, наносистемотехника). Фундаментальные проблемы индустрии наносистем.

В этом разделе кратко рассмотрим одну из основных концепций, играющую важнейшую роль для развития нанотехнологии вообще. Речь идет о двух принципиально разных подходах к обработке вещества и созданию планируемых изделий. Эти подходы принято условно называть технологиями «сверху - вниз» и «снизу - вверх».

Подход «сверху - вниз» основан на уменьшении размеров физических тел механической или иной обработкой, вплоть до получения объектов с ультрамикроскопическими, нанометровыми параметрами.

Идея технологии «снизу - вверх» заключается в том, что сборка создаваемой «конструкции» осуществляется непосредственно из элементов «низшего порядка» (атомов, молекул, структурных фрагментов биологических клеток и т. п.), располагаемых в требуемом порядке. Этот подход можно считать «обратным» по отношению к привычному методу миниатюризации «сверху - вниз», когда мы просто уменьшаем размеры деталей.

<p>Подход «сверху - вниз», т. е. обработка вещества с последовательным уменьшением размеров до требуемых (манометровых) размеров</p>	
	<p>Пример подхода: литография в полупроводниковой технике</p>
<p>Подход «снизу - вверх», т. е. получение нанометровых изделий или материалов методами сборки на атомарном уровне</p>	
	<p>Пример подхода: обработка и самосборка элементов поверхности при помощи сканирующего туннельного микроскопа.</p>

Два главных нанотехнологических принципа обработки материалов

В основе системы знаний об объекте исследований безусловно лежит анализ его вещественно-материального базиса, структурного упорядочения и устойчивости, пространственно-временной организации, а также количественное и качественное проявление традиционных и ранее неизвестных свойств в зависимости от условий синтеза и функционирования.

**Наиболее характерными проявлениями «наномира», даже по сравнению с традиционными объектами с микроскопическими характеристическими размерами, следует признать:**

- появление нетрадиционных видов симметрии и особых видов сопряжения границ раздела, конформаций с динамически перестраиваемой структурой;
- доминирование над процессами искусственного упорядочения явлений самоупорядочения и самоорганизации, отражающих проявление эффектов матричного копирования и особенностей синтеза в условиях, далеких от равновесных;
- высокая «полевая» (электрическая, магнитная) активность и «каталитическая» (химическая) избирательность поверхности ансамблей на основе наночастиц, включая интегрированные композиции неорганической и органической природы;
- особый характер протекания процессов передачи энергии, заряда и конформационных изменений, отличающихся низким энергопотреблением, высокой скоростью и носящих признаки кооперативного синергетического процесса.

***Можно предположить, что причинами появления вышеуказанных особенностей в условиях «наномира» являются:***

- изменение отношения вклада в различные процессы поверхности частицы по отношению к объему при переходе к наноразмерным системам;
- энергетическая, полевая и «вещественная» неравновесность поверхности, охватывающая значительные объемы наночастиц;
- усиление роли различных видов размерных эффектов из-за значительной площади границ раздела в условиях наноконпозиций;
- проявление в условиях больших коллективов энергетически активных наночастиц нетрадиционных механизмов упорядочения, переноса энергии и заряда;
- малые характеристические размеры частиц и особый характер их упорядочения, обеспечивающие энергетическую и пространственную доступность транспорта заряда, энергии и конформационных изменений.

***Наносистема*** – 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 квантово-размерных, синергетически-кооперативных, «гигантских» эффектов и других явлений и процессов, связанных с проявлением наномасштабных факторов.

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

***Нанодиагностика*** – совокупность специализированных методов исследований, направленных на изучение, структурных, морфолого-топологических, механических, электрофизических, оптических, биологических характеристик наноматериалов и

наносистем, анализ нанокolicеств вещества, измерение метрических параметров с наноточностью.

**Наносистемотехника** – совокупность методов моделирования, проектирования и конструирования изделий различного функционального назначения, в том числе наноматериалов, микро- и наносистем с широким использованием квантово-размерных, кооперативно-синергетических, гигантских эффектов и других явлений и процессов, проявляющихся в условиях материальных объектов с нанометрическими характеристическими размерами элементов.

## **Модуль 2. Нанотехнологии «сверху – вниз» - 4 ч.**

**Лекция № 9, 10.** *Формирование твердотельных нанокластеров. Твердотельные химические реакции.*

Можно выделить следующие основные способы получения нанокластеров и основанных на их основе наноструктур:

- 1) твердотельные химические реакции, в частности реакции термического разложения солей металлов и комплексов металлов;**
- 2) механохимический синтез;**
- 3) детонационный синтез и электровзрыв;**
- 4) наноструктурирование под действием давления со сдвигом;**
- 5) кристаллизация аморфных сплавов и выделение наночастиц;**
- 6) компактирование и консолидация кластеров с образованием наноструктур.**

Реакции термического разложения соединений металлов приводят к созданию активного атомного фона, на котором происходит нуклеация атомов и образование зародышей новой фазы в виде нанокластеров. При этом в принципе возможно зарождение зародышей нанокластеров вещества, включающих несколько единиц или десятков атомов новой фазы или достаточное накопление атомов одной или нескольких фаз, что затем сопровождается спонтанным, термодинамически выгодным распадом вещества на несколько наночастиц (спинодальный распад). Последний способ образования нанокластеров должен включать многостадийные, бифуркационные процессы, которые могут привести к образованию выделенных, наиболее устойчивых размеров нанокластеров с магическими числами атомов в нанокластерах. Для изучения процессов образования нанокластеров эффективен первый подход - нуклеация нанокластеров в процессе образования активной среды при химической реакции.

**Процесс образования наноструктуры проходит две основные стадии:**

- 1) сначала образуется наносистема из слабо взаимодействующих кластеров (эта стадия начинается с зарождения кластеров и заканчивается началом их спекания),
- 2) затем образуется наносистема из сильно взаимодействующих кластеров (эта стадия начинается со спекания кластеров).

Возникновение сильных межкластерных взаимодействий сопровождается появлением значительных межфазных напряжений. Эти напряжения генерируются образовавшейся за счет поверхностного натяжения промежуточной шейкой (областью соприкосновения кластеров) и могут создавать давления до  $1 \div 10$  ГПа.

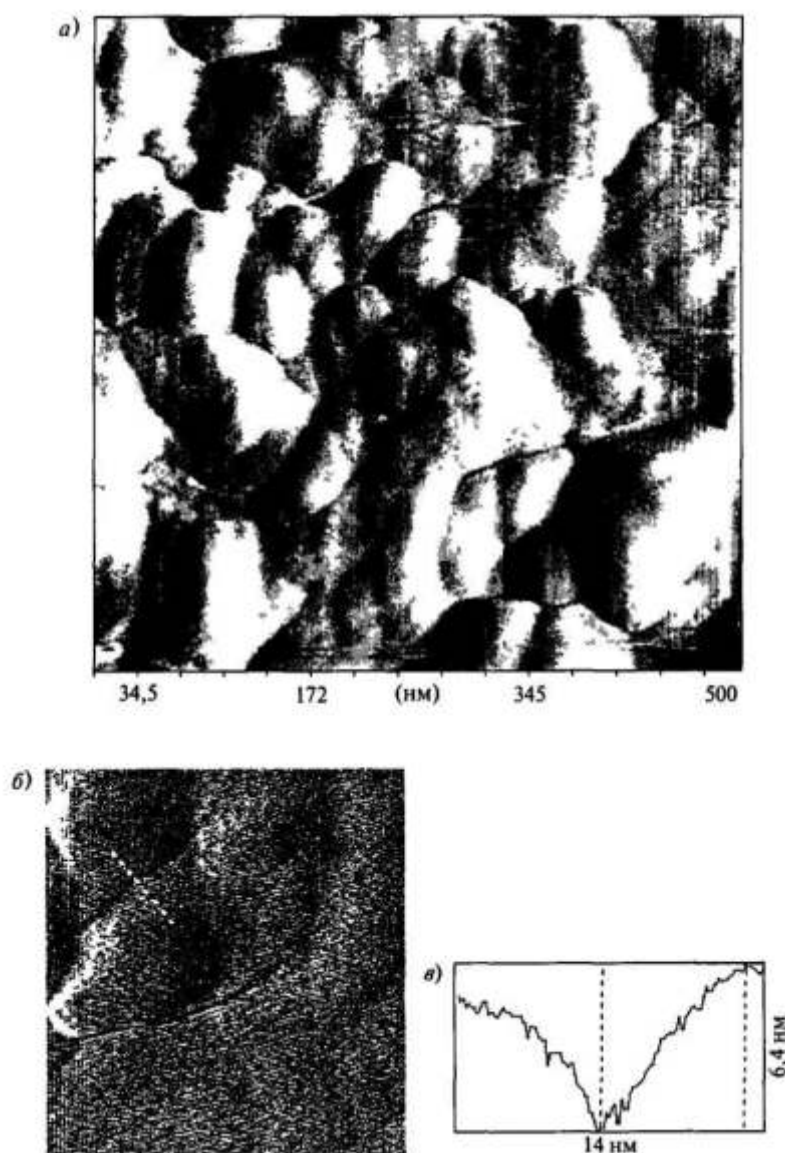
Избыточное давление развивается также за счет наличия дефектов и дислокаций на межфазных границах и для кластеров с размером 10 нм достигает величин  $\sim 1$  ГПа. Напряжение и давление, развиваемое в системе сильно взаимодействующих нанокластеров, являются важными факторами, обуславливающими формирование наноструктуры и ее свойства.

Термическое разложение оксалатов, цитратов и формиатов железа, кобальта, никеля, меди при температуре  $200 \div 260^\circ\text{C}$  в вакууме или инертной атмосфере приводит к получению кластеров металлов с размерами  $100 \div 300$  нм.

Нанокластеры карбидов и нитридов кремния можно синтезировать с помощью высокотемпературного пиролиза при 1300°C полисилазанов, поликарбосиланов и поликарбосилаксанов.

Нанокластеры боридов переходных металлов получают пиролизом борогидридов при более низких температурах 300 ÷ 400°C, иногда с помощью лазерного воздействия на  $Zr(BH_4)_4$ .

