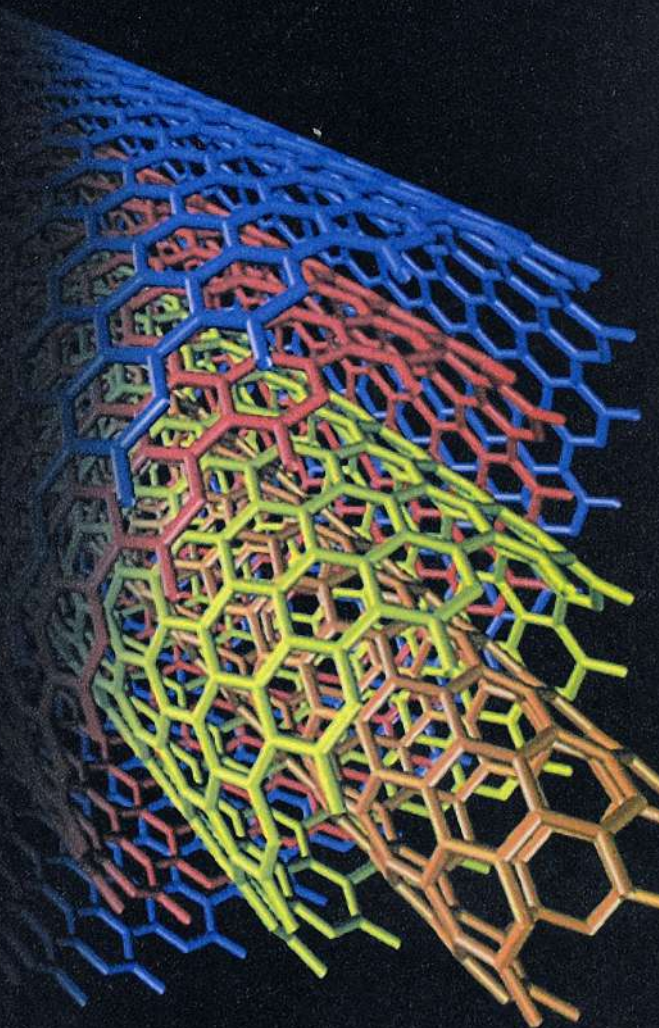


П.А. Витязь, Н.А. Свидуневич, Д.В. Куис

Наноматериаловедение



П.А. Витязь
Н.А. Свидуневич
Д.В. Куис

Наноматериаловедение

*Допущено
Министерством образования
Республики Беларусь
в качестве учебного пособия
для студентов учреждений
высшего образования
по техническим специальностям*



Минск
«Вышэйшая школа»

УДК 620.22-022.532(075.8)

ББК 30.3я73

В54

Рецензенты: профессор кафедры «Технологии металлов» Государственного учреждения высшего профессионального образования «Белорусско-Российский университет» доктор технических наук *Ф.Г. Ловишенко*; заведующий лабораторией микрокристаллических и аморфных материалов Государственного научного учреждения «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси» доктор технических наук, профессор *А.Т. Волочко*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или любой ее части не может быть осуществлено без разрешения издательства.

Витязь, П. А.

В54 Наноматериаловедение : учеб. пособие / П. А. Витязь, Н. А. Свидунович, Д. В. Куис. – Минск : Вышэйшая школа, 2015. – 511 с.: ил.

ISBN 978-985-06-2356-0.

Освещены проблемы современного материаловедения. Показано, что в настоящее время наноматериаловедение – наиболее перспективная область. Исследования и разработки по наноматериалам и нанотехнологиям являются стратегически важными. С ними связана новая научно-техническая революция – нанореволюция.

Представлены процессы, проходящие на атомно-молекулярном уровне. Их изучение открывает новые перспективы развития для всех отраслей народного хозяйства, в том числе машиностроительной, медицинской, пищевой, парфюмерной, электронной промышленности и др.

Для студентов технических специальностей учреждений высшего образования. Будет полезно инженерам различного профиля.

УДК 620.22-022.532(075.8)

ББК 30.3я73

ISBN 978-985-06-2356-0

© Витязь П.А., Свидунович Н.А., Куис Д.В., 2015

© Оформление. УП «Издательство “Вышэйшая школа”», 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Материаловедение – наука о природе, свойствах и поведении материалов на основе металлов, неметаллических элементов оксидных систем, неоксидных металлоподобных и неметаллических соединений, а также о закономерностях процессов их получения, структурообразования, соединения и разрушения. Материаловедение – это наука, устанавливающая принципы «конструирования» и создания новых материалов, разработки их технологий и установления областей применения. Таким образом, современное материаловедение – огромный массив знаний, требующий понимания новых разделов фундаментальных наук, а также процессов структурообразования и разрушения материалов, проблем анализа и диагностики материалов, методов компьютерного моделирования в материаловедении и др.

В современной науке имеется представление об иерархии структурных уровней материалов, которые можно рассматривать как частный случай иерархии структурных уровней материи в целом, описываемый понятием «квантовая лестница в строении материи» (В. Вайсхопф). «Квантовая лестница» представляет собой последовательность структурных состояний материи, реализуемых путем поэтапного увеличения (или уменьшения) передаваемой энергии.

В науке о материалах наиболее важна нижняя часть «квантовой лестницы». Разнообразие структурных состояний в конденсированных средах (жидкое, аморфное, нанокристаллическое, поликристаллическое, монокристаллическое) позволяет гибко и всесторонне с помощью внешних относительно низкоэнергетических воздействий управлять физико-механическими, тепло- и электрофизическими, магнитными, физико-химическими и другими свойствами материалов. Исходя из этого и поставленных задач в Республике Беларусь по получению университетского образования, студенты всех технических специальностей должны иметь теоретические представления о роли *электронной (зонной) структуры твердых тел, об их электрофизических (включая явления сверхпроводимости, сегнето- и пьезоэлектрические свойства) и магнитных свойствах, определяемых электронной структурой, и накоп, о дефектах в реальных кристаллах и о теоретической и*

реальной прочности материалов. Наноматериалы – самая перспективная область материаловедения.

Любая научно-техническая система развивается по определенным законам: знания накапливаются, затем трансформируются в технологии, которые приводят к новым видам производства, и наука, в свою очередь, получает новые импульсы. Но из-за того, что разные части системы развиваются с разной скоростью, возникают естественные «конфликты», которые разрешаются переходом системы на качественно новый уровень. Чаще всего подобный переход совершается революционным путем. Для примера можно привести замену классической модели мира, созданной во времена И. Ньютона, на квантовую картину мира, которая возникла во многом благодаря открытиям Э. Резерфорда и Н. Бора. Итогом стала научно-техническая революция, получившая название «*Атомный проект*». От фундаментальных исследований перешли к ускорителям, от ускорителей – к атомной бомбе, от атомной бомбы – к атомным реакторам. В результате этой научной революции появились новая наука, новая энергетика, новые виды вооружений и в конечном счете принципиально новое геополитическое лицо мира.

На первом этапе развития все производство состояло из отраслевых технологий: деревообработки, добычи полезных ископаемых, металлургии и др.

На втором этапе появились более сложные «межотраслевые интегрированные» технологии: микроэлектроника, авиация, космонавтика, сложное машиностроение. Однако *отраслевой характер* экономики сохранялся.

В середине прошлого столетия, когда появилась возможность манипулировать атомами, молекулами, ученые начали конструировать из них новые вещества. Были созданы искусственные материалы, хорошо известные нам сегодня: полупроводниковые кристаллы кремния, германия, арсенида галлия и т.д., диэлектрические кристаллы, в частности лазерные, и даже такие материалы, которые обладают свойствами, не существующими у природных веществ.

Появление нанотехнологий и наноматериалов, составляющих основу новой научно-технологической революции, в корне изменит окружающий мир, нашу жизнь. Но в отличие от информационных технологий наносфера материальна. Нанотехнологии и наноматериалы – базовый приоритет для всех существующих

отраслей, которые изменят и сами информационные технологии. В этом заключается синергизм новой системы.

В индустриально развитых странах Запада нашествие нанотехнологий началось в конце прошлого столетия. На сегодняшний день уже в 55 странах приняты и выполняются хорошо финансируемые комплексные национальные программы развития наноиндустрии, в которую входят фундаментальная наука, разработка и производство нанопродукции, образование, здравоохранение, оборона и безопасность, экология.

По всем признакам мир вступает в эпоху тотальной нанореволюции, способной затмить своими результатами последствия компьютерной революции конца XX в. Однако любая революция – это прежде всего переворот в сознании людей. Без него невозможно успешное развитие каких бы то ни было новых отраслей знаний, экономики, социальных отношений. В этой связи в первую очередь необходима экстренная программа ознакомления и обучения основам нанонауки и нанотехнологий не только инженеров и технологов, но и самых широких кругов населения. Подобные программы приняты и получают государственное финансирование в США, Евросоюзе, России, Беларуси, ряде азиатских стран. Для их постановки и обсуждения необходима определенная среда и хотя бы небольшое «затравочное» количество специалистов различного профиля, знакомых с предметом в степени, достаточной для осознания фронта и объема работ, стратегических, экономических и социальных последствий, преимуществ и опасностей освоения нанотехнологий и нанотехники. Необходима также соответствующая литература. Специалистов нужно готовить уже сейчас, начиная знакомство с азами нанотехнологий прямо со школьной скамьи, чтобы сориентировать молодежь перед выбором профессии. Отчасти книга служит этой цели.

Наноматериаловедение – наука, которая основывается на новых принципах, терминах и определениях (гл. 1), это нанокластеры и наноструктуры (гл. 2), новые методы исследования нанокристаллических материалов (гл. 3), новые конструкционные нанокристаллические материалы (гл. 4), наноматериалы для электроники (гл. 5), машин, приборов и аппаратов (гл. 6), медицины и бионанотехнологии (гл. 7).

Авторы использовали публикации ведущих отечественных и зарубежных ученых в области наноматериалов и выражают всем свою искреннюю благодарность. Особая благодарность специалистам из России – академику Ю.Д. Третьякову, профессорам

Ю.И. Головину, Л.Н. Патрикееву, А.И. Гусеву, Р.А. Андриевскому и другим, чьи результаты исследований в значительной мере представлены в данном учебном пособии.

В Республике Беларусь успешно выполняется Государственная комплексная программа научных исследований «Материаловедение» и программа «Наноматериалы и нанотехнологии» (научный руководитель академик П.А. Витязь). Мы хотели бы отметить успехи ведущих ученых в этой области: академиков С.А. Астапчика (нанотехнологии), С.А. Жданка (нанотрубки и топливные элементы), В.А. Лабунова (нанoeлектроника), Н.К. Мышкина, А.И. Свириденка (нанополимерные композиты), О.В. Гапоненко (физика наноструктур), Б.М. Хрусталева (наноматериалы в строительной индустрии), С.Я. Килина (нанокристаллы), С.А. Чижики (атомно-силовая микроскопия и нанодиагностика), членов-корреспондентов Национальной академии наук Беларуси А.В. Белого (нанопленки), А.Ф. Ильюшенко, Ф.И. Пантелеенко (нанопорошковые материалы и покрытия), профессора Н.А. Полонского, доцента Э.М. Шпилевского (фуллерены и наноструктуры), кандидата физико-математических наук В.С. Урбановича (сверхтвердые наноматериалы).

Авторы признательны профессорам Ф.Г. Ловшенко и А.Т. Волочко за ценные замечания.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Большинство экспертов в области стратегического планирования, научно-технической политики и инвестирования уверены, что в ближайшее десятилетие нас ждет новая научно-техническая революция – *нанореволюция*, задействующая все области науки, производства, национальной безопасности, медицины, быта, отдыха и развлечений. Последствия ее будут обширнее и глубже, чем изменения, вызванные компьютерной революцией последней трети XX в. Ожидается широкомасштабное и системное вторжение наноструктурированных материалов, изделий и способов их получения буквально во все сферы жизни (рис. В1).

Согласно мнению многих авторитетных экспертов, с которым можно согласиться с некоторыми оговорками и дополне-

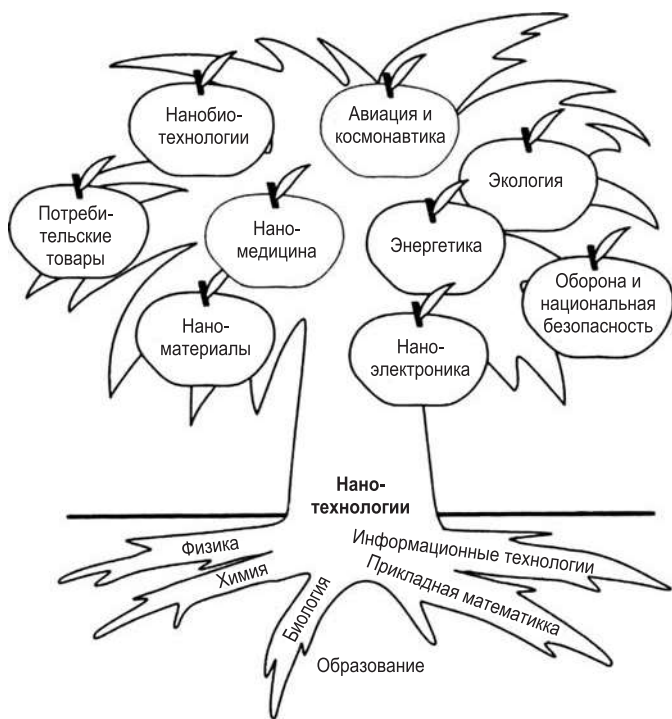


Рис. В1. «Почва», «корни» и «плоды» нанотехнологий

ниями, высокотехнологичный сектор экономики – так называемый блок NBIC (нано-, био-, информ- и когнитивные технологии) – может успешно развиваться только в условиях прогресса в трех связанных и взаимозависимых сферах:

- фундаментальная наука;
- образование и просвещение;
- инновационные разработки и бизнес.

Для успешного развития нанотехнологий и их внедрения во все сферы жизни необходимо углублять представления о структуре и свойствах нанообъектов и наноматериалов, фундаментальных принципах и закономерностях их поведения, разрабатывать специальные технологии их получения, исследования, крупномасштабного производства и контроля за качеством. Кроме того, следует расширять существующие и подготавливать новые области применения нанопродуктов, системно и комплексно оценивать последствия их глобального внедрения во все сферы жизни.

Разработка и производство нанопродукции требуют высококачественного естественно-научного образования, что поднимет престиж учебных заведений всех уровней, интеллектуальный потенциал общества в целом. Необходимо воспитать специалистов нового поколения, владеющих этой новой сферой деятельности, объединяющей фундаментальную науку и прикладные знания. Они должны знать всю цепочку: концептуальный дизайн → техническое проектирование → разработка технологии изготовления → производство и оценка качества → эксплуатация и утилизация отслужившей свой срок нанопродукции.