Более сложные и менее предсказуемые, в смысле размеров образуемых кластеров, превращения происходят во время химических реакций с участием твердотельных и газовых компонентов. Так, нанокластеры нитрида алюминия с размером 8 нм получают при пиролизе полиамидимида алюминия с участием аммиака при 600°C.



АСМ изображения нанокластерной системы, образованной из сильно взаимодействующих кластеров с разрешением 500 (а) и 150 нм (б) и рельеф поверхности (в) вдоль штриховой линии, изображенной в левой части рис. 3 5 (б) Длина линии – 14 нм, максимальная глубина рельефа - 6,4 нм

На снимке отчетливо видны взаимодействующие, спекающиеся кластеры, размер которых изменяется от 20 до 50 нм.

***Лекция № 11, 12. Механохимические превращения. Ударно-волновой синтез. Наноструктурирование под действием давления со сдвигом. Наноструктурирование путем кристаллизации аморфных структур. Компактирование (консолидация) нанокластеров***

### **Механохимические превращения**

Механохимия очень эффективный способ получения и формирования нанокластеров и наносистем, осуществляемый обычно с помощью шаровых или планетарных мельниц. Наблюдаемые механохимические реакции приводят к возникновению новых соединений, появление которых совершенно невозможно в реакциях, стимулированных, например, температурным фактором. Механическое воздействие в области контактов вещества с инициаторами, например металлическими шарами, приводит к возникновению напряжений на поверхности контактов. Последующая релаксация, которая ведет к снятию этих напряжений и уменьшению свободной энергии, может сопровождаться выделением тепла, образованием новой поверхности, зарождением дефектов и, наконец, прохождением химических реакций. Направление релаксации энергии зависит от структуры исходного вещества, условий механохимической обработки (мощности установки, соотношения между давлением и сдвигом), размеров и формы кластера. Увеличение мощности обработки и времени воздействия приводит к переходу от пути релаксации в виде теплового канала к пластической деформации, а затем к химической реакции.

### **Ударно-волновой синтез**

Действие ударной волны создает условия для синтеза продуктов и для их диспергирования. Однако в отличие от медленного механохимического синтеза происходящие процессы очень быстры и могут рассматриваться в адиабатическом режиме, что приводит к эффективному использованию энергии. С помощью ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении во взрыве до нескольких десятков ГПа получают нанокластеры алмаза со средним размером 4 нм. Размер нанокристаллического алмаза зависит не только от давления, развиваемого в ударной волне, но и от времени прохождения ударной волны. Получаемые с помощью графито-металлической смеси наноалмазы могут образовывать микронные кристаллиты, содержащие более мелкие нанокластеры алмаза. Так, при длительности ударной волны  $10 \div 20$  мкс и давлении  $20 \div 40$  ГПа получались как одиночные алмазные нанокластеры 50 нм, так и агломераты размером 5 мкм и более, состоящие из алмазных кластеров  $1 \div 4$  нм и  $10 \div 60$  нм.

### **Наноструктурирование под действием давления со сдвигом**

Для достижения больших пластических деформаций используются обычно сдвиг (кручение) под действием гидростатического давления, равноканальное угловое прессование, прокатка и ковка материала. Подобные деформации ведут к наноструктурированию вещества. В отличие от ударного воздействия мельниц при механохимической обработке или взрывной волны здесь происходит сравнительно медленное накопление напряжений, вызывающих дробление вещества и генерацию большого количества дефектов (точечных дефектов, дислокаций и т.д.). Релаксация напряжений также происходит медленнее, кроме того, в этом методе применяются приемы для сохранения напряжений и дефектов с помощью введения различных композиционных добавок, которые или изначально обладали отличной твердостью или удельным объемом, или изменяют его под действием давления со сдвигом в результате, например, полимеризации.

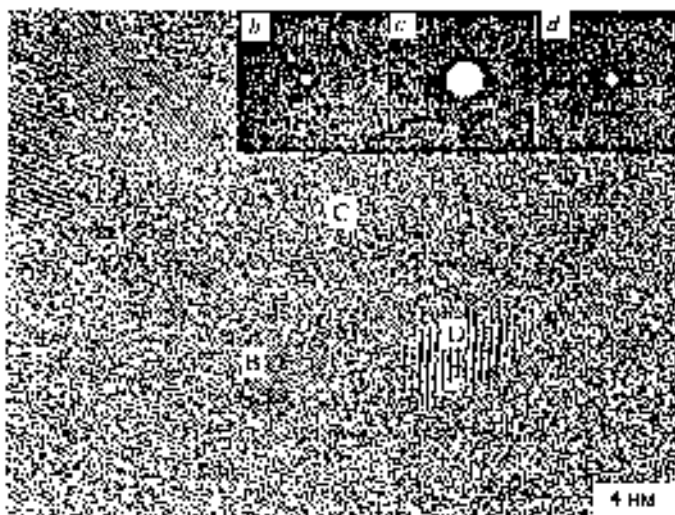
### Наноструктурирование путем кристаллизации аморфных структур

Нанокластеры и нанокристаллическая структура могут быть получены путем кристаллизации аморфных сплавов или нестехиометрических метастабильных материалов с высоким содержанием дефектов. Здесь мы опять возвращаемся к проблеме образования нанокластеров либо путем флуктуационного зарождения зародышей нанокристаллов с последующим их ростом, либо к спинодальному распаду термодинамически нестабильной системы на кластеры фазы, позволяющей понизить свободную энергию. Если для образования нанокластеров с помощью реакции термического разложения соединений характерен, согласно эксперименту, первый путь, то для образования нанокристаллов из аморфного вещества, вероятно, реализуются оба пути. Для получения нанокристаллической структуры аморфные сплавы подвергаются температурному отжигу. Для создания нанокристаллической структуры по первому пути, согласно всем существующим теориям нуклеации, отжиг должен проходить так, чтобы возникло наибольшее число центров кристаллизации и скорость увеличения размеров нанокластеров должна быть низкой. Этого можно достичь предварительной прокаткой перед отжигом аморфного сплава Fe–Cu–Nb–Si–B, что позволяет получить размер кристаллитов до  $4 \div 5$  нм. Уменьшение размера нанокристаллитов вследствие предварительной деформационной обработки обусловлено образованием в аморфной матрице дополнительных центров кристаллизации.

В то же время быстрая кристаллизация ведет к формированию крупных кристаллитов, например, на аморфной ленте  $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ .

Представляет большой практический интерес кристаллизация аморфных сплавов Al–Cr–Ce–M (M = Fe, Co, Ni, Cu), которая приводит к образованию нанокластеров икосаэдрической структуры с размерами  $5 \div 12$  нм.

На рисунке показана структура быстро затвердевающего сплава  $\text{Al}_{94,5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1,5}$ , включающая нанокристаллиты икосаэдрической структуры.



**Микрофотография сплава  $\text{Al}_{94,5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1,5}$ :**

аморфная матрица C включает кластеры B, D и т.д. со средним размером  $5 \div 10$  нм;  
*b, c, d* – дифрактограммы с участков 1 нм, отмеченные окружностями в областях B, C и D соответственно

### Компактирование (консолидация) нанокластеров

Компактирование (консолидация) газофазных, коллоидных, молекулярных и твердотельных кластеров с помощью прессования и последующего высокотемпературного спекания приводит к образованию наноструктур. Это открывает широкий выход для создания новых наноматериалов и нанотехнологий.

**В этом подходе создания нанокластеров и наноматериалов можно выделить следующие направления:**

- 1) синтез нанофазных керамических и композиционных изделий с регулирующими размерами нанокластеров и их характеристик;
- 2) синтез наноструктурных твердых сплавов для создания высококачественных режущих инструментов, обладающих повышенной износостойкостью и ударной вязкостью;
- 3) синтез уникальных магнитомягких и магнитотвердых наноматериалов для запоминающих устройств, информационной техники и т. д.;
- 4) создание технологий крупнотоннажных коммерческих производств нанопорошков и наноструктурных компактных материалов.

### **Модуль 3. Основы нанотехнологии консолидированных материалов – 8 ч.**

**Лекция № 13, 14. Порошковые технологии. Конденсационный метод (метод Глейтера). Высокоэнергетическое измельчение. Механохимический синтез. Плазмохимический синтез. Синтез в условиях ультразвукового воздействия. Электрический взрыв проволочек. Методы консолидации. Электроразрядное спекание. Интенсивная пластическая деформация (кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование).**

#### **Порошковые технологии.**

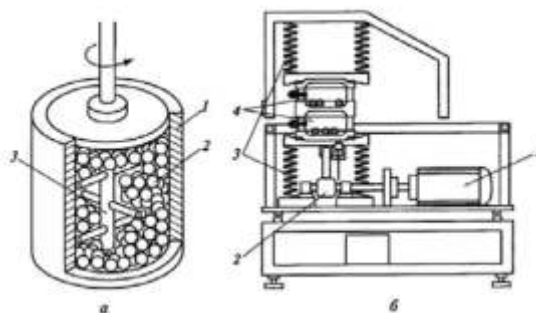
Общеизвестны ресурсо- и энергосберегающие, а также высокоэкологичные особенности порошковых технологий, что делает их весьма распространенными в современном производстве. Под **порошком** понимают совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел (или их агрегатов) небольших размеров – от нескольких нанометров до тысячи микрон. Применительно к изготовлению наноматериалов в качестве исходного сырья используют ультрадисперсные порошки, т.е. частицы размером не более 100 нм, а также более крупные порошки, полученные в условиях интенсивного измельчения и состоящие из мелких кристаллитов размером, подобным указанным выше.

Последующие операции порошковой технологии – **прессование, спекание, горячее прессование** и т. п. – призваны обеспечить получение образца (изделия) заданных форм и размеров с соответствующей структурой и свойствами. Совокупность этих операций часто называют **консолидацией**.

**Конденсационный метод.** Этот метод известен давно и в теоретическом плане изучен в наибольшей степени. Различают **гомогенное и гетерогенное зарождение зародышей (кластеров)**. В первом случае зародыш возникает **флуктуационно**. В общем случае работа  $A$ , затрачиваемая на образование зародыша, представляет собой алгебраическую сумму работы, необходимой для образования поверхности  $A_s$ , и работы по образованию объема  $A_v$ . Соотношение этих двух величин  $A_s$  и  $A_v$  имеет весьма существенное значение для процесса зарождения.

**Высокоэнергетическое измельчение. Механохимический синтез.** Измельчение – это типичный пример технологий типа «сверху – вниз». Измельчение в мельницах, дезинтеграторах, атриторах и других диспергирующих установках происходит за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий. На рисунке показаны схема атритора, в котором за счет вращения измельчаемой шихты и шаров совмещаются ударное и истирающее воздействия, и схема вибрационной мельницы, конструкция которой обеспечивает высокую скорость движения шаров и частоту ударов.

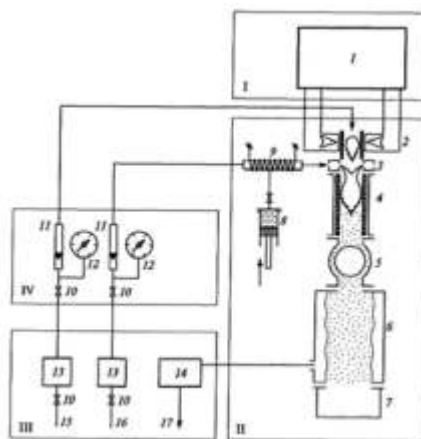




**Схема установок для измельчения:**

*a* – атритор (*1* – корпус, *2* – шары, *3* – вращающаяся крыльчатка); *б* – вибрационная мельница (*1* – двигатель, *2* – вибратор, *3* – пружины, *4* – барабаны с шарами и измельчаемой шихтой)

**Плазмохимический синтез.** Синтез в низкотемпературной плазме осуществляют при высоких температурах (до 6000 – 8000 K), что обеспечивает высокий уровень пересыщения, большие скорости реакций и конденсационных процессов. Используются как дуговые плазмотроны, так и высоко- и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы плазмы. Дуговые аппараты более производительны и доступны, однако СВЧ-установки обеспечивают получение более тонких и более чистых порошков.



**Схема СВЧ-установки плазмохимического синтеза:**

I – силовое оборудование (*1* – микроволновый генератор); II – основное технологическое оборудование  
(*2* – плазмотрон, *3* – устройство ввода реагентов, *4* – реактор, *5* – теплообменник, *6* – фильтр, *7* – сборник порошка, *8* – дозатор реагентов, *9* – испаритель); III, IV — соответственно вспомогательное технологическое оборудование и блок управления (*10* – вентили, *11* – ротаметры, *12* – манометры, *13* – система очистки газов, *14* – скруббер, *15* – ввод плазмообразующего газа, *16* – ввод газа-носителя, *17* – вывод газов)

**Синтез в условиях ультразвукового воздействия.** Этот метод известен как сонохимический синтез, в основе которого лежит эффект кавитации микроскопических пузырьков. При кавитации, как известно, в малом объеме развиваются аномально высокое давление (до 50 – 100 МН/м<sup>2</sup>) и высокая температура (до 3000 K и выше), а также достигаются огромные скорости нагрева и охлаждения (до 10<sup>10</sup> K/с). В условиях кавитации пузырек становится как бы нанореактором. С использованием экстремальных условий внутри кавитационных пузырьков получено много нанокристаллических (аморфных) металлов, сплавов и тугоплавких соединений (например, наночастицы Fe, Ni и Co и их сплавов из карбонилы, коллоиды золота и меди, наноксид Zr и др.).

**Электрический взрыв проволок.** Уже давно было замечено, что при пропускании через относительно тонкие проволочки импульсов тока плотностью 10<sup>4</sup> – 10<sup>6</sup> А/мм<sup>2</sup>

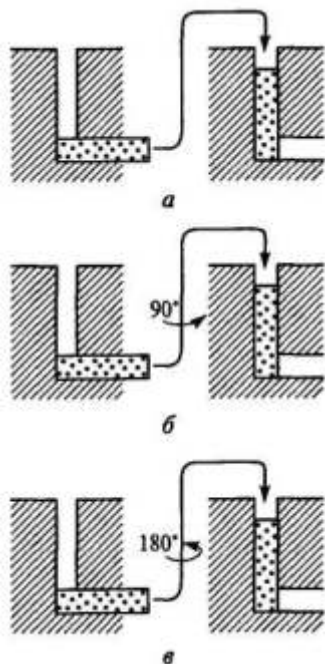
происходит взрывное испарение металла с конденсацией его паров в виде частиц различной дисперсности. В зависимости от окружающей среды может происходить образование металлических частиц (инертные среды) или оксидных (нитридных) порошков (окислительные или азотные среды).

#### **Методы консолидации.**

Практически все известные в порошковой технологии методы: прессование и спекание, различные варианты горячего прессования, горячее экструдирование и т.д. – применимы и к ультрадисперсным порошкам. В специальных установках, несмотря на использование довольно высоких давлений прессования (до 2 – 5 ГПа) даже в вакуумных условиях и при небольшой высоте образцов (до 1 мм), удается получить образцы пористостью не менее 10 – 15 %. Для ультрадисперсных порошков характерна низкая уплотняемость при прессовании в силу значительного влияния трения между частицами. В технологии прессования нанопорошков при комнатных температурах эффективно применение ультразвуковых колебаний, которые уменьшают упругое последствие после снятия нагрузки при прессовании и несколько повышают относительную плотность спрессованных изделий, расширяя возможности их изготовления в виде втулок и других форм.

#### **Интенсивная пластическая деформация.**

Формирование наноструктуры массивных металлических образцов может быть осуществлено методом интенсивной пластической деформации. За счет больших деформаций, достигаемых кручением при квазигидростатическом высоком давлении, **равноканальным угловым прессованием** и использованием других способов, образуется фрагментированная и разориентированная структура.



#### **Варианты равноканального**

#### **углового прессования:**

*a* – неизменная ориентация заготовки;

*б* – поворот заготовки на 90°;

*в* – поворот заготовки на 180°

Схемы интенсивной пластической деформации могут быть использованы также для прессования металлических порошков. Металлические многослойные нанокompозиты типа Cu – Nb и Cu – Ag изготавливаются многоступенчатой обработкой давлением (холодное волочение с экструзией, горячая прокатка или экструзия с последующими операциями холодной прокатки и др.). Толщина волокон или слоев в нанокompозитах Cu – Nb может составлять 10 – 100 нм.

**Лекция № 15, 16.** Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния. Технология наноструктурированных пленок и покрытий: термическое испарение, ионное осаждение, осаждение из газовой фазы, импульсное электроосаждение, газотермическое напыление, термическое разложение.

**Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния.**

Методы получения аморфных материалов весьма разнообразны и хорошо разработаны в разных вариантах: конденсация из газовой фазы, закалка из жидкого состояния, ионная имплантация, высокоэнергетическое измельчение и др. Если аморфные материалы подвергать контролируемому рекристаллизационному отжигу, управляя процессами зарождения и роста кристаллитов, то можно получить наноматериалы с кристаллитами небольшого размера (около 10 – 20 нм и менее) и практически беспористые.

Следует также иметь в виду, что в зависимости от условий закалки из жидкого состояния можно выделить три типа наноструктур:

1) *полная кристаллизация непосредственно в процессе закалки из расплава и образование одно- или многофазной как обычной поликристаллической структуры, так и наноструктуры;*

2) *кристаллизация в процессе закалки из расплава протекает не полностью и образуется аморфно-кристаллическая структура;*

3) *закалка из расплава приводит к образованию аморфного состояния, которое трансформируется в наноструктуру только при последующей термической обработке.*

**Технология пленок и покрытий.**

Эти методы весьма универсальны в отношении состава наноматериалов, которые могут быть изготовлены практически в беспористом состоянии в широком диапазоне размеров зерен, начиная от 1 – 2 нм и более. Единственное ограничение – это толщина пленок и покрытий – от нескольких долей микрона до сотен микрон. Используются как физические методы осаждения (*Physical Vapor Deposition (PVD)*), так и химические методы (*Chemical Vapor Deposition (CVD)*), а также электроосаждение и некоторые другие приемы. Разделение методов осаждения на физические и химические условно, поскольку, например, многие физические приемы включают химические реакции, а химические методы стимулируются физическими воздействиями.

В таблице приведены основные методы получения наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов).

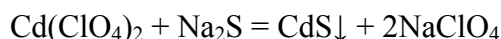
**Основные методы получения наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений**

Метод	Вариант метода	Соединение
<i>Физические методы</i>		
Термическое испарение	Активированное реактивное испарение	Нитриды и карбиды
	Электронно-лучевой нагрев	Бориды и карбиды
	Лазерная обработка	Нитриды и карбиды
Ионное осаждение	Ионно-дуговое распыление	Нитриды и карбиды
	Магнетронное распыление	Нитриды, карбиды, бориды
	Ионно-лучевая обработка; имплантация	Нитриды и бориды
<i>Химические методы</i>		
Осаждение из газовой фазы	Плазмосопроводяемые и плазмоактивируемые CVD-процессы	Нитриды, карбиды, бориды
	Электронный циклотронный резонанс	То же
Термическое разложение	Газообразные и конденсированные прекурсоры	Нитриды и бориды

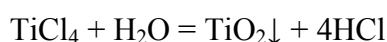
**Лекция № 17, 18.** Основы нанотехнологии полупроводниковых материалов. Молекулярно-лучевая эпитаксия. Механизмы роста нанопленок по Фольмеру-Веберу, Франку-Ван дер Мерве, Крастанову-Странскому. Методы CVD и PCVD. Технология получения полупроводниковых квантовых точек.