Для того чтобы не оказаться на обочине мировой цивилизации, нам необходимо энергично выстраивать инфраструктуру инновационной экономики, формировать соответствующую среду на всех уровнях управления, совершенствовать систему образования, разумно инвестировать в фундаментальную науку и поддерживать инновационные разработки, быстро доводя их до рынка.

Однако научно-технический прогресс сам по себе не может быть самоцелью цивилизации. Его генеральной задачей является расширение границ познавательной активности, обогащение мировоззрения, формирование и удовлетворение духовных и материальных потребностей людей, улучшение качества жизни, гармоничное развитие общества и его социальных институтов, сохранение и приумножение природных богатств для будущих по-

колений. Учитывая громадные, ни с чем не сравнимые возможности нанотехнологий, их всепроникающий, системный характер и способность революционизировать многие сферы жизни, необходимо опережающими темпами анализировать многочисленные политические, социально-экономические, юридические, этические и другие гуманитарные аспекты развития нанонауки и нанотехники (рис. В2).

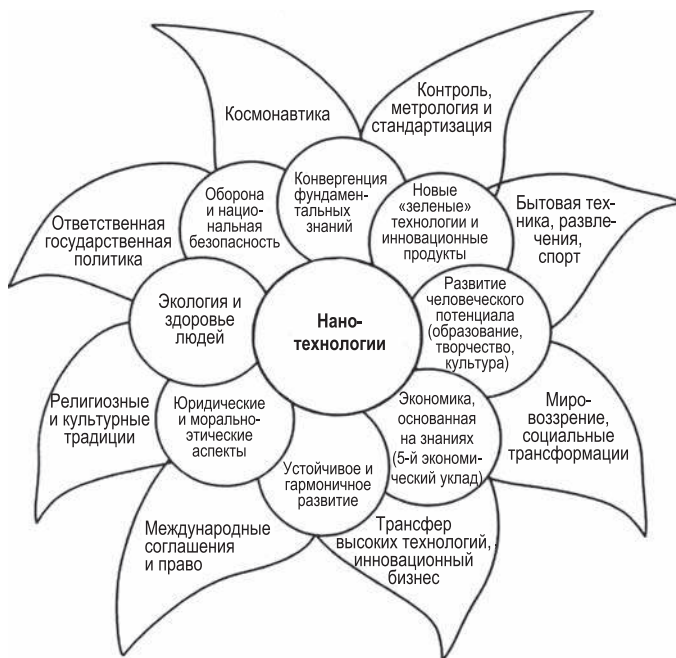


Рис. В2. Политические, социально-экономические и гуманитарные аспекты развития нанотехнологий

Наконец, намечая всестороннее обсуждение проблем развития нанотехнологий, невозможно уклониться и от рассмотрения неопределенностей и рисков (помимо безусловных благ), связанных с широким внедрением нанопродукции в нашу жизнь (рис. В3).

Гармоничное и безопасное развитие нанотехнологий невозможно без налаживания кооперации между их потенциальными пользователями и разработчиками. Только когда это будет

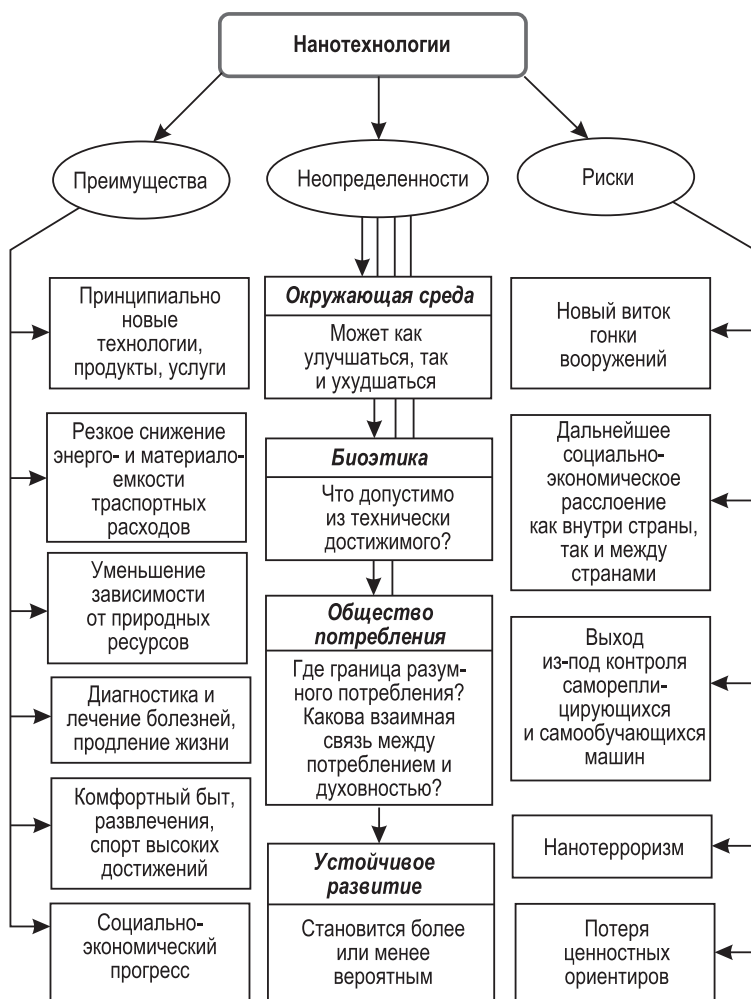


Рис. В3. Некоторые прогнозируемые последствия нанотехнологической революции

сделано, тогда инвестиции будут оправданными и успешными, а нежелательные последствия вовремя обнаружены, проанализированы и погашены. В общем смысле проблема не нова. Человеческий потенциал и технологии развивались более или менее синхронно, в результате чего качество жизни сильно выросло. Однако существует и противоположная точка зрения:

технологический прогресс не развивает человека, не обогащает его, а меняет к худшему, делает бездуховным рабом вещей. Еще мифический Прометей сомневался, стоит ли давать людям огонь. Он не исключал, что огонь приведет и к вечным мучениям в результате неразумного его использования.

Действительно, наночастицы могут быть чрезвычайно полезны для создания новых материалов, электроники, лекарств, но они могут проникать через все биологические мембраны, кожу, накапливаться в тканях, самоорганизовываться в более сложные структуры, влиять на протекание биохимических реакций в организме и т.д. Еще более радикальные изменения (на генетическом уровне) могут произойти в процессе модифицирования ДНК. Уже сейчас возникают этические проблемы, касающиеся окружающей среды, здоровья людей, безопасности на индивидуальном и государственном уровнях.

Необходимо принимать во внимание и косвенное влияние развития нанотехнологий, подобно тому как это происходит при разработке технологий двойного назначения (военных, аэрокосмических, информационных).

В процессе создания военной техники, оборонных систем, экипировки военнослужащих помимо решения конкретных задач возникают новые подходы к решению общинженерных проблем, управлению, инвестированию, повышению образовательного уровня и др.

Строительство интеллектуальных наносистем, трансгенная инженерия, развитие нанобиотехнологий и наномедицины, широкое использование генномодифицированных растений и животных в сельском хозяйстве, нетрадиционная энергетика, оптимальное природопользование и охрана окружающей среды требуют комплексных решений, принимаемых на новом интеллектуальном и морально-этическом уровнях. Однако, осознавая все неопределенности и риски, следует согласиться с мнением, часто высказываемым крупнейшими авторитетами в науке и высокотехнологичном бизнесе: *«Самая большая опасность, исходящая от нанотехнологии, которая может нанести наибольший ущерб обществу, – это не развивать ее!»* В отечественной и российской литературе имеются обзоры, монографии, учебно-методические разработки, посвященные тем или иным разделам нанонауки и нанотехники, но ощущается недостаток в пособиях, излагающих предмет в обобщенном и систематизированном виде, доступном для широкого круга читателей.

Наноструктурные материалы, или *наноматериалы* (НМ), – это разновидность материалов, которым именно присутствие специфических наноразмерных элементов структуры (морфологических единиц) придает особые свойства, отсутствующие у аналогов без наноструктуры.

К НМ целесообразно относить лишь те материалы, которые содержат специфические группировки атомов (молекул) или структурные элементы нанометровых размеров, определяющих, создающих в конце концов качественно новый объект, существенно отличающийся по свойствам от не имеющих таковых (даже если химический состав первых и вторых полностью тождествен).

Наноматериаловедение – комплексная междисциплинарная сфера деятельности, соединяющая фундаментальную и прикладную науки, технологию и производство. Кратко ее задачи можно сформулировать следующим образом:

- разработка новых и улучшение характеристик традиционных материалов;
- исследование микроструктуры на разных масштабно-временных уровнях с целью совершенствования материалов и прогнозирования их поведения в различных условиях эксплуатации;
- изучение всего спектра макросвойств (физико-механических, физико-химических, тепловых, электрических, магнитных, оптических и др.) в широком диапазоне условий, включая экстремальные;
- развитие теоретических основ, позволяющих предсказывать свойства материалов на основе физических моделей различного уровня (электронного, атомарного, кластерного, микро- и мезоскопического);
- разработка техники компьютерного моделирования, анализа и дизайна материалов с использованием аппарата квантовой механики, методов молекулярной динамики, конечных элементов, динамики структурных дефектов и др.;
- создание новых и совершенствование традиционных технологий производства, обработки, характеристики и утилизации материалов;
- поиск новых сфер и способов применения НМ, оптимизация их выбора при разработке изделий, разработка новых принципов конструирования и сборки.

В течение многих веков принципиальной основой материаловедения служило фундаментальное положение: свойства материала определяют, главным образом, три фактора:

- *химический состав*;

- *технология получения, задающая реальную структуру* (с современной точки зрения это прежде всего дальний и ближний порядок в расположении атомов – аморфная или кристаллическая структура вещества, фазовый состав, зеренная структура, свойства межзеренных границ, тип и подвижность атомарных дефектов, наличие и характер распределения внутренних напряжений и др. Часто выделяют три иерархических уровня структуры: атомарный, кристаллографический и микроструктурный);

- *температура, давление и другие факторы окружающей среды*, такие как ее химический состав, радиационные, оптические, электрические и магнитные поля.

В последние 2–3 десятилетия к вышеуказанным основополагающим факторам добавился *характерный размер* элемента структуры, при сильном уменьшении которого традиционным материалам можно придать улучшенные или совершенно новые свойства без изменения требований к исходному сырью. Другое важное нововведение – *целенаправленное использование самосборки* объектов из отдельных атомов и молекул в подходящих условиях. Оно предоставляет революционные возможности для создания готовых наномасштабных изделий без промежуточных операций обработки материала. Для работы с наночастицами и наноструктурами необходимы новые диагностические и экспериментальные средства (в частности, электронные и сканирующие зондовые микроскопы), устройства создания чистых зон, специальной атмосферы или вакуума, более глубокие физические подходы и модели (в том числе и квантово-механические), суперкомпьютеры для моделирования строения и свойств, высококвалифицированный персонал и др. Отчасти эти обстоятельства и объясняют появление отдельной дисциплины «Наноматериаловедение» и ее основные отличительные особенности.

В наномире НМ отведено особое место. Глобально в области физического материаловедения от НМ ожидают создания принципиально новых материалов, способных сформировать новые потребности и обеспечить их удовлетворение.

Отметим также общую мировую тенденцию: несмотря на огромное значение металлов и сплавов для современной цивилизации (особенно сталей), их роль и доля в производстве материалов неуклонно падает, а доля полимерных, композиционных, керамических и биоматериалов нарастает. При этом автоматически уменьшается загрязнение окружающей среды,

снижается себестоимость продукции, растут ее потребительские качества.

Другая важная тенденция заключается в том, что доля сырья и материалов, а также энергии в себестоимости готового продукта уменьшается, а затраты на предварительные исследования, проектирование, разработку технологии, самого процесса производства возрастают.

Возвращаясь к НМ и их классификации, напомним, что наличие у объекта хотя бы одного размера, относящегося к нанометровому диапазону, является основанием считать его принадлежащим к наномиру. В некоторых работах (см., например, обзоры известного специалиста в области наноматериалов Г. Гляйтера) именно критерий размерности положен в основу первичной классификации. Так, Гляйтер предлагает выделить всего три класса НМ: наночастицы; нанослои, пленки и приповерхностные структуры; объемные наноструктурированные материалы.

Более сложные классификации учитывают множество других характеристик материала: назначение, химический состав, микро- и атомарную (кристаллическую) структуры, физико-химические свойства, способы получения и аттестаций.

Разумеется, следует отдавать отчет в том, что любые классификации и границы между отдельными группами материалов весьма условны. Так, фуллерены, нанотрубки, биомолекулы, мицеллы могут быть отдельными наночастицами или структурными элементами пленок, объемных материалов; пленки и нанокомпозиты могут быть приготовлены с помощью всех трех классов перечисленных на рис. В4 технологий. Однако междисциплинарные границы и исторические условности, традиции, устоявшаяся терминология и тому подобные соображения часто играют решающую роль в отнесении конкретного объекта к тому или иному классу.

Например, в «донанотехнологическую» эпоху для обозначения наноструктурированных сред использовали термины «субмикронные» и «ультрадисперсные» (весьма приблизительно под первыми понимали структуры с характерными морфологическими единицами в диапазоне R^* от 300...500 нм до 1 мкм, а под вторыми – от десятков до сотен нанометров).