### Основы нанотехнологии полупроводниковых материалов

Для этого класса материалов характерно как получение наночастиц (типа CdS, CdSe, InP и др.), так и гетероструктур (сверхрешеток) на основе соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (типа AlGaAs–GaAs, InAs–GaAs и др.), а также пористого кремния. Полупроводниковые наночастицы синтезируются коллоидными методами, гидролизной обработкой, газофазными методами (включая лазерное испарение) и др. Например, наночастицы сульфида кадмия осаждаются из растворов сульфида натрия и хлората кадмия:



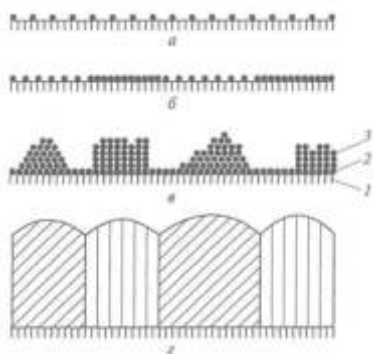
При этом рост частиц CdS регулируется за счет контролируемого прерывания реакции. Нанооксид титана образуется при гидролизе тетрахлорида титана:



Получение наночастиц высокой чистоты с гарантированными размерами и узким распределением по размерам (т. е. практически монодисперсных) требует строгого соблюдения условий реакции и предотвращения поверхностных загрязнений.

**Различают три механизма роста.** Механизм по **Фольмеру–Веберу** предполагает зарождение изолированных трехмерных островков, их рост и коалесценцию с образованием сплошной пленки. По механизму **Франка–Ван дер Мерве** рост пленки начинается с образования двухмерных зародышей и происходит за счет последовательного наращивания моноатомных слоев.

Согласно механизму **Крастанова–Странского** предполагается на начальной стадии двухмерное образование зародыша, а затем возникновение трехмерных островков



### Схема структурно-морфологических превращений пленок при механизме роста по Крастанову–Странскому:

а, б - образование слоев; в - образование островков; г - поликристаллическая пленка  
(1 - подложка; 2 - монослойное покрытие; 3 - островки)

Кроме молекулярно-лучевой эпитаксии для формирования гетероструктур с квантовыми точками может быть использован метод CVD, а также ионная имплантация. Последняя успешно продемонстрирована на примере систем на основе Si – Ge и других полупроводников. В основе формирования таких структур лежит **самоорганизация радиационных дефектов**, образующихся при ионной имплантации. Так, внедрение ионов Ge<sup>+</sup> в кремниевую подложку, приводит к образованию шероховатостей, а последующий отжиг сопровождается образованием упорядоченных германиевых кластеров, что

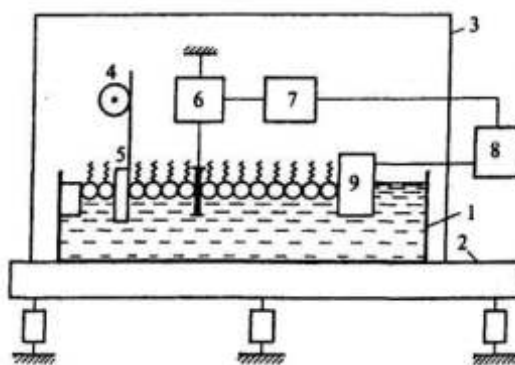
фиксируется с помощью атомно-силового микроскопа и сканирующего электронного микроскопа и др.

(**Метод CVD** (химическое парофазное осаждение веществ) состоит в том, что исходное вещество испаряется в отдельной камере, а затем переносится через газовую фазу и осаждается в нужной пропорции на выбранную подложку.

**Метод молекулярного наслаивания** состоит в организации поверхностных химических реакций с пространственным и временным разделением. С помощью замещения, например, гидроксильных групп на поверхности окиси алюминия или окиси кремния и на различные анионы, затем на катионы можно создавать нанопленки любой толщины от монослоя атомов до десятка слоев на поверхности.

Нанопленки получают путем **осаждения и выпаривания** коллоидных растворов. Здесь необходимо иметь в виду, что создание высокоорганизованной пленки вступает в противоречие с ее прочностью. Пленки, полученные по принципу свободного падения кластеров типа падения апельсинов на подложку получаются организованными, но непрочными, а попытки связать кластеры лигандами и сделать пленку достаточно прочной приводят к потере ее организации.

Эффективным методом получения нанопленок служит **технология Ленгмюра–Блоджетт**. Этот метод был предложен более чем пятьдесят лет назад лауреатом Нобелевской премии (1932) Ленгмюром еще в 1920 г. и развит его коллегой Блоджетт в 1935 г. На поверхности воды формируется монослой ПАВ, в который могут входить ионы металлов и их комплексы. В пленку можно включить также и нанокластеры. Затем с помощью ванн Ленгмюра–Блоджетт пленки с поверхности жидкой фазы переносят на твердую поверхность. В результате получают организованные нанопленки с регулируемым числом молекулярных слоев. Процесс получения пленок показан на рисунке. На поверхность воды впрыскивается раствор амфифильного соединения (ПАВ). Количество вещества подбирается так, чтобы площадь его монослоя не превысила площадь рабочей поверхности ванны Ленгмюра. Затем с помощью плавучего барьера задается поверхностное давление, для того чтобы перевести монослой в жидкокристаллическое состояние, которое необходимо для его переноса на твердую подложку. Это давление регистрируется специальными весами. Далее с помощью микрометрической подачи подложка опускается или поднимается сквозь монослой со скоростью от см/мин до см/сек.



**Схема устройства для нанесения на твердую подложку пленок Ленгмюра–Блоджетт:**

1 - ванна; 2 - станина на амортизаторах; 3 - прозрачный защитный кожух; 4 - механизм подъема и опускания подложек (S); 6 - весы для измерения поверхностного давления; 7 - схема управления мотором; 8 - мотор, управляющий подвижным барьером (9)

Перед нанесением каждого следующего монослоя барьер автоматически сдвигается влево так, чтобы сохранить давление на пленку. Процесс осаждения монослоев на подложку зависит от температуры и pH раствора, поверхностного давления и скорости подачи подложки.

Лекция № 19, 20. Основы технологии полимерных, пористых, трубчатых и биологических наноматериалов. Гибридные и супрамолекулярные материалы. Нанопористые материалы (молекулярные сита). Трубчатые наноматериалы. Полимерные наноматериалы. Наноматериалы, полученные методом самосборки.

### Основы нанотехнологии получения полимерных, пористых, трубчатых и биологических наноматериалов

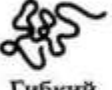


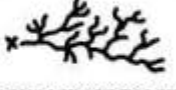





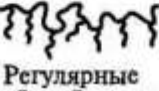


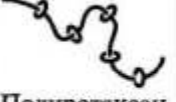

Существует множество вариантов синтеза наноматериалов типа полимер-неорганических и полимер-органических композитов, нанобиоматериалов, катализаторов, супрамолекулярных, нанопористых и трубчатых структур. Рассмотрим кратко некоторые способы их получения.

#### Гибридные и супрамолекулярные материалы.

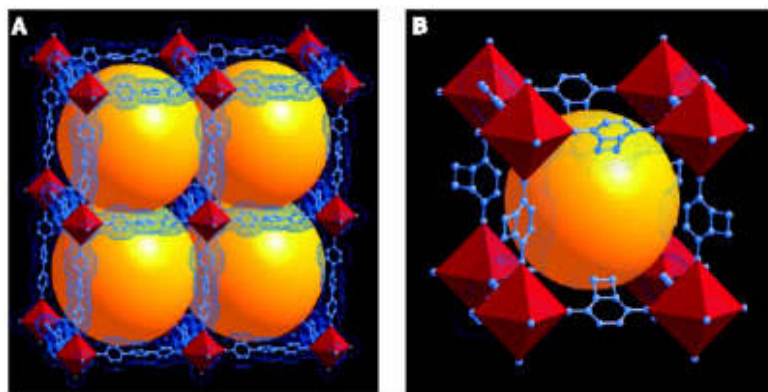
Безусловный интерес представляют нанокompозиты, получаемые на стадии полимеризации, когда в полимеризующихся матрицах генерируются одновременно металлические или оксидные наночастицы, образующиеся при разложении металлоорганических соединений, вводимых в полимерные прекурсоры (например, нанокompозиты на основе метилметакрилата и металлических наночастиц).

В таблице приведены сложные архитектуры нанокompозитов на основе дендритных полимеров (дендримеров).

Основные типы макромолекулярной архитектуры

Линейный	Разветвленный	Сшитый	Дендример
 Гибкий клубок	 Статистические короткие разветвления	 Редкосшитый	 Сверхразветвленный (неидеальный дендрон)
 Жесткий стержень	 Статистические длинные разветвления	 Густосшитый	 Идеальный дендрон
 Линейный цикл	 Регулярные гребнеобразные разветвления	 Взаимопроникающие сетки	 Дендример
 Полиротаксан	 Регулярные звездчатые разветвления		

**Супрамолекулярный синтез** предполагает сборку молекулярных компонентов, направляемую межмолекулярными нековалентными силами. Супрамолекулярная самосборка представляет спонтанное соединение нескольких компонентов (рецепторов и субстратов), в результате чего на основе так называемого «молекулярного распознавания» происходит самопроизвольное образование новых структур (например, изолированных олигомерных сверхмолекул или крупных полимерных агрегатов).



### Супрамолекулярные структуры:

octahedral zinc (red) complexes with organic bis-carboxylates (blue). The yellow spheres indicate the free volume of the pores. The complex containing terphenyl linkers (A) has the lowest density (0.21 g/cm<sup>3</sup>) and largest free volume (91.1%) of any crystalline material. The complex utilizing 1,2-dihydrocyclobutabenzene-3,6-dicarboxylic acid (B) has optimally sized pores for methane storage

### Нанопористые материалы (молекулярные сита).

Это цеолитные и цеолитоподобные, а также углеродные и полимерные наноструктуры с пространственно-регулярной системой каналов и полостей, которые предназначены как для диффузионного разделения газовых смесей, так и для размещения и стабилизации наночастиц функционального назначения (подложки для катализа, эмиттеры, датчики и др.). Технологические приемы получения нанопористых материалов весьма разнообразны:

- гидротермальный синтез,
- золь-гель-процессы,
- электрохимические методы,
- обработка хлором карбидных материалов и др.

Разработанный в США нанопористый материал MCM-41 (см. рисунок) с каналами размером от 2 до 10 нм получается из раствора (содержащего силикаты натрия и алюминия с поверхностно-активными добавками), обработанного в автоклаве (при температуре 150 °С в течение 48 ч) с последующей промывкой, сушкой и обработкой при температуре 540 °С в азотной и воздушной атмосфере.