В химии под наночастицами часто подразумевают такие образования, у которых отношение числа атомов (молекул), лежащих на поверхности, к числу частиц в объеме больше или равно 1. Легко видеть, что при таком определении нано-

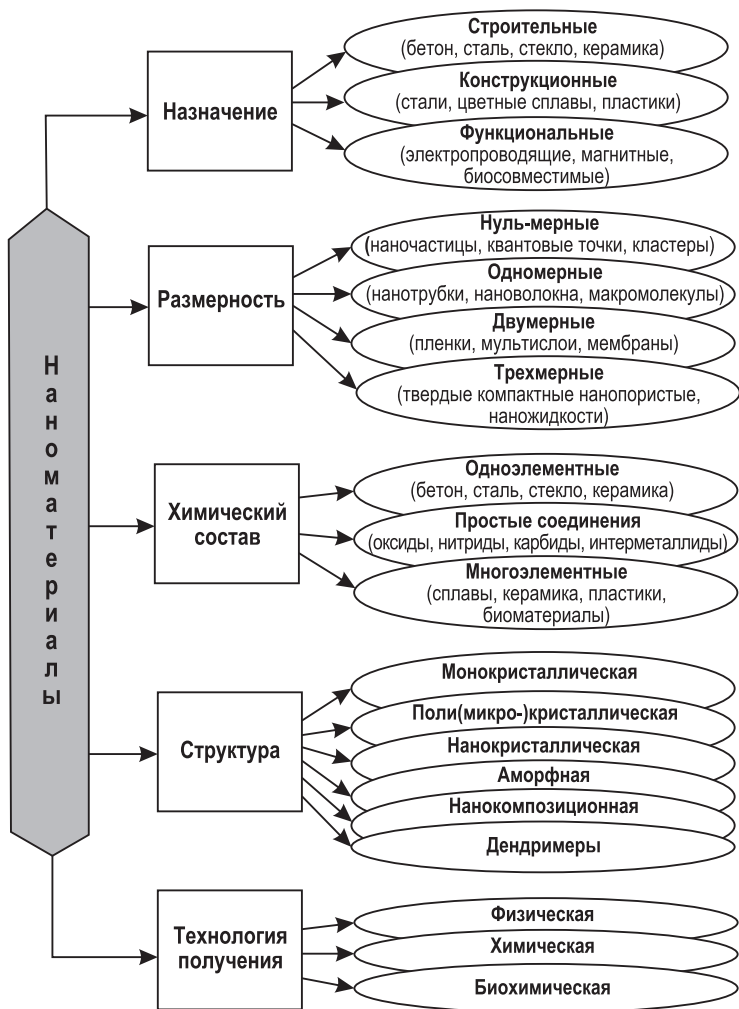


Рис. В4. Классификация наноматериалов

частицами для низкомолекулярных веществ считаются объекты с размерами от десятых долей нанометра до приблизительно 10 нм, а для высокомолекулярных – от единиц до сотен нанометров (при сфероидальной их форме).

В физическом материаловедении частицы с размерами около 1 нм и менее часто называют *кластерами*, а материалы

с такими морфологическими единицами – *кластерными*. Наиболее типичны и интересны в настоящее время наноструктуры с характерными размерами от единиц до десятков, реже – до сотен нанометров.

Практические цели наноматериаловедения можно свести к двум типам задач:

- 1) улучшение характеристик традиционных материалов;
- 2) создание принципиально новых материалов с несуществовавшими ранее свойствами и функциями, уникальными характеристиками на основе технологий, революционизирующих производство.

ГЛАВА 1. НАНОМАТЕРИАЛЫ: РАЗМЕРНОСТЬ, ИСТОРИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. Размерность: нанообъекты, нанонаука и нанотехника

Как представить себе, что такое нанометр, насколько он мал? Для того чтобы сделать частицу размером 1 нм различимой глазом, необходимо увеличение в десятки тысяч раз, чего, в принципе, не может обеспечить оптический микроскоп, даже самый лучший. А для того чтобы не просто обнаружить наличие, а исследовать наноструктуру с разрешением 1 нм, потребуется уже увеличение около 1 млн раз, что возможно только в случае современных электронных и сканирующих зондовых микроскопов. Если промасштабировать 1 нм до толщины человеческого волоса (50...60 мкм), еле видимого невооруженным глазом, то волосы в этом масштабе будут иметь диаметр около 3 м, а рост человека станет равным примерно 100 км! Задумайтесь и переведите привычные для нас единицы измерения роста волос на голове у человека (сантиметры в месяц) в нанометрические единицы. Вы получите весьма заметную скорость – 3...5 нм/с, что соответствует увеличению длины волос на несколько десятков атомных слоев за каждую секунду.

С точки зрения любого белка или вируса, имеющих нанометровые размеры, человек – это Гулливер, протяженность которого в миллионы раз превышает их собственную. Приблизительно во столько же раз размеры территории России превышают размеры самого человека. Тем не менее кровотоки, имеющий типичную скорость приблизительно 1 см/с, может переместить вирус через весь организм за считанные секунды. Для того чтобы перемещаться так быстро, человеку нужны транспортные средства, способные двигаться с гиперзвуковыми скоростями, значительно превышающими скорости современных космических аппаратов (~ 10 км/с).

Перечень нанообъектов и наноструктур, с которыми уже приходится иметь дело, весьма обширен. В табл. 1.1 перечислены наиболее типичные представители наномира, а их место на шкале характерных размеров показано на рис. 1.1.

Таблица 1.1. Объекты нанонауки и нанотехники и их типичные размеры

Область знаний	Объекты, процессы, характеристики	Диапазон размеров, нм
Электроника	Волновая функция электронов Типичная длина свободного пробега электронов Туннелирование Затворы полевых транзисторов в БИС* Толщина напыляемых слоев в БИС	10...100 1...100 1...10 50...200 1...10
Магнетизм	Доменная стенка Характерная длина спиновой релаксации	10...100 1...100
Оптика	Квантовый колодец Ближняя зона излучения у торца оптоволокна Глубина скин-слоя в металле Длина волны УФ-излучения Длина волны рентгеновского излучения	1...100 10...100 10...100 10...100 0,01...10
Сверхпроводимость	Когерентная длина куперовской пары Мейснеровская глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник	0,1...100 1...100
Механика и материалы	Дислокационное взаимодействие Толщина границ зерен Радиус вершины хрупкой трещины Примесные кластеры, преципитаты Зародыши новой фазы Критический размер дислокационной петли Краудин Субструктурные ячейки Микродвойники Реечный мартенсит Упрочненные приповерхностные слои, пленки Шероховатость номинально гладких поверхностей Фуллерены Нанотрубки (диаметр)	1...100 1...10 0,1...100 0,1...100 1...10 10...100 1...10 100...1000 10...100 10...1000 1...1000 0,1...100 1 1...100
Катализ	Активные центры Нанопоры, наночастицы	0,1...1 1...100
Супрамолекулярная химия	Первичная структура макромолекул Вторичная структура макромолекул Третичная структура макромолекул	0,1...1 1...10 10...1000
Молекулярная биология	Бактерии Вирусы Рибосома (диаметр) Белки ДНК (диаметр) Мембраны (толщина)	100...10 000 20...300 2 2...100 2 1...100

* БИС – большая интегральная схема.

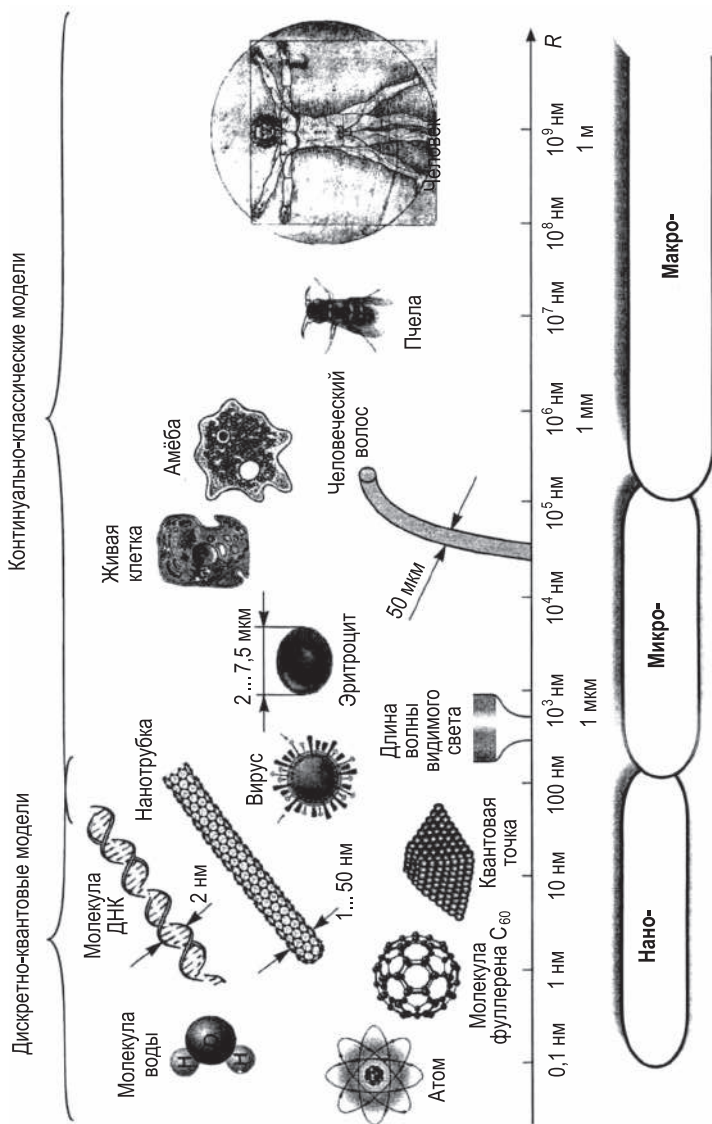


Рис. 1.1. Шкала характерных размеров с примерами типичных объектов и указанием адекватных способов описания их поведения

Подчеркнем особо, что наряду с отдельными наночастицами естественного или искусственного происхождения, их слабосвязанными ансамблями (порошками, аэрозолями, суспензиями и т.п.) предметом нанотехнологий являются также и *наноструктурные материалы*. Под ними понимают макроскопические тела, имеющие в своем составе наноразмерные морфологические или структурные единицы. К наноматериалам, в частности, относятся нанокристаллические металлы и сплавы, тонкопленочные однослойные и многослойные покрытия, нанопористая керамика и полимеры, нанокомпозиты и др. Еще более сложно устроены наноструктурированные системы, например биологические клетки и их отдельные элементы (органеллы, ядра, мембраны и др.), гибридные микросистемные устройства (например, микро- и наноэлектромеханические системы – МЭМС и НЭМС), а также сложные интеллектуальные комплексы, имеющие в своем составе наноразмерные компоненты (рис. 1.2).

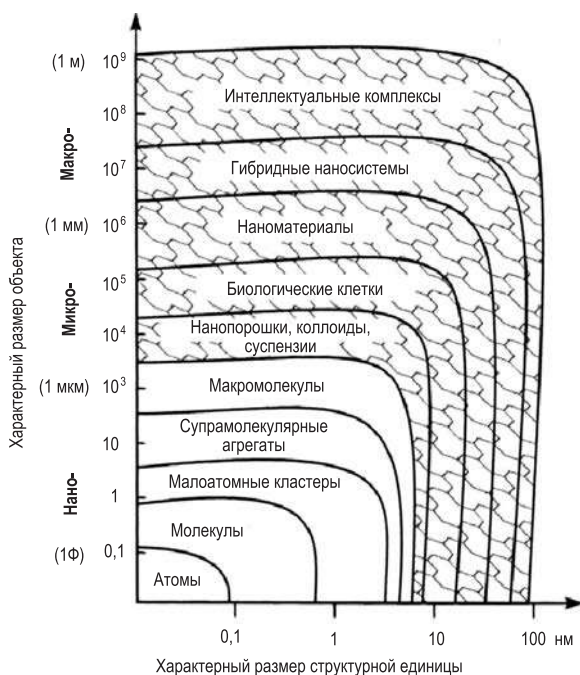


Рис. 1.2. Типичные объекты нанотехнологий. Незаштрихованные области соответствуют размерным характеристикам отдельных наночастиц, заштрихованные – их ансамблям, наноструктурам, наносистемам

Приведем определение нанотехнологий, которое сформулировано в документах Национальной нанотехнологической инициативы США.

Нанотехнологии – это совокупность фундаментальных и прикладных исследований и разработок, направленных на познание специфики поведения вещества и управление его свойствами в интервале его характерных размеров примерно от 1 до 100 нм, где уникальные явления позволяют реализовать инновационные приложения.

В целях упорядочения и облегчения общения и взаимодействия людей и ведомств Американская международная организация по испытанию материалов приняла стандарт E2456-06 «Терминология для нанотехнологий». *Нанонаука* в нем определяется как изучение вещества, процессов, явлений и устройств в нанометровом диапазоне, а *нанотехнология* – как понятие, охватывающее широкий круг технологий для исследования и манипулирования объектами или материалами, характерный размер которых находится приблизительно в интервале 1...100 нм (хотя бы в одном из трех измерений). Подчеркивается, что свойства этих объектов отличаются от макроскопических, что и является предметом изучения и применения на практике.

Обобщая мнение большинства специалистов, *нанонауку можно определить как совокупность знаний о структуре и особенностях поведения вещества в нанометровом масштабе размеров, а нанотехнологию и нанотехнику – как способы создания и использования объектов и структур с характерными размерами в диапазоне от атомарных до приблизительно 100 нм (хотя бы в одном из трех измерений) для значительного улучшения или придания уникальности их свойствам.*

Приведенные выше определения фактически утверждают, что «нановладения» занимают промежуточную область между миром отдельных атомов, управляемым законами квантовой механики, и макромиром, хорошо описываемым в рамках различных континуальных теорий (упругости, гидродинамики, электродинамики и т.п.). Эпитет «континуальный» в данном контексте означает, что в этих теориях игнорируется атомно-молекулярное строение вещества и оно рассматривается в приближении однородной, непрерывной среды.

Поскольку в настоящее время определения понятий «нанонаука», «нанотехника», «нанотехнология» еще не устоялись, отсутствуют и хорошо обоснованные классификации этих предметных областей. Знаменитый шведский врач и натуралист К. Линней в своем трактате «Система природы» (1736)

писал: «Предметы различаются и познаются при помощи их методического деления и подобающего наименования. А потому классификация и наименование составляют основу наших знаний». Не придавая столь серьезного и тем более решающего значения систематике, отметим все-таки, что наличие общепринятых классификаций и определений свидетельствует об определенной зрелости науки и значительно облегчает поиск информации, работу директивных органов и самих ученых и специалистов. Приходится констатировать, что нанодетальность находится пока в «долиннеевском» периоде развития. Это затрудняет, с одной стороны, ее изучение и преподавание как целостной дисциплины, а с другой – планирование и бюджетирование исследований и разработок.

В основу таксономии* основных объектов и направлений развития нанотехнологий могут быть положены разные принципы и критерии:

- размерность D элементов, т.е. количество макроскопических изменений, определяющих физико-химические свойства;
- уровни структурной иерархии, которые занимает та или иная нанопродукция (наночастицы, наноструктуры, гибридные наносистемы, сложные комплексные системы);
- функции и области применения нанопродуктов;
- принципы действия разрабатываемых устройств;
- используемые материалы;
- собственно технологии изготовления материалов;
- характер эффектов, оказываемых на окружающую действительность (экономику, политику, обороноспособность, социальную сферу и экологию).

Корни и основные направления использования результатов нанонауки и нанотехнологии показаны на рис. 1.3. Фундаментальным базисом нанотехнологий являются *физика, химия и молекулярная биология*. Большую роль играют также *прикладная математика и компьютерное моделирование наноструктур* на основе квантово-механических закономерностей поведения объектов, состоящих из счетного числа атомов или молекул. При более широком рассмотрении сюда следует включить механизмы инвестирования и управления научно-техническим комплексом, образовательную систему, анализ экономических и социально-культурных аспектов.