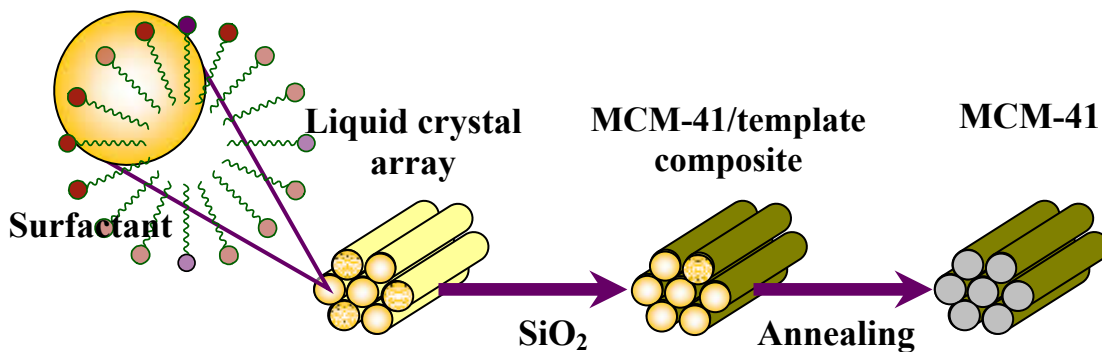
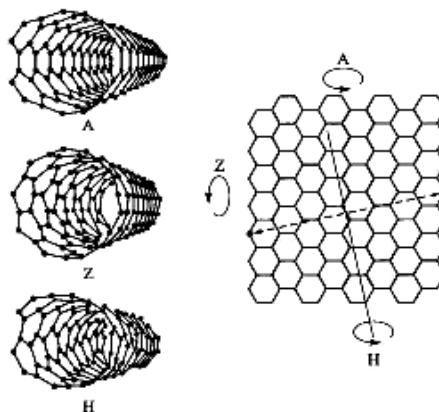


Схема получения нанопористого материала MCM-41 (США)

### Трубчатые материалы.

При изучении осадков, образующихся при испарении графита в условиях дугового разряда, было обнаружено, что полосы атомных сеток графита (графенов) могут свертываться в бесшовные трубки. Внутренний диаметр трубок колеблется от долей нанометра до нескольких нанометров, а их длина - в интервале 5 – 50 мкм.



Схемы свертывания однослойной нанотрубки типа гофр (А) зиг-заг (Z) и хиральной трубки (Н)

**Полимерные материалы.** С помощью нанопечатной литографии (рис. 10.8) удастся изготавливать *полимерные шаблоны (темплаты)* с отверстиями диаметром 10 нм и глубиной 60 нм.

Отверстия образуют квадратную решетку с шагом 40 нм и предназначены для размещения нанообъектов типа углеродных нанотрубок, катализаторов и т.д. Такие шаблоны создаются путем деформации специальными штампами с последующим реактивным ионным вытравливанием полимерных остатков из отверстий.

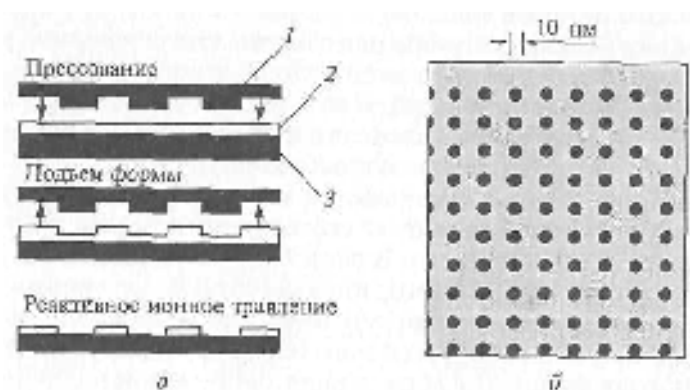


Схема процесса нанопечатной литографии:

*a* - 1 - штамп, 2 - полимерная основа, 3 - подложка, *б* - изображение полиметилметакрилатового шаблона с решеткой отверстий, полученное на сканирующем электронном микроскопе

**Материалы, полученные методом «самосборки».** Важную роль в изготовлении микрочипов для медицинской диагностики играет управляемая сборка ДНК-структур. Различные типы ДНК закрепляются на твердых подложках (кремний, стекло, полимеры). Такие ДНК-матрицы могут включать от  $10^2$  до  $10^5$  сайтов, в каждом из которых содержится от  $10^6$  до  $10^9$  аминокислот. Контакт матрицы ДНК с раствором исследуемого образца, содержащим неизвестные последовательности ДНК, позволяет



путем комплементарности проводить диагностику. Отмечается также, что гибридизация ДНК приводит к возникновению электрических полей, которые в свою очередь полезны для самосборки и образования трехмерных структур ДНК.

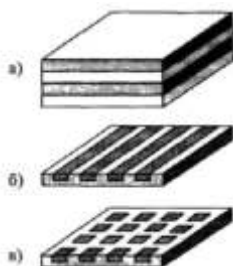
**Примером интеграции двух методов сборки «сверху – вниз» и «снизу – вверх» может быть прием сборки, осуществляемый в условиях механической деформации.**

#### **Модуль 4. Основные методы создания наноструктур – 3 ч.**

**Лекция № 21, 22.** Основные методы создания наноструктур: электролитография и нанопринтинг, локальная эпитаксия и эпитаксия поверхностно напряженных структур, самоформирование и синтез в матрицах (темплатный синтез), зондовые методы литографии.

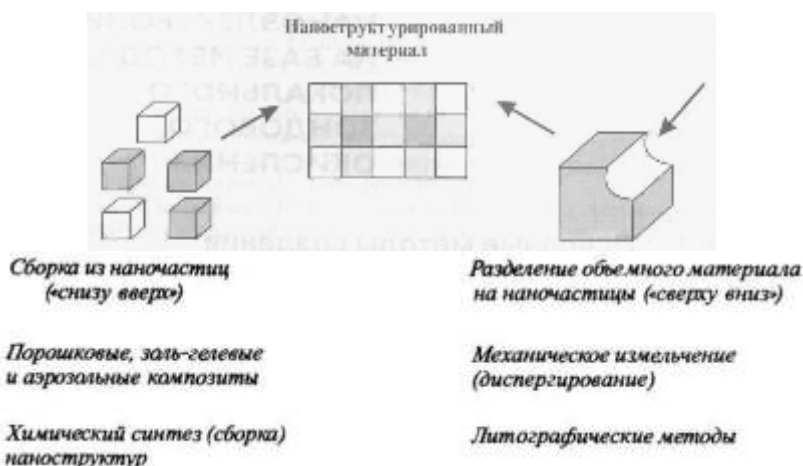
#### **Основные методы создания наноструктур.**

Последние два десятилетия ознаменовались значительным интересом исследователей к созданию и исследованию свойств наноструктур. Наноструктуры представляют практический и научный интерес как для понимания фундаментальных электронных, магнитных, оптических, тепловых и механических свойств материалов, имеющих нанометровые размеры, так и с точки зрения создания новых приборов. Квантово-механические эффекты в наноструктурах, такие, как квантование проводимости, перенормировка запрещенной зоны, кулоновская блокада и др., проявляющиеся в квантовых слоях, проводах и точках, обеспечивают существенное повышение функциональных характеристик электронных и оптических приборов, а также сенсоров.



**Основные типы наноструктур,** состоящих из  
(а) квантовых слоев,  
(б) квантовых проводов,  
(в) квантовых точек.

Говорить о практической пользе нанотехнологии безотносительно направлений в этой области – занятие неэффективное. Одни специалисты разрабатывают механические устройства в нанометровом масштабе, другие разрабатывают ИС с нанометровыми топологическими размерами, третьи работают над химическими самосборками как средством для строительства функциональных устройств. Однако все эти направления имеют общую цель – создание наноприборов. Здесь определились два принципа: «сверху вниз» и «снизу вверх».



Схематическое представление двух стратегических линий в области создания наноструктур

**К настоящему времени наиболее широко применяют четыре метода создания наноструктур:**

- 1) электронолитографию и наноимпринтинг;
- 2) локальную эпитаксию и эпитаксию поверхностно напряженных структур;
- 3) самоформирование и синтез в матрицах (темплатный синтез);
- 4) зондовые методы литографии.

### **Зондовые методы нанолитографии**

Среди наиболее доступных методов создания наноструктур можно выделить зондовые методы нанолитографии. С момента создания сканирующего туннельного, а затем и атомно-силового микроскопов (АСМ) сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) из аналитических приборов превратились в инструменты локального модифицирования и структурирования материалов на нанометровом уровне. Методы локального зондового воздействия можно классифицировать в зависимости от вида физического и химического воздействия, определяемого средой, которая разделяет зонд и подложку.

СЗМ можно использовать как источник электронов для экспонирования электронорезистов. При этом применяют различные режимы эмиссии электронов: **режим постоянного туннельного тока, бесконтактный режим атомного силового микроскопа с использованием электропроводящего зонда** и т.д. При использовании в качестве резиста ПММА удастся формировать изображения с суб-100 нм разрешением. Толщина пленки резиста, требуемая для проведения экспонирования, обычно составляет 35-100 нм. Экспонирование проводят в режиме сканирования зондом, на который подают отрицательное смещение в несколько десятков вольт. Проявление экспонированной области осуществляют в стандартных растворах, при этом достигается разрешение порядка 50 нм.

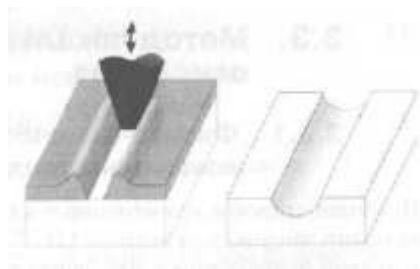
К новым методам зондовой нанолитографии можно отнести так называемый метод «погруженного пера». Этот метод основан на переносе молекул с зонда на подложку посредством диффузии частиц через мениск воды, соединяющий зонд и подложку. На рисунке представлена упрощенная схема проведения процесса.



Схема проведения зондовой нанолитографии с помощью «погруженного пера»

Молекулы с требуемыми химическими свойствами наносятся на острие зонда посредством окунания в соответствующий разбавленный раствор реагента с последующим испарением растворителя (испарение часто осуществляют в потоке дифторэтана). Данный метод позволяет формировать линии шириной до 12 нм на расстоянии 5 нм одна от другой. Среди материалов, которые наносили по описанной методике, следует выделить проводящие полимеры, золото, дендримеры, ДНК, органические красители, антитела и алканотиолы. Алканотиолы были использованы в виде монослоя в качестве маски для травления золота и последующего наноструктурирования поверхности кремния.

Существуют и другие методы формирования нанометровых рисунков с помощью зонда АСМ. Например, возможно механическое модифицирование поверхности, которое проводят в режиме постоянного и импульсного (ударного) давления на поверхность. Второй способ является предпочтительным, так как меньше подвержен влиянию шероховатости подложки. Принципиальная схема механической зондовой литографии представлена на рисунке.



Принципиальная схема механической зондовой литографии

Металлы можно локально осаждать в зазоре между зондом и подложкой в атмосфере металлоорганических соединений, молекулы которых способны диссоциировать под действием электрического тока. Локальное электрохимическое растворение и осаждение можно осуществлять в электрохимических зондовых микроскопах с суб-100 нм разрешением.

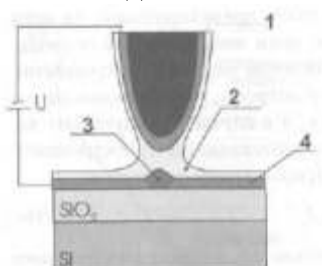
**Лекция № 23, 24. Метод локального зондового окисления. Физико-химические основы метода локального зондового окисления. Особенности создания электропроводящих зондов.**

**Метод локального зондового окисления**

**Физико-химические основы метода локального зондового окисления**

Наиболее широкое применение в зондовой литографии получил метод локального зондового окисления. В связи с тем что данный метод интенсивно используется в настоящее время как для локальной модификации свойств различных твердых материалов, так и для изготовления активных элементов нанoeлектроники.

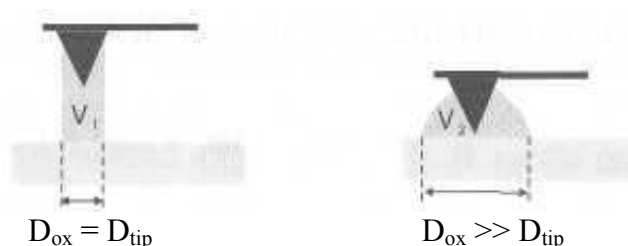
Суть метода связана с протеканием электрохимической реакции под проводящим зондом на способной окисляться поверхности при приложении к ней положительного смещения относительно зонда.



Принципиальная схема электрохимической ячейки:

- 1 – проводящее покрытие,
- 2 – слой адсорбата,
- 3 – анодный слой,
- 4 – окисляемая пленка

В настоящее время зондовое окисление является хорошо изученным процессом. Обычно его проводят в атмосферных условиях без погружения в жидкость. Во влажной атмосфере на поверхности зонда и подложки имеется несколько монослоев адсорбированной влаги, которые образуют соединяющий мениск. Такого рода двухэлектродную электрохимическую систему принято называть **наноячейкой**. Под действием электрического поля, создаваемого между зондом и проводящей поверхностью, на подложке образуются нанометровые окисленные участки. В качестве окислителя наиболее часто выступает атмосферная влага, адсорбированная на поверхности.

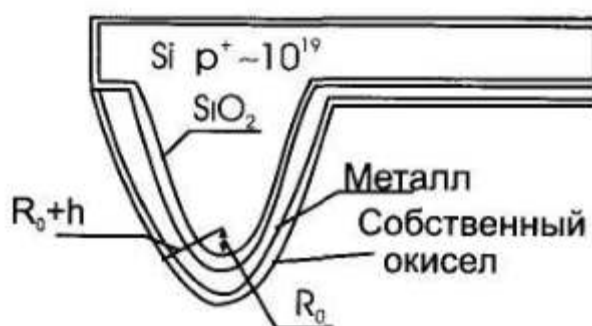


Схематическое изображение иглы зонда относительно поверхности

### Особенности создания электропроводящих зондов

Практически процесс зондового окисления осуществляется на основе режима АСМ с использованием электропроводящего зонда (кантилевера). Часто данный режим именуют как сканирующую электропроводящую микроскопию (СЭПМ). При этом кантилевер является одним из ключевых элементов метода, от характеристик которого в значительной степени зависят результаты измерений.

В настоящее время ведутся интенсивные работы по созданию конструктивно-технологических вариантов проводящих кантилеверов, способных удовлетворить все возрастающие требования исследователей. Основой для создания проводящих кантилеверов являются кремниевые или нитридные кантилеверы. В качестве покрытий кантилеверов для электропроводящей микроскопии используют в основном благородные металлы и их соединения (Pt, Au и др.), обладающие химической инертностью и, следовательно, обеспечивающие создание покрытий с неокисляемой поверхностью.



Схематическое изображение иглы кантилевера с металлическим проводящим покрытием.

Исходя из детального анализа исследовательских задач, связанных с применением проводящих кантилеверов в различных методах СЗМ, были сформулированы следующие основные требования к конструктивным и физическим параметрам проводящих кантилеверов:

- высокая проводимость покрытия кантилеверов;
- повышенная твердость, износостойкость покрытия;
- высокая электромиграционная стойкость;
- сплошность покрытия при его толщине от единиц нм;
- отсутствие естественного окисла на поверхности проводящего покрытия и на границе раздела: покрытие – кремний;
- высокая адгезионная способность материала покрытия к Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;
- химическая инертность покрытия;
- малый уровень встроенных механических напряжений в двухслойной структуре: тонкопленочное покрытие – кремниевая балка;
- малый радиус кривизны острия иглы кантилевера.

Как известно, повышенной твердостью обладают карбиды, нитриды, оксиды и силициды тугоплавких металлов. Известно также, что электромиграционная стойкость металлов пропорциональна их температурам плавления, следовательно, тугоплавкие материалы потенциально обладают повышенной электромиграционной стойкостью. Указанные материалы являются высокопроводящими, обладают значительной твердостью, высокими температурами плавления. Однако не все они характеризуются высокой химической стойкостью. С учетом имеющихся в литературе сведений о способах получения данных материалов и принимая во внимание простоту технологии создания материалов, в качестве потенциальных материалов для создания на их основе проводящих покрытий

кантилеверов, были выбраны  $W_2C$  и  $TiO_{2-x}$  как одни из материалов в наибольшей степени удовлетворяющие сформулированным выше требованиям.

Как было отмечено выше, одним из важных требований при создании универсальных проводящих кантилеверов является необходимость обеспечения сплошности ультратонкого проводящего покрытия (от 2 нм). В технологии микроэлектроники для нанесения тонких пленок металлов существует ряд методов, которые хорошо зарекомендовали себя в производстве. К таким методам относятся, в частности, метод магнетронного распыления и метод термического испарения и конденсации в вакууме. Как правило, сверхтонкие пленки толщиной 10 нм и менее, полученные традиционными способами, являются дисперсными, т.е. несплошными

Одним из перспективных методов формирования сверхтонких пленок является метод импульсной конденсации электроэрозионной плазмы.

Указанный метод характеризуется рядом достоинств в сравнении с традиционными. К ним относятся:

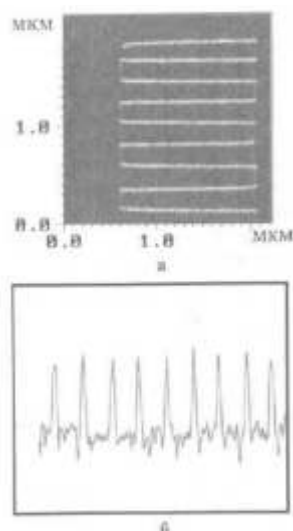
- сплошность сверхтонких пленок, начиная от 2 нм и выше;
- высокая чистота материала пленок;
- хорошая адгезия пленок при конденсации на неподогреваемые подложки вследствие эффективного удаления сорбированных молекул при конденсации первых слоев молекул из потока частиц с энергией до 30 эВ;
- высокая воспроизводимость толщины пленок осаждения.

***Лекция № 25, 26.** Кинетика процесса локального зондового окисления полупроводников и сверхтонких металлических пленок. Метод формирования диэлектрической пленки, модулированной по толщине. Использование метода локального зондового окисления для создания наноструктур и элементов наноэлектроники.*

### **Кинетика процесса локального зондового окисления полупроводников и сверхтонких металлических пленок**

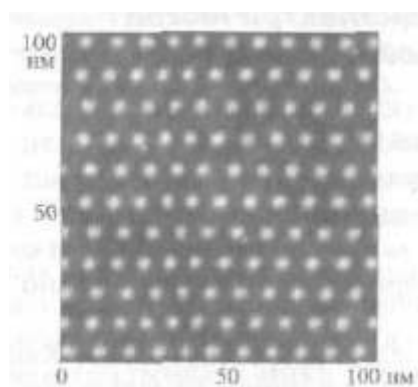
Рассмотрим результаты исследования особенностей процесса локального зондового окисления ковалентных полупроводников на примере арсенида галлия.

Для изучения условий и режимов формирования оксида на поверхности GaAs были выбраны подложки собственного типа проводимости с ориентацией 111. Характерной особенностью собственного GaAs являются его полуизолирующие свойства, поэтому для генерации носителей заряда на поверхности использовали полупроводниковый лазер с длиной волны 630 нм. Известно, что на поверхности GaAs всегда присутствует естественный окисел. С целью минимизации его толщины была произведена химическая очистка поверхности пластин в 10%-м водном растворе аммиака в течение 1 мин. Зондовое окисление проводили на воздухе с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P-47. В качестве зондов для осуществления локального зондового окисления использовали кремниевые кантилеверы с проводящими покрытиями на основе  $TiO_{2-x}$  и  $W_2C$ . Образец GaAs устанавливали на пьезокерамический сканер микроскопа и осуществляли прижим заземляющим контактом. Затем подводили образец к кантилеверу и осуществляли сканирование выбранного участка поверхности в полуконтактном режиме АСМ. На рисунке показано АСМ-изображение участка поверхности подложки GaAs после осуществления на нем процесса локального зондового окисления.