* Таксономия – система, иерархически выстроенная по принципу от простого к сложному.

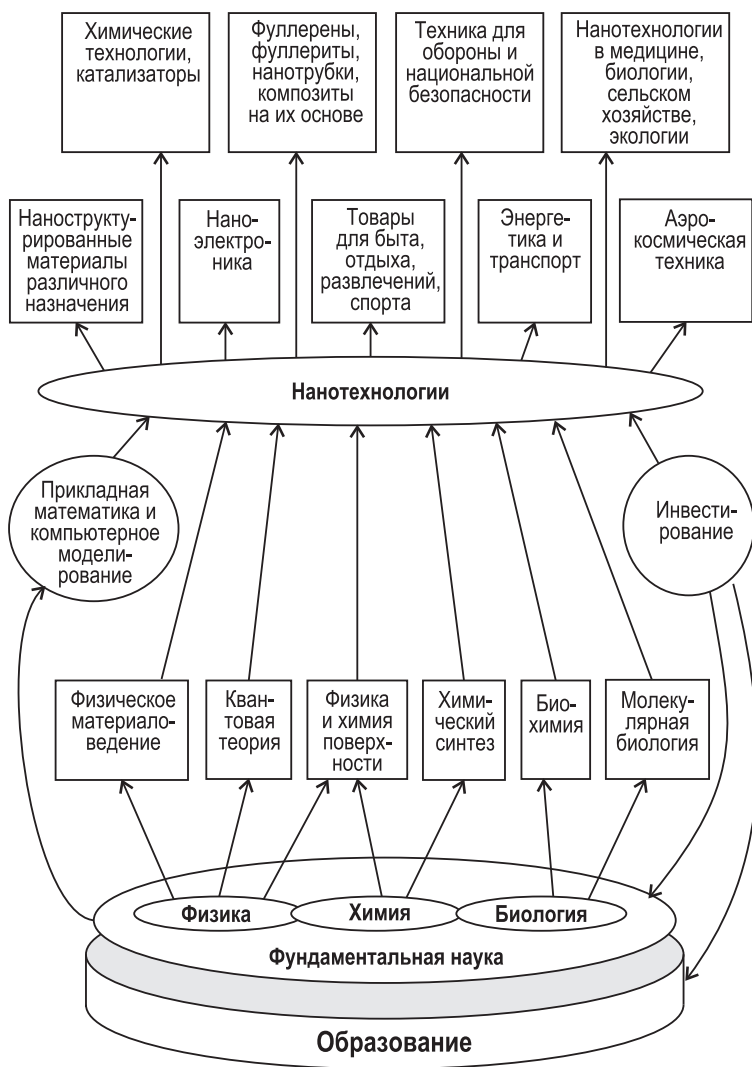


Рис. 1.3. Основы и главные области применения нанотехнологий

Таким образом, под термином «нанотехнологии» подразумевается огромная совокупность фундаментальных знаний, конкретных прикладных разработок и инновационных технологий, имеющих общую идеологическую платформу, основываю-

щуюся на понимании специфики (а зачастую и уникальности) свойств вещества в нанометрической области размеров.

Самая общая классификация наноструктурных объектов, основанная на их размерности D , представлена на рис. 1.4. Там же показаны типичные представители этих групп нанообъектов.

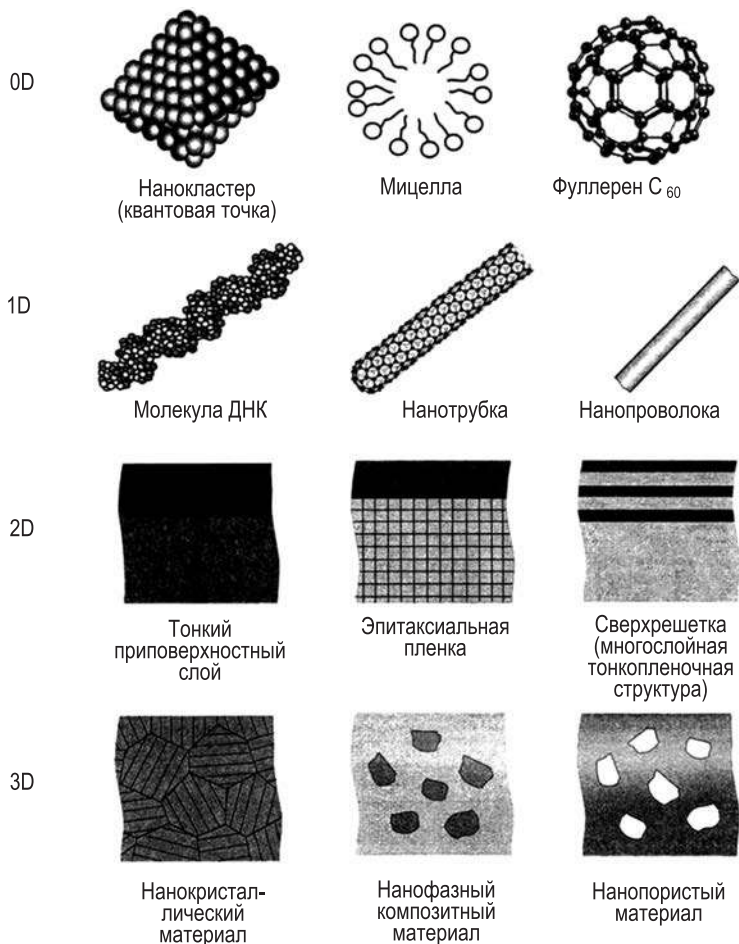


Рис. 1.4. Классификация нанообъектов по размерности

Классификация нанопродукции, учитывающая ее иерархическую сложность, представлена на рис. 1.5. Наночастицы, нанокластеры, слабосвязанные агрегаты, нанопорошки, аэрозоли, коллоиды, находящиеся на нижних уровнях иерархии по сложности, представляют наиболее обширный класс. За ними следуют наноматериалы, а затем – наноизделия, состоящие из многих элементов или требующих специальной обработки материалов.

Зачастую нанотехнологии позволяют создавать готовые изделия, содержащие миллионы элементов, минуя стадию про-

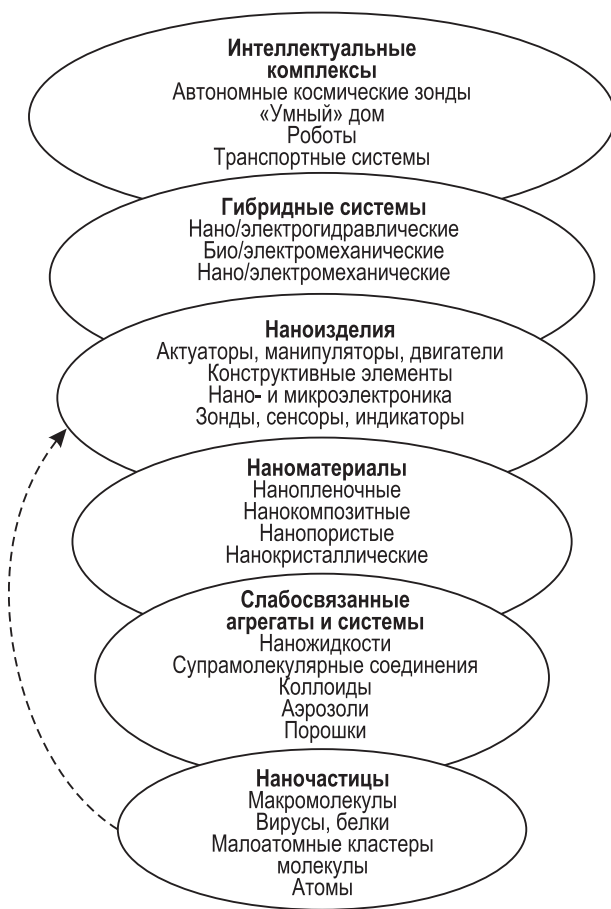


Рис. 1.5. Структура наномира с точки зрения иерархической сложности

изводства материалов, отдельных деталей, их последующей обработки и сборки (на рис. 1.5 показано штриховой стрелкой). Наибольшее распространение такие интегральные технологии получили в твердотельной электронике, в частности в так называемой планарной микро- и наноэлектронике, когда на поверхности полупроводниковой пластины создаются десятки и сотни миллионов наномасштабных элементов большой интегральной схемы. Чаще всего такие интегральные схемы на одном чипе (как правило, на пластинке из сверхчистого монокристаллического кремния) используют в качестве микропроцессоров или блоков оперативной памяти в персональных компьютерах.

1.2. Наноразмерный фактор в материаловедении

В общей глобальной проблеме нанотехнологий и наноматериалов можно выделить следующие стратегические направления.

1. Нанотехнологии и нанообъекты на атомно-молекулярном уровне. Предполагается, что нанообъекты, работающие на квантово-механических принципах, создаются манипуляцией отдельных атомов, молекул или их самосборкой. Такие технологии размывают границу между веществом и устройством, создаваемом на атомарно-молекулярном уровне. Пока они являются достижением отдельных научных центров и лабораторий.

2. Нанобиотехнологии на клеточном уровне. Предполагается, в частности, работа с эмбриональными стволовыми клетками, адресная доставка лекарственных препаратов, ранняя диагностика заболеваний и т.д.

3. Синтез новых веществ в конденсированном состоянии с использованием наноразмерных реагентов и химических реакций нового типа.

4. Наноструктурированные и наноразмерные материалы функционального и конструкционного назначений, создаваемые с использованием традиционных подходов. На сегодняшнем рынке нанопродукция этого направления представлена наиболее масштабно.

Постоянное совершенствование изделий различного назначения ужесточает требования к материалам и усиливает взаи-

мосвязь материаловедческих и конструкторских разработок. Все чаще наноструктурированные материалы создаются под конкретные конструкции, являясь одновременно и готовыми элементами. Грань между конструкторскими и материаловедческими разработками размывается подобно размыванию грани между веществом и наноустройством на атомарно-молекулярном уровне.

Как правило, природа подсказывает пути дальнейшего развития человеческой цивилизации. Собирая системы по принципу «снизу вверх», она создает все многообразие трехмерного мира. Пример природной сборки – рост кристаллов. По образному высказыванию академика А.В. Шубникова, явления зарождения и роста кристаллов по своему многообразию сравнимы лишь с явлениями настоящей жизни. Поштучная или послойная укладка атомов на кристаллическую поверхность повторяет ее строение. При этом грани даже наиболее совершенного кристалла никогда не бывают идеально плоскими. На фронте кристаллизации образуются ступеньки, высота которых соизмерима с атомом кристаллизующего вещества (рис. 1.6).

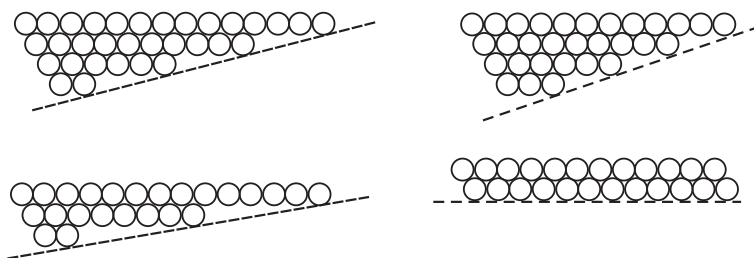


Рис. 1.6. Схема образования моноатомных ступенек на различных кристаллографических гранях

В процессе роста они укрупняются и движутся вдоль параллельно перемещающейся грани растущего кристалла со скоростью, в несколько раз превышающей скорость роста кристалла. На рис. 1.7 показаны ступеньки роста рукотворного монокристалла вольфрама, выявленные травлением.

Объекты нанотехнологий в трех, двух или одном измерении имеют протяженность наномасштаба. Соответственно в этих направлениях квантуются значения энергии электронов. Отсюда возникли понятия квантовых слоев, проволок, то-

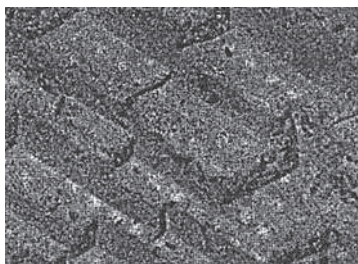


Рис. 1.7. Ступеньки роста на плоскости (100) монокристалла вольфрама (электрохимическое травление), $\times 5000$

чек, которые образуются в результате самосборки. Нанесенные на кристаллическую поверхность кремния атомы другого вещества собираются в островковые кристаллические структуры (квантовые точки), представляющие трехмерные ловушки для электронов. Используя туннельный эффект и кулоновское отталкивание, квантовые точки позволяют управлять движением

одиночных электронов, создавать качественно новые приборы – малоэлектронные транзисторы, квантовые компьютеры.

Нанотехнологии развивались на протяжении XX в. на базе фундаментальных достижений физики, химии, биологии. В материаловедении и химии элементы наноструктуры встречаются уже в работах первой половины XX в.; рис. 1.8 отражает влияние сферических наночастиц немагнитной фазы в матрице железа на его коэрцитивную силу (1950).

В 60-х гг. XX в. появились понятия молекулярного и ионного кластеров с устойчивой химической связью между ато-

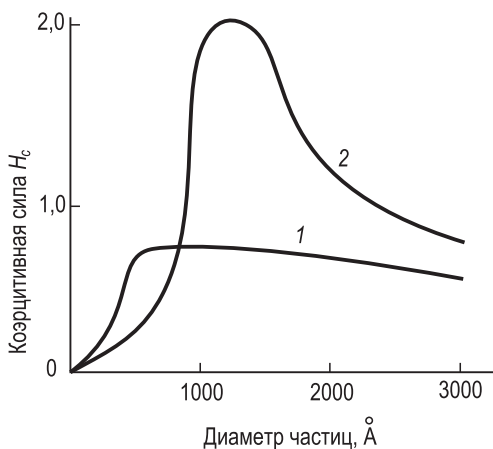


Рис. 1.8. Влияние размера сферических наночастиц немагнитной фазы на коэрцитивную силу железа:

1 – теоретическая кривая; 2 – экспериментальная кривая

мами входящего в них металла (рис. 1.9). В молекулярных и ионных кластерах остов из атомов металла стабилизирован лигандами.

Дальнейшее развитие понятия о кластере как о небольшой группе атомов ионов или молекул позволило использовать его для описания зародышей кристаллизации, а также ассоциаций в жидкостях, расплавах и твердых телах. Установлена зависимость свойств металлического кластера от его размеров. Исчезновение этой зависимости может быть критерием верхнего предела линейного размера наночастиц, конкретного для данного вещества. В настоящее время за верхнюю границу нанообласти (~ 100 нм) условно принимают нижнюю границу элементов больших интегральных схем. Развиваются представления об оболочечной электронной структуре металлических кластеров.

В 70-х гг. XX в. квантово-механическими расчетами предсказана возможность существования стабильных гигантских молекул из атомов одного сорта – углерода, бора, кремния.

В 1985 г. впервые обнаружены полые многоатомные молекулы углерода со сферической поверхностью (*фуллерены*). Наиболее стабильными из них оказались C_{60} и C_{70} (рис. 1.10).

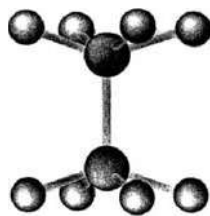


Рис. 1.9. Структура аниона $[Re_2C_{18}]^{2-}$

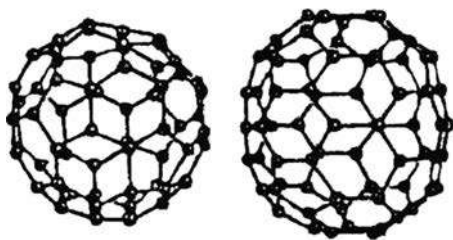


Рис. 1.10. Структура молекул фуллерена C_{60} и C_{70}

Одно из основных преимуществ нанотехнологий – практически неограниченные возможности миниатюризации обрабатываемых объектов и управления их свойствами на атомарно-молекулярном уровне. Это позволяет резко повысить плотность записи и объем перерабатываемой информации, быстроедействие электронно-информационных систем.

Возникнув из потребностей электронно-информационных систем, нанотехнологии быстро продвинулись во все сферы научно-производственной деятельности.

В материаловедении значительный прогресс связан с эффективным влиянием наноразмерности структуры и геометрии на свойства неорганических материалов.

К неорганическим НМ относят наночастицы, нанесенные на подложку или скомпактированные в изделия заданной формы, нанопленки, многослойные ламинаты, массивные полупроизведения, в которых сформирована наноструктура. В простейшем случае она состоит из однофазных наноразмерных зерен, занимающих весь объем массивного материала или готового изделия.

Элементы наноструктуры могут занимать и относительно небольшой объем материала, обеспечивая при этом требуемый уровень свойств и выполняя основную функциональную нагрузку. С ними могут быть связаны квантовые эффекты – тунеллирование, интерференция электронных волн. Приведем пример возможной разработки электронного интерферометра с использованием бикристалла AsAl с продольной границей и двух торцевых кристаллов AsGe (рис. 1.11).

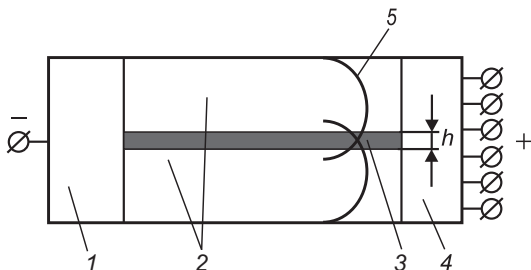


Рис. 1.11. Электронный интерферометр на основе бикристалла:

1 – вход электронной волны; 2 – бикристалл с продольной границей; 3 – продольная граница; 4 – область интерференции; 5 – электронные полуволны

Продольная граница толщиной 2–3 межатомных расстояния может рассматриваться как элемент наноструктуры, который расщепляет падающую на торцевую поверхность (слева) электронную волну и рассеивает образующиеся электронные полуволны. На торцевой поверхности расположения коллекторов (справа) возникают ближайшие максимумы по току. Под воздействием магнитного потока, охватываемого электрон-

ными полуволнами, происходит смещение интерференционной картины. С помощью такого смещения возможно измерение магнитного поля до $4 \cdot 10^{-8}$ Тл. Бикристаллический электронный интерферометр чувствителен к воздействию электромагнитных волн вплоть до СВЧ-диапазона. Он может быть элементом обнаружения слабых магнитных полей и переключателем, управляемым с помощью таких полей.

Отметим некоторые традиционные подходы, развитие и применение которых позволило создавать качественно новые наноструктурированные материалы:

- формирование структуры разной степени дисперсности – от аморфной и нанокристаллической до монокристаллической;
- синтез новых веществ, которые могут быть основой конструкционных и функциональных материалов;
- расширение круга известных веществ, используемых при разработке неорганических материалов;
- глубокая очистка простых и сложных неорганических веществ;
- конструирование композитов с широким комплексом свойств;
- разработка материалов на основе неорганических соединений с аномальными свойствами.

Значителен прогресс в создании наноструктурированных магнитотвердых материалов и постоянных магнитов из них. Высокий уровень магнитных и прочностных характеристик достигнут в деформируемых сплавах системы Fe – Co – Cr в результате распада высокотемпературного α -твердого раствора и выделения обогащенных железом и кобальтом сильномагнитных однодоменных наночастиц в слабомагнитной матрице. Последняя препятствует их взаимному размагничиванию.

Химический состав наночастицы определяет магнитную индукцию B_1 , а ее размер и форма – коэрцитивную силу H_c . Оптимальный размер наночастиц (~ 50 нм) обеспечивает их однодоменную структуру. Формирование такой структуры происходит в результате прецизионной термомагнитной обработки.

Сочетание высокого уровня магнитных и прочностных свойств с температурно-временной стабильностью достигается формированием монокристаллических матриц в результате направленной кристаллизации. Элементы наноструктуры в этом случае обеспечивают требуемый уровень магнитных и прочностных свойств, а монокристаллическая матрица – температурно-временную стабильность.

В магнитных сплавах типа ЮНДК (Fe – Ni – Al – Co) высокий уровень магнитных свойств в значительной степени определяется направленным ростом кристалла вдоль одной из кристаллографических осей [100], [001] и [010] и соответствующей ориентацией магнитных моментов доменов. Постоянные магниты с такой структурой нашли применение в двигателях стыковочных узлов космических аппаратов, в системах навигации и управления контроля за подземными ядерными взрывами и надвигающимися землетрясениями.

Перспективны СВЧ-поглощающие многослойные материалы с нанодисперсными наполнителями, нанокompозитные покрытия для защиты критически важных объектов от воздействия полей различной природы.

Найдут широкое применение магнитопласты – композиты на полимерной связке с нанодисперсными магнитомягкими или магнитотвердыми наполнителями. К этой группе материалов относятся металлопласты (металлическая связка), магнитоэласты (связка на основе резины). По сравнению с другими магнитами магнитопласты привлекательны более низкой плотностью (5,5...6 г/см³), меньшими энерго- и трудозатратами при их производстве, большими возможностями при формировании магнитных свойств. В качестве нанодисперсных наполнителей может использоваться весь спектр магнитных материалов.

Представляют большой интерес нанопористые материалы. Нанопористая керамика может быть использована для разделения газожидкостных смесей, легких изотопов, фильтрации микробиологических объектов. Нанопористые тантал и ниобий перспективны для изготовления конденсаторов повышенной емкости. Селективное извлечение из кристаллической решетки монокристалла NbC металлических атомов позволило получить однородный нанопористый материал с алмазоподобной решеткой. Размер образовавшихся пор определялся параметрами кристаллической решетки исходного карбида. Такой материал – эффективный адсорбент водорода. Подход к его созданию может быть использован для формирования ловушек одиночных электронов (квантовых точек).

Имеются статистические данные в отношении многих металлических материалов: уменьшение размера зерна в области наномасштаба в 10 раз увеличивает предел прочности в 3 раза. Вполне реальной становится задача создания сверхлегких материалов с прочностью, намного превышающей прочность лучших марок стали.

Высокий уровень магнитных свойств и температурно-временной стабильности постоянных магнитов с элементами наноструктуры в монокристаллической матрице показан в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Сравнительные характеристики постоянных магнитов с поли- и монокристаллической структурой

Материал	Структура материала	Остаточный индукционный ток, мА	Коэрцитивная сила, А/м	Максимальная энергия, кДж/м ³	Температурный коэффициент, %
Fe-Ni-Al-Co	Поликристалл	0,25...0,90	92...120	36,0...44,0	-0,024
	Монокристалл	1,05...1,20	115...120	80,0...105,0	-0,018
Fe-Co-Cr	Поликристалл	1,05...1,5	40,0...47,0	32,0...44,0	-0,024
	Монокристалл	1,4...1,5	68,0...70,0	72,0...80,0	-0,020
Na ₂ Fe ₁₇	Спеченный	0,9	690...760	150...180	-0,03
	Монокристаллический	1,2	760...780	280	-0,04

Перспективной основой для создания материалов с уникальными магнитными свойствами могут быть фуллерены. В них допируемые атомы могут замещать атомы углерода, располагаться во внутренней полости и междоузлиях кристаллической ГЦК-решетки. Возможно присоединение к молекуле-фуллерену радикалов, содержащих переходные металлы. Фуллерены с расположенными во внутренней полости тербием, гадолинием и диспрозием приобретают свойства магнитных диполей, которыми можно управлять внешним магнитным полем. Расположенные на поверхности жесткого диска, они могут повысить плотность записи до $4 \cdot 10^{12}$ бит/см² против 10^7 и 10^8 бит/см² соответственно для известных магнитных и оптических дисков.

Фуллерены могут быть также перспективными сверхпроводниками. При их взаимодействии со щелочными металлами образуются соединения A_3C_{60} с температурой перехода в сверхпроводящее состояние в пределах 10...55 К. Синтезированы металлофуллерены Cu_nC_{60} с температурой перехода 122 К. При внедрении атомов щелочных металлов в кристаллическую ГЦК-решетку C_{60} увеличиваются ее параметры, уменьшается перекрытие волновых функций и сужаются

электронные зоны. Это приводит к повышению плотности состояний на поверхности и, как следствие, к росту температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Фуллерены и нанотрубки из углерода активно поглощают жидкие и газообразные вещества. В зависимости от располагающихся в их внутренней полости веществ они могут быть сверхпроводниками, обладать заданными эмиссионными свойствами, электро- и теплопроводностью. Одна молекула-фуллерен может разместить во внутренней полости три атома водорода, что открывает возможности для разработки энергоносителей нового класса. Имеется информация об использовании фуллеренов в аккумуляторах, функционирование которых основано на реакции образования соединений $C_{60}H_{36}$. Энергоемкость таких аккумуляторов в 5 раз больше известных металлгидридных никелевых батарей.

При переходе в нанометровый диапазон радикально изменяются каталитические свойства вещества по сравнению с массивным состоянием. Основная причина – резкое увеличение отношения поверхности к объему. Для наночастиц золота диаметром 20...50 нм удельная поверхность составляет $2 \text{ м}^2/\text{г}$, а при диаметре 2 нм – $150...200 \text{ м}^2/\text{г}$. Дополнительный вклад вносит изменение морфологии поверхности, кристаллической и электронной структуры наночастиц. Как результат – увеличение количества активных центров на поверхности наночастиц. В связи с этим отметим высокую каталитическую активность переходных металлов, особенно платиновой группы, нанесенных на поверхность оксидных наноносителей.

Высокая химическая активность наночастиц позволяет реализовать реакции, не протекающие с массивными реагентами, например синтезировать соединения алюминия и меди с калием и натрием, вольфрама и кремния – с цинком. До настоящего времени отрицалась возможность физико-химических взаимодействий в этих системах. Реакция образования соединения $AlNa$ протекает с большим тепловым эффектом ($\Delta H = -70 \text{ ккал/моль}$).

Даже следы какой-либо примеси могут радикально изменить свойства нанообъекта, особенно создаваемого на атомно-молекулярном уровне. В связи с этим ряд научных центров и фирм формирует свои требования к примесному составу веществ, используемых в нанотехнологиях. Одно из них – суммарное содержание примесей не должно превышать 100 нг на 1 г основного вещества. Это соответствует примерно чистоте, достигнутой к настоящему времени на германии, ртуты, галлии.

Жесткие требования к суммарному содержанию примесей могут быть выполнены только при использовании модульных технологий очистки веществ, включающих комплекс химических и физико-химических методов. Общая технологическая схема определяется физико-химическими свойствами основного вещества, его примесным составом и требованиями к примесному составу конечного продукта. Каждый из включенных в технологическую схему методов эффективен для удаления определенной группы примесей. При очистке тугоплавких и редких металлов на финише, как правило, используют зонное рафинирование с электронно-лучевым или плазменно-дуговым нагревом (рис. 1.12, 1.13).

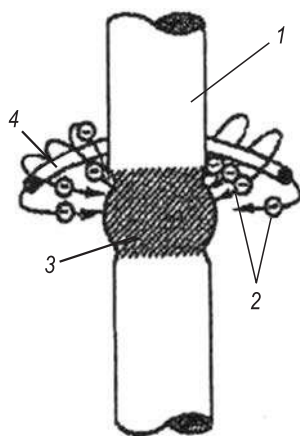


Рис. 1.12. Схема электронно-лучевой зонной плавки:

1 – цилиндрический образец; 2 – электроны, ускоренные электростатическим полем между катодом и образцом; 3 – расплавленная зона; 4 – катод

Наряду с достижением высокой суммарной чистоты не менее трудная задача – сохранить достигнутую чистоту в процессе технологического передела для получения конечного нанопродукта с заданными свойствами. Достигнутый уровень чистоты должен сохраняться и в процессе эксплуатации нанобъекта или изделия из наноструктурированного материала.