**АСМ изображение поверхности GaAs подложки после ее локального зондового окисления:**

а)  $U = -8В$ ,  $t = 16$  мс; б) профиль сечения поверхности поперек оксидных полосок



АСМ-изображение поверхности сверхтонкой пленки титана после ее локального зондового окисления

Как следует из рисунка локальные оксидные области имеют линейный размер величиной  $\sim 3$  нм.

Для повышения разрешающей способности метода локального зондового окисления было предложено использовать импульсы напряжения, подаваемого на кантилевер, с противоположной полярностью. На рисунке показано изображение оксидных островков, сформированных зондовым окислением в импульсном режиме с постоянной и переменной полярностью сигнала.



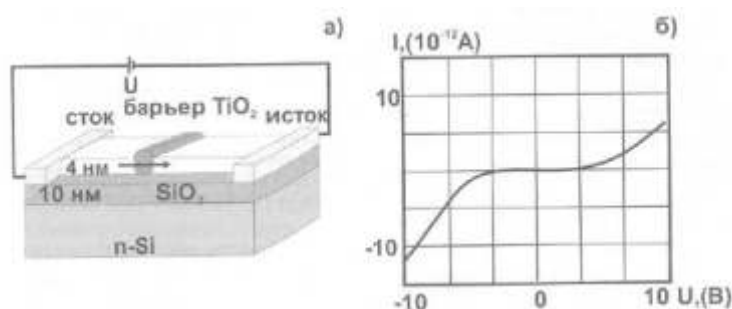
Оксидные островки, сформированные зондовым окислением кремния в режиме постоянной (слева) и переменной (справа) полярности импульсов тока.

### Метод формирования диэлектрической пленки, модулированной по толщине.

В основу данного метода были положены следующие соображения. Процесс зондового окисления позволяет создать локальную диэлектрическую маску одинаковой толщины по всей ее площади. При этом для ее формирования иглой кантилевера сканируют участок поверхности и в каждой точке растра, попадающей в область, соответствующую топологии будущей маски. При этом на иглу кантилевера подают одни и те же импульсы напряжения (фиксированные величина напряжения и длительность импульса напряжения).

### Примеры использования локального зондового окисления для создания наноструктур и элементов нанoeлектроники.

Были продемонстрированы возможности метода локального зондового окисления при изготовлении ряда активных элементов нанoeлектроники. В частности, первый квантовый прибор - диод на основе структуры металл/диэлектрик/металл с толщиной изолятора 18 нм был сконструирован и изготовлен в 1994 году. Ниже приведены структура МОМ-диода и его вольт-амперная характеристика.



Структура диода на основе металл-окисел-металл (а) и его ВАХ, измеренная при 77 К (б).

Следующим шагом было создание одноэлектронного транзистора на основе Nb/NbO структур. Здесь уже были созданы три электрода: исток, сток и затвор. Первоначально при помощи оптической литографии на поверхности SiO<sub>2</sub> был сформирован рисунок в тонкой, 3 нм, Nb-пленке. Далее при помощи техники локального зондового окисления производили окисление металлической пленки, тем самым, формируя туннельно-прозрачные барьеры толщиной 10 - 20 нм. После формирования одноэлектронного транзистора структуру помещали в условия с низкой температурой ~ 100 К и осуществляли измерение ВАХ транзистора. Был обнаружен эффект кулоновской блокады с переключением 30 ~ 40 мВ.

## Модуль 5. Применение наноматериалов – 4 ч.

*Лекция № 27, 28. Введение. Применение конструкционных, инструментальных и триботехнических наноматериалов. Применение пористых наноматериалов и наноматериалов со специальными физико-химическими свойствами.*

Рассмотрим основные реальные и потенциальные области применения наноматериалов в **машиностроении, химической промышленности, электротехнике, энергетике, электронике, информационных и компьютерных технологиях, биологии и медицине, в области охраны окружающей среды**, а также в некоторых других областях.

Различные отрасли промышленности и сферы человеческой деятельности являются потребителями наноматериалов. Например, такой потребитель, как автомобилестроение выдвигает перед нанотехнологией следующие задачи: совершенствование фильтров для очистки отходящих газов; разработка эффективных методов хранения и использования водорода, а также создание высокоэффективных систем преобразования энергии; совершенствование электронного и компьютерного оборудования; создание

безызносных пар трения, синтез высокопрочных полимерных композитов и др. Все это должно обеспечить создание высокоэкономичных и экологически чистых транспортных средств с высокой комфортабельностью и безопасностью. Американские специалисты считают, что достижения нанотехнологии коренным образом преобразуют вооруженные силы, включая технику, вооружение, системы связи и управления, а также солдатскую одежду и медицинское обслуживание

### **Конструкционные, инструментальные и триботехнические материалы**

Конструкционные машиностроительные наноматериалы общего назначения пока еще не получили широкого распространения. Применительно к порошковым консолидированным наноматериалам это связано как с ограниченностью размеров и формы порошковых изделий, так и, главным образом, с трудностью сохранения наноструктуры при их спекании. Низкая текучесть и прессуемость, легкая окисляемость и загрязняемость, агломерируемость - все это тоже создает трудности при применении порошковых наноматериалов. Такие недостатки многих порошковых и других наноматериалов, как низкие пластические характеристики и остаточная пористость до сих пор не преодолены.

Тем не менее, можно отметить ряд положительных моментов. Например, высокопрочные ( $\sigma_b = 1,4$  ГПа) алюминиевые сплавы ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ), которые были получены из распыленных аморфных порошков путем горячего ( $T \approx 400^\circ C$ ) прессования при давлении 1,2 ГПа. В структуре этих сплавов наблюдались кристаллические наночастицы размером 30 – 100 нм, а относительное удлинение составляло около 1 %. Циркониевые сплавы с добавками Al, Ni, Ag, Cu, полученные контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, также продемонстрировали высокие механические свойства при испытании на растяжение и на сжатие с удовлетворительными пластическими характеристиками.

Для аэрокосмических технологий разработаны новые пленочные антифрикционные композиционные наноматериалы на основе TiN/MoS<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>, WC/аморфный углерод/WS. Эти объекты, получаемые магнетронным распылением или лазерным испарением, характеризуются, с одной стороны, значительной твердостью (около 10 – 20 ГПа), что обеспечивает высокую износостойкость, а с другой стороны, низким коэффициентом трения (менее 0,1), что обусловлено наличием в структуре так называемых твердых смазок (халькогенидов переходных металлов VI группы Периодической системы). Размер фазовых включений составляет менее 5 – 10 нм. Эти материалы могут стабильно использоваться при трении в различных средах (в вакууме, влажном воздухе, азоте и т.д.) в широком интервале температуры.

Добавки частиц и волокон в полимерные матрицы – хорошо известный прием повышения физико-механических свойств полимеров, а также их огнестойкости. Замена многих металлических материалов на полимеры, армированные наночастицами, приводит в автомобилестроении к уменьшению массы автомобиля, снижению потребления бензина и вредных выбросов. Добавки сажи к резинотехническим и другим пластмассовым изделиям уже давно широко применяются. Однако эта технология по экологическим требованиям далека от совершенства, и в настоящее время проводятся исследования с использованием других добавок (наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и т.д.).

Интенсивно изучаются физико-механические свойства нанокompозитов, содержащих добавки нанокристаллов алмаза и углеродных нанотрубок. Полученные данные свидетельствуют о возможности повышения прочности и особенно износостойкости. В табл. 14.1 приведены сравнительные данные по свойствам политетрафторэтилена с добавками технического углерода и нанокристаллического алмаза. Преимущества алмаза очевидны; упрочнение за счет добавок углеродных нанотрубок может быть еще более значительным.



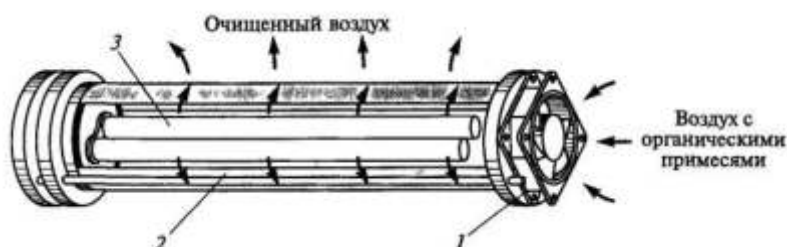
### Характеристики политетрафторэтилена с добавками технического углерода и нанокристаллического алмаза

Добавка	Модуль упругости при сжатии, МПа	Коэффициент трения	Относительная износостойкость
Отсутствует	4,2	0,21	1
Технический углерод (20 %)	11,5	0,32	25
Нанокристаллический алмаз (5 %)	4,5	0,21	70

### Пористые материалы и материалы со специальными физико-химическими свойствами

Катализаторы, краски, пористые среды, включая фильтры, химические источники энергии и сенсоры – это одни из наиболее характерных приложений наноматериалов в химической и других отраслях промышленности. Пористые наноструктуры используются для диффузионного разделения газовых смесей (например, изотопов и других сложных газов, отличающихся молекулярной массой). Размер пор («окон») в обычных цеолитах изменяется в интервале 0,4 – 1,5 нм и зависит от числа атомов кислорода в циклических структурах, образующих цеолит.

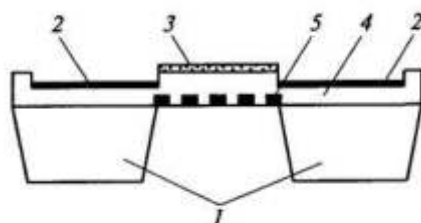
Фотокаталитические свойства нанокристаллического  $TiO_2$  нашли применение в приборах для очистки воздуха от органических загрязнений бытового и промышленного происхождения в различных помещениях: квартирах, цехах, детских садах, больницах, офисах и т.д. Принцип работы приборов основан на фотокаталитическом окислении органических примесей на поверхности нанокристаллического  $TiO_2$  под воздействием ультрафиолетового излучения.