Нанотехнологии могут представлять экологическую опасность не только непосредственно в производственных помещениях, но и в результате потребления нанопродуктов (питание, парфюмерия, фармакология). Попадая в конечный продукт, наночастицы несут серьезную угрозу здоровью человека. Они могут проникать в клетки и повреждать биологические структуры, нарушать их функции и т.д. По этой причине при разработке нанотехнологий необходимо предусматривать защиту организма человека от их вредного воздействия. Например, предложено вместо наноносителей катализаторов применять наномембранные фильтры-катализаторы. Для реакций гидрирования – дегидрирования они изготавливаются из сплавов палладия с редкими металлами, которые наносятся

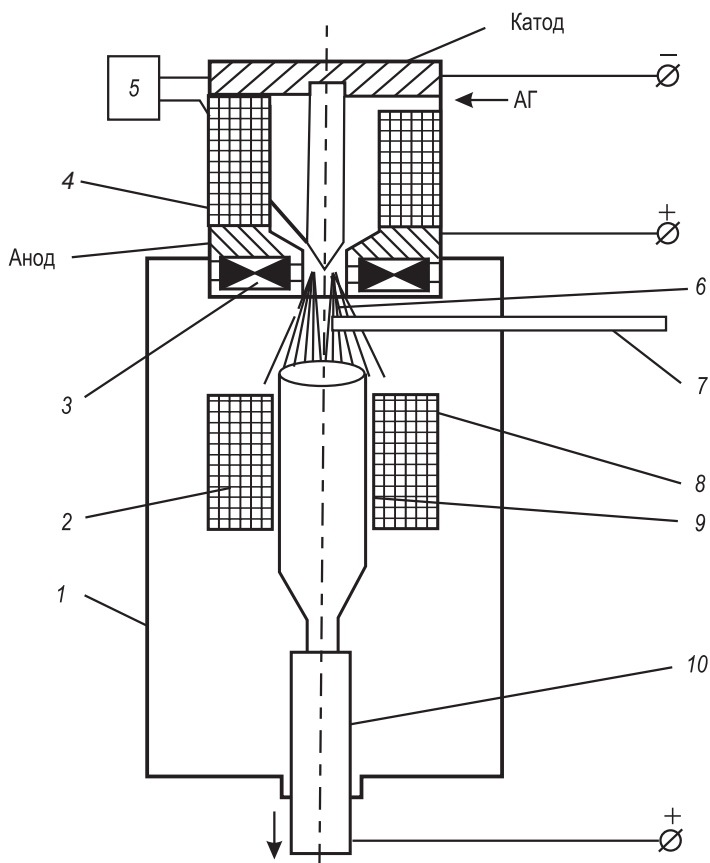


Рис. 1.13. Схема плазменно-дуговой зонной плавки:

1 – рабочая камера; 2 – подогреватель; 3 – магнитная система; 4 – вспомогательный электрод; 5 – блок бесконтактного возбуждения дуги; 6 – плазма; 7 – исходный материал; 8 – расплав; 9 – монокристалл; 10 – шток

на керамику с направленными порами (рис. 1.14). Такие композиты обеспечивают получение водорода особой чистоты и катализ реакций гидрирования – дегидрирования, протекающих на поверхности мембраны. Попадание нано-оксидных носителей и палладиевых катализаторов в конечный продукт полностью исключается. При наноразмерной толщине палладиевой пленки ее водородопроницаемость возрастает в несколько раз по отношению к микронной тол-

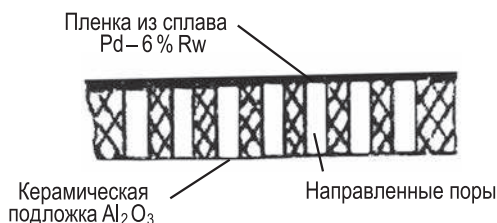


Рис. 1.14. Композитный фильтр — катализатор с нанопленкой, нанесенной на подложку из пористой керамики

щине. Пленка становится прозрачной для водорода даже при комнатной температуре.

Функциональные наноструктурированные материалы могут работать в экстремальных условиях. Высокая химическая активность и склонность к самоагрегации наночастиц с потерей достигнутого уровня свойств требует решения проблемы стабильности. Отметим некоторые пути ее решения:

- получение кластеров с «магическими» числами, отвечающими максимальной энергии межатомной связи;
- регулирование состава и структуры подложки, на которую наносятся наночастицы и нанопленки;
- получение наноматериалов из тугоплавких и химически стойких веществ;
- целенаправленное допирование наряду с сохранением достигнутого уровня чистоты нанобъекта или наноструктурированного материала;
- использование инертных полимерных матриц с нанодисперсным наполнителем;
- формирование элементов наноструктуры в монокристаллической матрице.

Успехи естественных наук всегда оказывали влияние на экономику и социальную сферу. Академик Ю.Д. Третьяков отмечает, что междисциплинарный характер нанотехнологий отражает не только интеграцию естественных наук, но и интеграцию естественных наук с гуманитарными (социологией, этикой, психологией).

Высокий уровень наукоемкости нанотехнологий требует разработки новых подходов к оценке их экономической эффективности и качества продукции с учетом ее стратегического значения. Возникает проблема оценки экономических рисков, связанных с производством и применением нанопродукции.

Экологическая угроза требует разработки и применения норм и правил, регламентирующих производство и потребление нанопродуктов, разработки методических рекомендаций по оценке их безопасности.

Получение наноструктурированных материалов (наноразмерных частиц, пленок, композитов) позволит поднять на новый уровень конструкторские разработки и технологические процессы, повысит качество потребляемых человеком продуктов, окажет влияние на экономику и социальную сферу.

1.3. Фундаментальные науки и нанонаука

Для дальнейшего рассмотрения материала полезно будет вспомнить некоторые базовые научные принципы, затрагивающие физику, химию, биологию, материаловедение и технику, необходимые для понимания наномасштаба.

Представление человека о физическом мире основывается на существовании двух частиц, меньших, чем атом. Эти частицы – *протон* и *электрон* (*нейтрон* – комбинация данных частиц). Хотя существуют и субатомные частицы (кварки, адроны и т.п.), протоны и электроны в некотором смысле представляют собой простейшие частицы, необходимые для описания материи. Электрон был открыт в начале XX в. Электроны очень легкие (в 2 тыс. раз легче наименьшего атома (водорода)) и обладают отрицательным зарядом. Протоны, составляющие оставшуюся часть массы водорода, имеют положительный заряд. Взаимодействие двух электронов описывается фундаментальным законом электрического взаимодействия. Силу взаимодействия можно выразить простым уравнением, которое иногда называют *законом Кулона*: для двух заряженных частиц, разделенных расстоянием r , сила, действующая между ними, $F = Q_1 Q_2 / r^2$, где Q_1 , Q_2 – заряды частиц соответственно. Если обе частицы – электроны, то Q_1 и Q_2 имеют одинаковый знак (а также одинаковое значение), следовательно, F – положительное число. Когда на частицу действует положительная сила, эта частица отталкивается. Поскольку *одноименные заряды отталкиваются* (например, два одноименных полюса магнита трудно приблизить друг к другу), два электрона не желают сближаться. Обратное утверждение также справедливо. Если есть две частицы с противоположными зарядами, сила, действующая между ними, будет отрицательной;

эти частицы будут притягиваться. Значит, *разноименные заряды притягиваются* что вытекает непосредственно из закона Кулона. Из данного закона также следует, что сила взаимодействия мала, если частицы удалены друг от друга (расстояние r становится очень большим). В этом случае два электрона, расположенных близко, будут отталкиваться до тех пор, пока расстояние между ними не окажется настолько велико, что сила их взаимодействия станет несущественной.

Когда поток электронов создает электрический ток, бывает полезно описать, что происходит в пространстве, из которого уходят электроны. Такие участки пространства называются *дырками*, их нельзя назвать действительными частицами, это просто места, где должны были быть электроны и куда элементы стремятся попасть.

Электроны могут не только формировать ток, они отвечают за химические свойства атома, к которому относятся (ниже эта тема будет рассмотрена подробнее). Атом состоит из плотного тяжелого ядра с положительным зарядом, окруженного группой электронов, вращающихся вокруг ядра и имеющих (все электроны) отрицательные заряды. Поскольку ядро и электроны имеют противоположные заряды, электрические силы удерживают атом вместе почти так же, как гравитация удерживает планеты вокруг Солнца. В ядре сосредоточена основная масса атома – порядка 1999/2000 массы водорода и еще большая доля других атомов. В природе существует 91 элемент, и атомы каждого из них имеют различный заряд ядра. Положительный заряд ядра равен числу протонов, которые в нем содержатся, так что наиболее легкий атом (водород) имеет заряд ядра +1, второй по легкости (гелий) – +2, третий (литий) – +3 и т.д. Самый тяжелый из встречающихся в природе атомов – уран – имеет заряд ядра +92. (Можно подумать, что 91-й атом будет иметь заряд +91, но элемент с номером 43 (технеций) не встречается в природе, поэтому при подсчете его пропускают.) Все сказанное отражено в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

В незаряженных атомах число электронов точно уравнивает заряд ядра, значит, существует один электрон на один протон. Водород имеет один электрон, гелий – два, литий – три, а уран – 92.

Поскольку все электроны упакованы вокруг ядра, обычно атомы с большим числом электронов несколько больше атомов с меньшим числом электронов. Если число электронов не равно заряду ядра (числу протонов), атом имеет ненулевой заряд и на-

зывается *ионом*. Если число электронов больше числа протонов, суммарный заряд отрицательный и ион называется *отрицательным ионом* (*анионом*). Если число протонов превышает число электронов, возникает обратная ситуация и *положительный ион* (*катион*). Положительные ионы несколько меньше нейтральных атомов с тем же ядром, поскольку они содержат меньше электронов, которые ближе расположены к суммарному положительному заряду. Анионы несколько больше нейтральных атомов из-за дополнительных электронов. Все атомы имеют размер порядка 0,1 нм, а наибольший диаметр у урана – около 0,22 нм. Следовательно, все атомы приблизительно отличаются друг от друга не более чем в 3 раза, и все они немного меньше наночастиц. Атомы являются фундаментальными строительными блоками всей природы. Их можно представлять как кирпичики разного цвета, размера и делать любые стены, башни, здания. Это «строительство» подобно объединению атомов в молекулы.

Когда атомы связываются в стационарную структуру, они формируют молекулу. Можно построить все, что не противоречит нескольким базовым законам физики, касающимся сборки частей. Природа и нанотехнология имеют 91 элемент, атомы этих элементов приблизительно сферической формы, но различаются по размерам и способности взаимодействовать и соединяться с другими атомами. Существует множество различных молекул – миллионы известны, а сотни новых синтезируются или открываются каждый год. На рис. 1.15 показано несколько молекул, содержащих от 2 до 21 атома. Размер любой молекулы, состоящей из 30 или более атомов, превышает 1 нм.

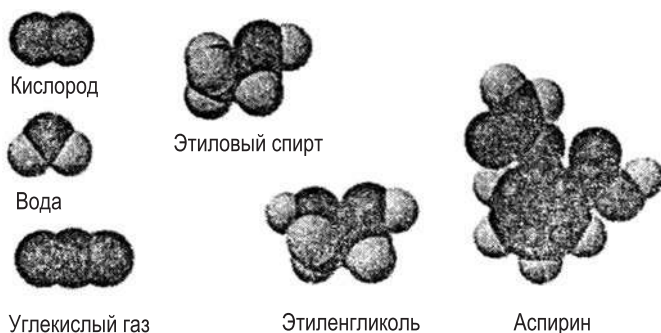


Рис. 1.15. Модели некоторых распространенных небольших молекул. Белые сферы представляют собой водород, темные – углерод и кислород

Для того чтобы сформировать молекулы, атомы связываются вместе. Существует множество типов химических связей, но все они порождены взаимодействием электронов атомов или ионов. Напомним, что положительный ион будет притягиваться к отрицательному, что сила притяжения описывается законом Кулона. Это и есть то притяжение, которое формирует связи, например в поваренной соли (хлорид натрия). Разрыв и формирование связей является химической реакцией. Поскольку электроны отвечают за связи, а химические реакции – это просто создание и разрыв связей, можно утверждать, что электроны отвечают за химические свойства атомов и молекул. Если изменить электроны, изменятся свойства. Хороший пример тому – опять же поваренная соль. И натрий, и хлор (два задействованных атома) ядовиты для человека, если их употреблять по отдельности. Если же их объединить, они безопасны и съедобны.

Связи являются ключом к нанотехнологиям. Они объединяют атомы и ионы в молекулы и сами могут действовать как механические устройства – петли, опоры или структурные составляющие машин, имеющих наноскопические размеры. Для микроскопических и больших устройств связи – это просто средство создания материалов и реакций. В наном мире, где сами молекулы могут быть устройствами, связи также могут быть компонентами устройств. Меньшие отдельные молекулы обычно встречаются только как пары. Когда они собираются в достаточно массивную единицу, то могут взаимодействовать с другими атомами, ионами и молекулами так же, как атомы могут взаимодействовать друг с другом – через электрические заряды и закон Кулона. Следовательно, хотя отдельные молекулы воды являются газом при комнатной температуре, многие молекулы воды собираются в кластер и могут стать каплей воды, которая уже относится к жидкости. Если охладить жидкость ниже 0 °C, она перейдет в твердое состояние. Жидкая, твердая и газообразная вода имеет одинаковый молекулярный состав, но различается упаковкой молекул. Подобное поведение характерно для многих молекул. Молекула диоксида углерода обычно формирует газ (углекислый газ), но если соберется множество таких молекул, они сформируют сухой лед. Следовательно, определенные твердые материалы могут состоять просто из молекул. Обычно данные молекулы относительно невелики, содержат менее сотни атомов. Крупные

молекулы, называемые *полимерами*, сами являются материалами и ключом к нанонауке.

В основном встречающиеся в природе атомы организуют кластеры с другими атомами. Данный процесс позволяет получать огромные молекулоподобные структуры, содержащие миллиарды миллиардов атомов одного типа. В большинстве случаев они становятся тяжелыми, блестящими, ковкими структурами, называемыми *металлами*. В металлах некоторые электроны могут покидать их «родные» атомы и проходить сквозь толщу металла. Такие текущие электроны составляют электрический ток, и поэтому металлы проводят ток. Примерами устройств, в которых электрические заряды проходят по металлическим структурам, являются удлинители, линии электропередач и телевизионные антенны. Большинство металлов блестящие, поскольку при падении на них света последний рассеивается движущимися электронами. Некоторые материалы, сделанные из подобных атомов, не относятся к металлам. Эти материалы обычно составлены из более легких атомов. Несколько примеров: графит, уголь, алмаз, желтая сера и черный или красный фосфор. Их иногда называют *диэлектриками*, поскольку данные материалы не имеют движущихся электронов, проводящих электрический ток. В общем случае они также неблестящие, потому что нет свободных электронов, отражающих падающий на них свет. Вообще-то, насколько свободен поток электронов в материале – очень важный вопрос для нанотехнологии.

Нанонаука и нанотехнология сфокусированы на материалах: физических и твердых объектах. Традиционно в материаловедении рассматривается три основных класса материалов – *металлы*, *полимеры* и *керамика*. Выше были рассмотрены металлы, обратимся теперь к двум оставшимся классам.

Наиболее распространенными полимерами являются *пластики*. Иногда их называют макромолекулами в том смысле, что они очень большие по молекулярным стандартам (хотя обычно не настолько велики, чтобы их можно было видеть невооруженным глазом, что обычно предполагает приставка «макро»). Большинство полимеров основаны на углероде, поскольку он имеет практически уникальную способность связываться с самим собой. *Полимеры* – это отдельные молекулы, сформированные повторяющимися шаблонами атомов (называемыми *мономерами*), связанными в цепочку. В таком образце, как полистирольная чашка, будет множество различ-

ных структур и цепочки будут иметь различные длины. Полимеры могут «сшиваться», это означает, что цепочки мономеров соединяются с другими цепочками со связями между цепочками. «Сильно сшитые» полимеры не только ведут себя как более привычные металлы, но и часто тяжелее их, поскольку имеют жесткую конструкцию. Возможен альтернативный вариант – вращение цепочек полимеров и спутывание их с формированием очень пластичных и резиноподобных материалов. Этот класс называется *аморфными полимерами*. Примером «сильно сшитого» полимера является поливинилхлорид (материал, применяемый для создания труб и множества других бытовых вещей). Используемые повсеместно полистирольные чашки являются преимущественно аморфными. Простые полимеры, такие как полиэтилен (рис. 1.16) или полистирол, часто используются в технике.

В отличие от металлов углеродные полимеры практически всегда являются изолирующими материалами, поскольку электроны остаются локализованными возле ядра родительского атома и не могут свободно перемещаться по материалу. Тот факт, что указанные вещества являются также и гибкими изоляторами, объясняет их использование для покрытия электрических проводов. Как и стоило ожидать, пластики неблестящие – вспомните вид поливинилхлоридной душевой занавески или полипропиленового каната.

В биологическом мире помимо синтетических (искусственных) полимеров существует множество других полимеров: паутина, молекулы ДНК, хранящие генетическую информацию, белки и полисахариды. Полимеры обычно не проводят электрический ток, но можно создать специальные полимеры, обладающие такой способностью. Данный факт важен, поскольку полимеры легкие, гибкие, дешевые, устойчивые и их легко производить. По этим причинам использование проводящих полимеров для замены природных металлов в некоторых приложениях (от



Рис. 1.16. Молекулярная модель сегмента полиэтиленовой цепочки. Данный сегмент содержит 28 атомов углерода (темные), но в коммерческом полиэтилене имеется более 1 тыс. атомов углерода на нить

таких простых технологических операций, как снятие статического электричества, до таких наноскопических, как создание молекулярных проводов) представляет собой важную сферу.

Последняя область традиционного материаловедения – *керамика*. Керамикой часто (но не всегда) являются оксиды – структуры, в которых один из образующих атомов – кислород. Керамические материалы построены из нескольких различных типов атомов. Глина образована преимущественно из оксида алюминия; песок – из диоксида кремния; огнеупорный кирпич – оксид силиката магния, а оксид кальция необходим в традиционном плиточном деле. Подобно полимерам и в отличие от металлов керамика имеет локализованные электроны, не проводит электричество (хотя при очень сильном охлаждении некоторые керамические материалы имеют свойства сверхпроводников) и обычно неблестящая. Керамика часто очень тяжелая, иногда хрупкая. Этот класс только начинают использовать в нанотехнологиях, но он обладает большим потенциалом для таких приложений, как замена костей.

Итак, мы рассмотрели три основные ветви материаловедения, но не коснулись множества знакомых материалов. Лопата, полная земли, омлет, батон хлеба, дерево, волокна и листья – неоднородные структуры, составленные из множества компонентов, и свойства материала отражают как свойства компонентов, так и уникальные свойства, возникающие при смешивании последних. Данные неоднородные смеси очень необходимы в инженерных приложениях, но большей частью они несущественны в наномире.

Человеку для выполнения специфических биологических функций требуются такие необычные металлические микроэлементы, как цинк, железо, ванадий, марганец, селен, медь и т.д. Однако из общей массы многих растений и животных более 95 % их состоит из четырех элементов: водорода, кислорода, азота и углерода. Эти элементы также преобладают в большинстве синтетических полимеров. Причина достаточно проста. Атомы данных элементов могут формировать значительное количество типов связей, следовательно, природа использует их для построения некоторых очень сложных наноструктур, выполняющих ту же работу, что и в повседневной жизни, а ученые применяют их для получения новых материалов. Например, молекулы в наших телах отвечают за дыхание, пищеварение, регулирование температуры, защиту и все остальное, что требуется телу. Очевидно, что для выполнения этих

функций необходим широкий ассортимент довольно сложных наноструктур.

В общем случае молекулы, встречающиеся в природе, сложны. Чтобы выполнить полезную работу, они должны легко собираться, распознаваться и связываться с другими молекулами. Они также должны получаться в результате биологических процессов и иметь различные свойства. Следовательно, данные молекулы должны быть не обычными, повторяющимися полимерами, такими как полиэтилен или полипропилен, а иметь более сложную нерегулярную структуру.

Существует четыре больших класса биологических молекул. Первые три – белки, нуклеиновые кислоты и углеводы. Все они являются полимерными структурами. Четвертый класс составлен из особенно малых молекул, которые решают специальные задачи.

Первый класс – белки, они выполняют большую часть объема работ в биологии. Наши ногти и волосы состоят в основном из белка кератина, кислород переносится по нашей крови белком гемоглобином, а белок нитрогеназа отвечает за извлечение азота из воздуха (в узелках бобовых) и превращение его в нитраты, способствующие росту растений. Существуют тысячи белков, структуры и функции одних очень хорошо понятны, а другие все еще относятся к категории неизученных. Белки являются «машинами» биологии, функциональными агентами, которые отвечают за все происходящее.

Второй класс – нуклеиновые кислоты, они делятся на две категории: ДНК и РНК. Обе нужны для создания белков, но РНК почти не используются в наноструктурах, поэтому ограничимся рассмотрением ДНК.

Схема ДНК изображена на рис. 1.17. Она состоит из сахарного скелета, содержащего отрицательные заряды из-за наличия атомов фосфора и кислорода. Внутри выстроены плоские молекулы, лежащие одна поверх другой, как колода карт. Каждая «карта» состоит из двух отдельных плоских молекул, слабо связанных мостиками между кислородом или азотом и водородом. Поскольку каждая «карта» фиксирована на правом и левом краях и структура спиральная, ДНК выглядит как двойная спираль (пружина). Когда ДНК смотана, она относительно компактна.

Молекула ДНК является практически уникальной, так как каждая «карта» (*комплементарная пара оснований*) может

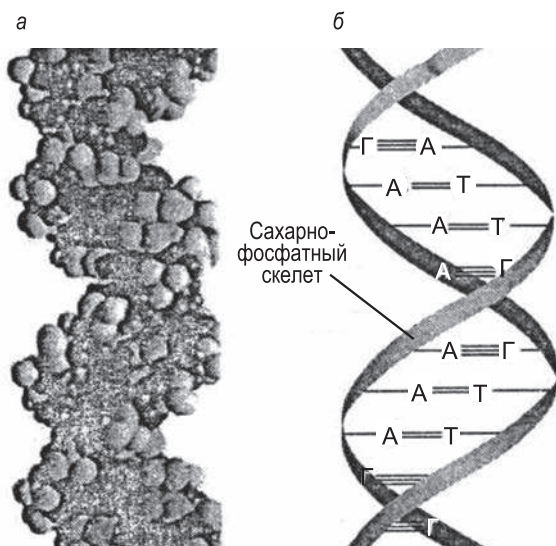


Рис. 1.17. ДНК:

а – компьютерная модель двойной спирали; *б* – схематическое изображение реальных комплементарных пар оснований нуклеиновых кислот, связанных друг с другом

иметь одно из четырех строений (АТ, ТА, ЦГ и ГЦ). Для каждого положения в цепи можно контролировать, какая комплементарная пара присутствует. Это объясняется тем, что две плоские молекулы, составляющие пару, можно выбирать из набора всего четырех молекул, называемых *аденином* (А), *тимин*ом (Т), *гуанином* (Г) и *цитозином* (Ц). А и Т подходят только друг к другу и не подходят ни к Г, ни к Ц. Г и Ц также подходят только друг к другу и не подходят ни к А, ни к Т. Из-за этих ограничений единственными возможными парами являются АТ и ГЦ и противоположные им – ТА и ЦГ. Все они располагаются на двойной спирали в определенном порядке и кодируют все биологические функции. *Генетический код* – просто упорядоченные комплементарные пары в двойной спирали ДНК, это код, считывающийся РНК и белками, которые используют данную информацию для создания белковых биологических структур, составляющих основу жизни.

Третий класс – *углеводы*, они представляют собой просто сахар, сделанный из очень длинных молекул. Все они входят в состав биологических структурных материалов.

В то же время полисахариды неактивно используются в нанотехнологиях.

Четвертый класс – очень малые молекулы. В их число входит вода (необходима для функционирования практически всех биологических организмов), кислород (как основной источник энергии), диоксид углерода (сырье для построения растений) и оксид азота. Последняя молекула очень мала и состоит из азота и кислорода, связанных вместе. Она играет множество ролей в биологии – от «вторичного передатчика» (своеобразный элемент внутриклеточной системы связи) до участия в функции сокращения.

Существуют и другие молекулы, не такие маленькие, но такие же важные в биологических приложениях. В их число входят простой сахар и все молекулы медикаментов. Лекарства обычно действуют, связываясь либо с белком, либо с ДНК и вызывая изменения в функциях этих структур. Иногда связывание небольших молекул является весьма своеобразным и очень важным.

Выше говорилось, что молекулы могут иметь формы и заряды, а это означает, что части молекул состоят из различных атомов и имеют различные плотности электронов. Поскольку закон Кулона гласит, что положительные заряды притягиваются к отрицательным, молекулы могут взаимодействовать друг с другом с электрическими (кулоновскими) силами. Например, на рис. 1.18 показано, как объединяются заряженные атомы и как две молекулы можно связать, основываясь на распределении заряда в молекулярной структуре.

Способность одной молекулы притягивать другую и связываться с ней часто называется *молекулярным распознаванием*.

Молекулярное распознавание может быть очень специфическим. Оно является базовой силой, вызывающей аллергию, при которой определенные длинные молекулы распознаются телом, связываются и подвергаются воздействию больших чужеродных молекул, называемых *аллергенами*. В число аллергенов входят пыльца, сахар и некоторые естественные молекулярные компоненты шоколада, арахиса и т.д. Молекулярное распознавание может использоваться други-

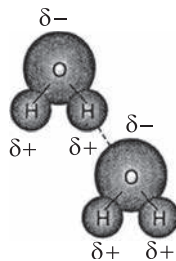


Рис. 1.18. Молекулярная связь двух молекул воды. Символами δ^+ и δ^- обозначены положительные и отрицательные заряды соответственно

ми сенсорными процессами. Наше чувство обоняния основано практически полностью на распознавании конкретных молекул сенсорами в обонятельных луковицах; в результате молекулярное распознавание является причиной того, что мы чувствуем запах розы или свежескошенной травы. Оно также позволяет учуять дым и избежать пожара.

Молекулярное распознавание используется и в биологии. Насекомые привлекают друг друга, производя и испуская молекулы, называемые *феромонами*. Молекулярное распознавание можно применять и в качестве строительной стратегии. Большие биологические молекулы, такие как белки, могут распознавать одна другую и строить при этом клетки, из которых составлены высшие биологические организмы. Молекулярное распознавание отвечает за то, что корень сельдерея жесткий, вода утоляет жажду, клеи склеивают, а нефть плавает по воде.

Молекулярное распознавание является одним из ключевых элементов нанотехнологии. Поскольку большая часть последней зависит от восходящего построения, это позволит молекулам самоорганизовываться или организовываться с помощью такой опорной поверхности, как металл или пластик, – ключевая стратегия при производстве наноструктур. В качестве макроскопической аналогии приведем следующую: если нужно, чтобы люди выстроились по линии, они должны видеть эту линию и место, где им следует стать. В наном мире функцию «зрения» выполняет молекулярное распознавание.

Обычно человек использует свои чувства, чтобы получать информацию об объектах. Свет видится глазами, а молекулы воспринимаются на вкус и запах. Все взаимодействия, влияющие на вкус, обоняние и зрение, требуют потока электронов по телу. Электрические заряды движутся по нашим нервным системам, чтобы сообщить мозгу, что нога споткнулась или рука вспотела. Все эти сигналы зависят от движения зарядов, а следовательно, подчиняются закону Кулона для одно- и разноименных зарядов. Вся химия, как мы уже указывали (и даже биология), действительно сводится к электронам. Известно, что металлы содержат свободные электроны, которые могут переносить заряд и отражать свет. Но даже в таких неметаллических структурах, как наши нервы или носы, электрические взаимодействия и кулоновские силы важны. Движущиеся электроны дают энергию – от электрических лампочек до батарей и компьютеров. Закон Кулона является фундаментальным для описания сил, действующих на электрический заряд, а ток,

включающий в себя электроны, движущиеся через материал, имеет определяющее уравнение, которое называется *законом Ома*. Поток электронов сквозь материал называется *током*, обычно обозначается I . Сопротивление потоку тока обозначается R . Напряжение (вынуждающая сила) обозначается U .

По закону Ома (напряжение равно произведению силы тока на сопротивление) работают все электрические и электронные схемы, встречающиеся в повседневной жизни. Нетрудно заметить, что из этого следует. Если есть большая вынуждающая сила и то же сопротивление, сила тока должна увеличиваться. Если держать вынуждающую силу постоянной, но увеличивать сопротивление, сила тока должна уменьшаться. Практически во всех случаях это справедливо. Все интегрированные схемы (чипы) также работают по закону Ома.

Стоит, однако, отметить, что не все подчиняется закону Ома. Существуют сверхпроводники – материалы, в которых нет эффективного сопротивления, и закон Ома здесь не действует. Можно назвать и другие ситуации, включая некоторые специфические наноструктуры (такие, как углеродные нанотрубки), в них данный закон также не работает. Это позволяет создать интересные приложения и задачи, рассматриваемые ниже при обсуждении молекулярной электроники.

До XX в. в физике материалов доминировали представления И. Ньютона, который заложил основы классической механики, развиваемые и дополняемые другими учеными на протяжении последующего времени. Законы Ньютона довольно точно описывают все движения, наблюдаемые в макром мире, такие как движение автомобилей, эффект гравитации и траектория полета футбольного мяча. Однако, когда физики начинают изучать очень маленькие структуры в наномасштабе и мельче, некоторые правила, сформулированные в классической физике, для материалов не работают, как ожидается. Атомы отказываются вести себя как крошечные Солнечные системы, а электроны демонстрируют свойства и волн, и частиц. Из-за этих и других явлений некоторые идеи классической механики были заменены или дополнены новой теорией, названной *квантовой механикой*. Квантовая механика объединяет интересные и дерзкие идеи; в то же время нам достаточно нескольких существенных замечаний. Например, при таких малых масштабах энергию и заряд нельзя складывать непрерывно, их можно прибавлять небольшими порциями. Данные порции называются *квантами*. Изменение заряда иона, например, может произойти только при прибавлении

или вычитании электронов. Следовательно, заряд иона квантуется (увеличивается) на заряд одного электрона. Прибавить половину электрона невозможно.