#### Схема фотокаталитического очистителя воздуха:

1 - вентилятор, 2 - фотокаталитический элемент с покрытием из нанокристаллического  $TiO_2$ ; 3 - ультрафиолетовая лампа

Ниже показана схема аналитического устройства с подогреваемым сенсорным слоем; отмечена возможность селективного определения  $CO$ ,  $CH_4$  и  $C_2H_5OH$ , а также  $CO$ ,  $CH_4$  и  $H_2$  при изменении влажности.



#### Схема сенсорного устройства на основе пленки $SnO_2$ толщиной 0,8 мкм:

1 - кремниевые подложки,  
2 - электроды,  
3 - сенсорная пленка,  
4 - изолятор,  
5 - нагреватель

В ряде стран (например, в Италии) уже имеется положительный опыт применения нанокристаллических сенсоров для контроля состава атмосферы в районе бензоколонок, однако проблемы снижения стоимости и длительности стабильной работы все еще не решены. Тем не менее, многие положительные качества наносенсоров, такие как высокая чувствительность, селективность, быстрота отклика, возможность изменения их физико-химических и физико-механических свойств, определяют перспективы их широкого применения.

***Лекция № 29, 30. Наноматериалы со специальными физическими свойствами: магнитные наноматериалы, проводящие наноматериалы и изоляторы, наноструктурированные полупроводниковые материалы (эмиттеры, транзисторы, выключатели). Наноматериалы для ядерной энергетики. Наноматериалы для медицины и биологии. Микро- и наноэлектромеханические системы: создание сверхмалых копий известных макрообъектов; разработка принципиально новых образцов, не имеющих традиционных аналогов.***

### **Наноматериалы со специальными физическими свойствами**

Это весьма многочисленная группа материалов, предназначенных для изготовления магнитомягких и магнитотвердых изделий; проводников, полупроводников и диэлектриков; различных компонентов лазерной, приборной, измерительной, вычислительной и атомной техники.

#### ***Магнитные наноматериалы.***

В последние годы благодаря изучению свойств наноматериалов, полученных контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, японскими учеными был открыт ***новый класс магнитомягких материалов с высоким уровнем статических и динамических магнитных свойств*** по сравнению с аналогичными по назначению кристаллическими и аморфными сплавами. Это сплавы на основе Fe – Si – В с небольшими добавками Nb, Cu, Zr и некоторых других переходных металлов (например, ***Finemet***; в Германии сплавы этого типа называются «***Vimronperm***»).

#### ***Проводящие наноматериалы и изоляторы.***

Сочетание высокой электропроводности и прочности необходимо при создании материалов для крупных магнитных систем с большой напряженностью магнитного поля. Перспективными в этом плане считаются проводочные нанокомпозиты типа Cu–Nb, технология изготовления которых заключается в совместном холодном волочении медных и ниобиевых прутков. В конечной структуре композита Cu–Nb (18 мас. %) средний поперечный размер ниобиевых волокон составляет около 100 нм; прочность на растяжение достигает 1,25 МПа, а электропроводность составляет около 70 % от электропроводности чистой меди. По достигнутым параметрам разработанные нанокомпозиционные провода были признаны одними из лучших в мире; они изготавливаются в опытно-промышленном объеме во ВНИИ неорганических материалов им. А. А. Бочвара (Москва).

#### ***Наноструктурированные полупроводниковые материалы.***

Было установлено, что переход к наноструктурам в случае полупроводников сопровождается сдвигом спектров люминесценции в коротковолновую область, увеличением ширины запрещенной зоны и другими явлениями, что находит интересные и важные технические приложения. ***Монокристаллические наночастицы CdSe в полимерных матрицах рассматриваются как возможные светодиоды и оптические переключатели для лазерных систем, а также сенсоры в биологических объектах.***

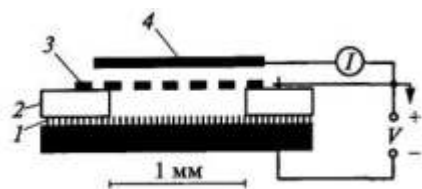


Схема полевого эмиттера на основе углеродных нанотрубок: 1 – пленка, состоящая из трубок, расположенных перпендикулярно подложке, 2 – изоляция; 3 – сетка; 4 – анод

Высокие эмиссионные свойства углеродных нанотрубок – основа для разработки электронных приборов с холодными катодами (электронные дисплеи, источники рентгеновского излучения, катодолуминесцентные источники света и др.), отличающихся от обычных аналогов пониженными значениями напряжения питания и потребляемой мощности, а также миниатюрностью и малой массой.

Известно много примеров создания экспериментальных диодов и транзисторов, т. е. двух- и трехэлектродных элементов на основе углеродных нанотрубок и других нанообъектов. Схема одноэлектронного молекулярного транзистора показана на рисунке. Кластерные частицы на основе Pd и Pt с лигандными оболочками (соединения типа  $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4$ , расположенные в монослойных пленках стеариновой кислоты (пленки Ленгмюра–Блоджетт) на поверхности графита, формируют упорядоченную двумерную решетку.

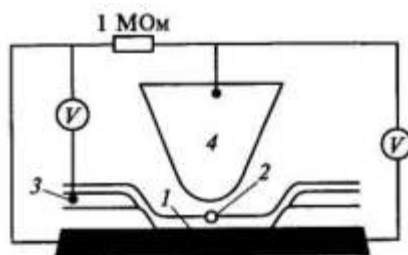


Схема молекулярного одноэлектронного транзистора:

1 – пленка Ленгмюра–Блоджетт; 2 – кластер; 3 – управляющий электрод; 4 – игла сканирующего туннельного микроскопа

### ***Наноматериалы для ядерной энергетики.***

Пористый бериллий считается перспективным для изготовления тритийвоспроизводящего blankets термоядерных реакторов. Изделия из бериллия пористостью 20 – 30 % играют роль отражателя и размножителя нейтронов. Для повышения прочности таких изделий и формирования микроячеистой структуры с полностью открытыми порами к обычному крупнокристаллическому порошку бериллия добавляется  $\text{BeH}_2$ , разложение которого за счет образования наночастиц бериллия способствует укреплению контактов между частицами, а выделение водорода – образованию открытых пор.

Благодаря обилию поверхностей раздела как путей для выхода продуктов облучения нанокристаллическая структура может оказаться полезной и при создании малораспухаемых оболочечных и топливных материалов для тепловыделяющих элементов высокопоточных быстрых и тепловых атомных реакторов.

### ***Наноматериалы для медицины и биологии.***

Задача увеличения продолжительности и качества жизни мотивирует интенсивные разработки в области биоматериалов вообще и нанобиоматериалов в частности. Основные области применения наноматериалов в медицине, биологии и сельском хозяйстве весьма разнообразны:

- хирургический и стоматологический инструментарий;
- диагностика, наномоторы и наносенсоры;
- фармакология, лекарственные препараты и методы их доставки;
- искусственные органы и ткани;

- стимулирующие добавки, удобрения и т.д.;
- защита от биологического и радиологического оружия.

Рассмотрим наиболее характерные примеры. Как биологически полностью совместимый с живыми тканями титан перспективен в травматологии и стоматологии для изготовления протезов тазобедренных, коленных, челюстных и других суставов, пластин и спиц для костного сращивания, винтов для фиксации позвоночника и т. п. Однако нелегированный титан обладает невысокими механическими свойствами. Методы интенсивной пластической деформации, в частности, равноканальное угловое прессование, позволяют существенно измельчить материал, вплоть до получения зерен размером 100 – 200 нм, что значительно (в 2 – 3 раза) повышает механические свойства. Физико-механические характеристики наноструктурного титана находятся на уровне таковых для его лучших сплавов (например, типа Ti–V–Al), однако последние значительно уступают нелегированному титану по биологической совместимости.

В конструировании наномашин особое значение приобретает понимание закономерностей функционирования биологических систем, на что обращали внимание Р.Фейнман и Э.Дрекслер. Принципами подобия биологических систем занимается биомиметика; наномашин могут быть также созданы и на основе подражания природным аналогам, но особенности работы биомоторов важны вообще для создания стабильных микро- и наноэлектромеханических систем.

Полезно отметить, что существуют, по крайней мере, *два подхода к конструированию наноустройств*:

*1) создание сверхмалых копий известных макрообъектов;*

*2) разработка принципиально новых образцов, не имеющих традиционных аналогов.*

Р.Фейнман более 40 лет назад в известном докладе, посвященном проблемам миниатюризации, обращал внимание на трудности, возникающие при попытках микрокопирования механических устройств. Например, при общем размере микроавтомобиля 1 мм точность обработки деталей должна соответствовать размерам порядка 10 атомов. Возникает также проблема смазки в нанозазорах, необходимость создания электропривода из нанопроводов и др. Изготовление самих конструкционных деталей микро- и наноразмера требует использования особых приемов порошковой и полимерной нанотехнологии, а также специальных методов сборки, контроля и т.д.

В то же время создание принципиально новых наноустройств типа наноэлектромеханических систем основывается на неизвестных ранее явлениях. Например, в наноприводах на основе многослойных углеродных нанотрубок используются, как электропроводящие свойства последних, так и их низкие фрикционные характеристики, что, конечно, требует детального изучения и понимания природы этих свойств.

В отличие от биомоторов такие наноэлектромеханические системы могут работать в широком диапазоне температур (от низких температур вплоть до нескольких сотен градусов) и в различных агрессивных средах. Полагают, что такие наномоторы могут найти применение в оптических переключателях, компьютерах и сотовых телефонах.

Сообщается также, что измерение перемещений на уровне тысячных долей нанометра может осуществляться с помощью наноэлектромеханических систем на основе датчика из GaAs (длина 3 мкм, ширина 250 нм, толщина 200 нм) в совокупности с одноэлектронным транзистором.

Понятно, что материаловедческие и технологические разработки, позволяющие за счет создания наноструктур варьировать физико-механические и физико-химические свойства и уменьшить габариты изделий, играют в создании микро- и наноэлектромеханических систем большую роль.

Ильмас Рифкатович Салахутдинов  
Сергей Николаевич Петряков  
Антон Алексеевич Хохлов  
Алексей Леонидович Хохлов

**НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ:**

краткий курс лекций

для подготовки бакалавров очной и заочной форм обучения по направлению подготовки 23.03.03 «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов» - Димитровград: Технологический институт – филиал УлГАУ, 2019.- 37 с.