Многие базовые правила, определяющие поведение наноструктур, – это замаскированные законы квантовой механики. В качестве примеров можно привести следующие задачи. Насколько малый провод еще может проводить электрический ток? Сколько энергии помещается в молекулу до того, как она меняет свое состояние или начинает действовать как ячейка памяти?

Квантовая механика может играть существенную роль во многих вопросах, возникающих в нанотехнологии, включая понимание аспектов оптики, например как свет взаимодействует с материей. Так, цвета отдельных красителей фиксируются с помощью квантовой механики. Большие молекулы, называемые *фталоцианином*, придают синий цвет джинсам, их можно изменить, чтобы они давали зеленоватый или пурпурный цвет, трансформировав химическую или геометрическую структуру молекулы. Данные модификации меняют размер кванта света, взаимодействующего с молекулой, и, следовательно, изменяют воспринимаемый цвет. Подобным образом различные флуоресцентные лампы дают более зеленые или более пурпурные оттенки, поскольку меняются молекулы или наноструктуры, заполняющие трубку и испускающие свет. Даже свет звезд имеет различный цвет, поскольку поступает от звезд с разной температурой и от различных элементов, горящих в атмосфере звезды. Свет также может взаимодействовать с материей другими способами. Если коснуться черной машины в солнечный день, можно почувствовать тепловую энергию, переданную металлу светом солнца. Вещество также может отдавать световую энергию, например при горении или в электрических лампочках. Во всех случаях, интересующих нас, общий объем энергии, задействованной в процессе, не меняется (технический термин – «энергия консервируется»). Однако манипулируя этой энергией, можно получать очень интересные вещи. Когда металлические объекты становятся меньше, кванты энергии (размеры приращения энергии), применимые к ним, становятся больше. Такая связь похожа на поведение барабана: чем туже кожа на нем, тем выше энергия и тон звука. Связь между размером структуры и квантом энергии, который взаимодействует с ней, очень важна для управления светом с помощью молекул и наноструктур и является одной из основных тем в нанонауке.

1.4. Специфика наноматериалов и нанотехнологий

Под «юрисдикцию» законов наномира подпадает широкий спектр процессов, объектов и их свойств (табл. 1.3). Этот мир специфичен; необычному поведению нанообъектов и наноструктур существует множество причин. В данной главе, следуя известному изречению А. Эйнштейна: *«Должно быть возможно объяснить законы физики любой буфетчице»*, попытаемся задуматься над этими причинами, для удобства предварительно обобщив их в несколько групп (рис. 1.19). Удивительно, но несмотря на то что наномир многолик и разнообразен, а поведение нанообъектов и наноструктур зачастую бывает весьма специфичным и даже трудно предсказуемым, никаких особых, специальных «нанофизических» законов для этой области изобретать не требуется. С принципиальной точки зрения все известные краеугольные положения и теории физики, химии, биологии остаются в силе, и никакой новой фундаментальной науки (например, специальной термодинамики, электродинамики или механики) для наношкалы создавать нет необходимости. Образу говоря, если в «наноджунглях» и водятся какие-то экзотические существа, то живут и развиваются они все равно по уже известным законам природы. Однако практические предсказания свойств и поведения вещества в наношкале наталкиваются на серьезные трудности – тому есть ряд причин.

Таблица 1.3. Сравнение нанометрологических средств различного назначения

Характеристика	Место эксплуатации		
	Исследовательские центры	Отраслевые и заводские лаборатории	Цеха промышленных предприятий
1	2	3	4
Назначение	Установление закономерностей и механизмов тех или иных процессов, явлений, эффектов; выявление природы свойств веществ; поиски новых эффектов и наиболее значимых факторов, влияющих на них	Метрологическое обеспечение прикладных исследований, опытно-конструкторских и технологических разработок, аттестация и контроль выпускаемой продукции	Количественная характеристика продуктов и условий их производства; контроль качества продукции; отбраковка и сортировка сырья и продукции

1	2	3	4
Универсальность	Как можно более высокая	Умеренная	Необязательная
Чувствительность и точность	Как можно более высокие	Средние	Достаточные по требованиям установленных норм и стандартов
Диапазон измерений	Как можно более широкий	Средний	Перекрывающий возможные вариации контролируемых параметров
Сложности и стоимость	Не имеют решающего значения	Средние	Как можно проще и дешевле
Длительность, стоимость процедуры и текущего обслуживания	Не имеют решающего значения	Средние	Как можно более низкие
Требуемая квалификация	Высокая	Средняя	Как можно более низкая
Условия эксплуатации	Специальные (чистые комнаты, виброзащита, контролируемая атмосфера, бесперебойное электро- и водоснабжение и т. д.)	Подготовленные лабораторные помещения	Возможны перепады температуры и влажность, запыленность, вибрационные, акустические и электромагнитные помехи, перебои с электро- и водоснабжением, неквалифицированное обслуживание

Первая и самая принципиальная особенность наномира заключается в том, что он находится в пограничной области между непрерывным классическим и дискретно-квантовым мирами. Если первый подход и способ описания согласуются с привычными представлениями, то второй очень необычен, и квантово-механическое поведение систем зачастую противо-



Рис. 1.19. Ключевые факторы, определяющие специфику нанообъектов, наноструктур и нанотехнологических процессов

речит интуитивному пониманию. Кроме того, одни и те же наноструктуры могут демонстрировать как квантовые, так и классические свойства в зависимости от условий наблюдения, применяемой аппаратуры, набора изучаемых или используемых свойств. Так что «наноджунгли» заселены квантово-классическими «химерами», похожими в зависимости от освещения то на одни существа, то на другие.

Дискретность особенно ярко проявляется в частицах (нанокластерах), состоящих из счетного количества атомов (молекул). К этим системам уже не применимы подходы, развиваемые в континуальных приближениях (например, в теории упругости или электродинамике сплошных сред). Вместе с тем малые расстояния между атомами и взаимодействие между ними значительно (зачастую кардинально) искажает их электронные спектры и лишает возможности рассмотрения ситуации через хорошо известные свойства изолированных атомов. Коллективные взаимодействия приводят к зависимости свойств наночастицы от числа атомов N в ней. Часто наблюдается «резонансное» изменение электрических, оптических, химических характеристик при определенных «магических» количествах атомов (или валентных электронов) в нано-

частице. Так, в металлах с гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решеткой «магические числа» N образуют ряд 1, 13, 55, 147, 309, 561, ..., а в гексагональных плотноупакованных (ГПУ) металлах – 1, 13, 57, 153, 321, 581, Каждое число в этих рядах соответствует образованию частички правильной формы с полностью заполненным поверхностным слоем. Такие частички обладают большей стабильностью и встречаются чаще, чем частички с промежуточными значениями N . Существуют аналогичные электронные ряды «магических чисел». В результате ионизационные потенциалы, химическая и каталитическая активность наночастиц испытывают немонотонные изменения с ростом числа атомов в них.

Следует также учитывать, что по мере уменьшения размеров кристаллической наночастицы некоторые элементы ее кристаллографической симметрии будут утрачиваться, т.е. атомная структура наночастицы может становиться все менее симметричной. Наконец, при определенном критическом размере (для металлов – около 1 нм) атомную структуру наночастицы нельзя будет отнести ни к одной традиционной кристаллической решетке, несмотря на то что при больших размерах наночастицы она у этого вещества существует.

Методы квантовой механики хорошо разработаны и дают прекрасные результаты для отдельных атомов и малоатомных молекул. Сфероподобная наночастица с поперечным сечением около 1 нм содержит приблизительно тысячу атомов, а размерами в десятки нанометров – уже миллионы атомов. При таком количестве взаимодействующих атомов в системе решить квантово-механическую задачу «в лоб» невозможно. Необходимо создавать новые расчетные методы, а для вычислений конкретных наноструктур использовать высокопроизводительные суперкомпьютеры.

Методы сплошных сред, хорошо работающие в макрошкале, также нельзя безоговорочно применять к нанообъектам, поскольку в последних уже начинают ощущаться атомно-молекулярная дискретность и градиент свойств по направлению к поверхности. При этом свойства вещества отличаются от макроскопических, зависят от расстояния до внешних или внутренних границ, размеров и формы объекта. Другими словами, задача становится нелинейной и нерешаемой в общем виде. Все вместе взятое требует новых подходов и методов инженерного конструирования и расчета наноструктур.

С уменьшением характерных размеров R^* объекта очень существенным во многих случаях является увеличение роли поверхности и поверхностных сил. Этот фактор в наном мире определяюще важен, проявления его очень многообразны. С объемными силами (гравитационными, магнитными, инерционными) человек сталкивается непрерывно и ежесекундно. Они первыми были и открыты, и описаны. Силы, действующие на поверхности тел (молекулярные, электростатические, адгезионные, капиллярные), были описаны позже. Это и не удивительно, поскольку первые растут пропорционально объему, т.е. в третьей степени от характерных размеров тела R^* , т.е. $(R^*)^3$, а поверхностные – медленнее, пропорционально площади поверхности, т.е. как $(R^*)^2$. В связи с этим в привычном мире с характерными размерами порядка 1 м объемные силы доминируют над поверхностными. Однако при $R^* \leq 1$ мкм ситуация меняется на противоположную.

Механическое поведение таких мелких частиц становится очень необычным: например, они не падают вниз подобно камню, а могут находиться бесконечно долго во взвешенном состоянии в воздухе или жидкости (вспомните туман, состоящий из мелких капелек воды); эти частицы склонны к агломерации. Человек не может ходить по воде «аки посуху» – «объемная» сила тяжести слишком превышает силу поверхностного натяжения воды, а, например, насекомое водомерка, будучи примерно в 1000 раз меньше по размерам (а по массе – в 1000^3 , т.е. в 1 млрд раз) – легко.

Еще большее значение поверхность имеет при формировании физико-химических свойств частицы. Дело в том, что атомы, находящиеся на самой поверхности, а также во втором, третьем приповерхностных слоях, обладают свойствами, весьма отличными от объемных. Это обусловлено тем, что в объеме каждый атом симметрично окружен другими атомами, а в приповерхностных слоях симметрия нарушена. В результате наночастица, содержащая одни и те же атомы, оказывается состоящей из двух областей: внутренней с обычными свойствами и приповерхностной со значительно измененными свойствами. По этим причинам в нанохимии критерием, по которому объект относится к наночастицам (а не, скажем, к ультрадисперсным порошкам), обычно считают примерное равенство количества «поверхностных» и «объемных» атомов. В зависимости от формы наночастицы данному критерию соответству-

ют полное число атомов $N = 10^3 \dots 10^5$ и средние размеры частицы около 10 нм (рис. 1.20). В наноматериаловедении компактированных наноструктурных (нанокристаллических) материалов можно ввести аналогичный критерий – равенство (по порядку) количества атомов в самой структурной единице (зерне, отдельной фазе многофазного материала и т.п.) и в межзеренных границах. При обычно принимаемой толщине межзеренной границы $\delta = 1 \dots 2$ нм такое равенство достигается при характерных размерах зерна около 5...10 нм.

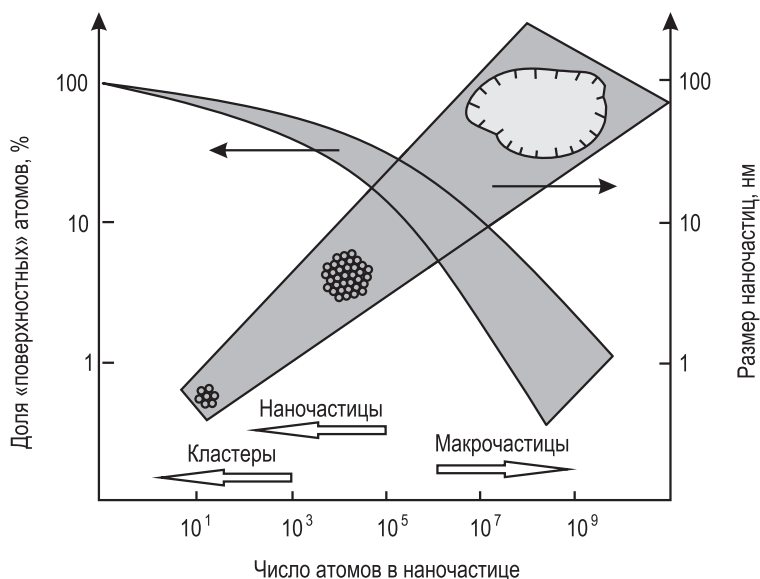


Рис. 1.20. Зависимость средних размеров наночастицы и доли атомов, находящихся в поверхностном слое, от числа атомов в ней (размытость зависимостей обусловлена влиянием формы частицы на обе характеристики)

Ключевую роль в нанотехнологиях играют сильные размерные эффекты, проявляющиеся в наномасштабе практически в любых свойствах материалов. В макрообласти типично и привычно отсутствие зависимости любых характеристик вещества от размеров (например, электропроводность, теплопроводность, прочность, оптические и магнитные характеристики практически не зависят от размеров образца R^* , если $R^* \sim 1$ мм). В нано-

области, напротив, типичны сильные нелинейные размерные проявления свойств. С одной стороны, это сильно усложняет предсказание поведения материалов при $R^* < 100$ нм, но, с другой стороны, дает дополнительную возможность направленного влияния на их характеристики.

С обычной точки зрения размерные эффекты очень непривычны. Действительно, трудно себе представить, что, например, при дроблении кусочков сахара или поваренной соли, начиная с некоторых размеров, полученные частицы этих веществ перестанут быть сладкими или солеными, изменят свой цвет или электропроводность, из магнитного состояния перейдут в немагнитное или станут токсичными. Однако подобным образом могут измениться свойства любых веществ при переходе в область наномасштаба. Не следует воспринимать приведенный пример с кусочками сахара или соли буквально, это всего лишь образ, но во многих веществах именно так, радикально, и меняются свойства при уменьшении размера частиц.

Таким образом, зависимость свойств материалов от характерного размера структуры R^* можно разбить на три области.

В первой – *макроскопической* – свойства малочувствительны к размерам образца (хотя и в ней для некоторых характеристик, например механических, иногда приходится вносить поправки на небольшие размерные эффекты).

Во второй – *высокочувствительной к размерам и представляющей интерес для нанотехнологий* – изменения характеристик вещества могут быть очень сильными и носить осциллирующий характер, иметь экстремум или насыщение на уровне, значительно отличающемся от макроскопического (рис. 1.21). Между ними находится третья область структур и свойств – *промежуточная микроскопическая* (в некоторых классификациях *мезоскопическая*).

В области $R^* \leq 10$ нм размерные эффекты становятся такими большими, что специалисты, склонные к метафоричности суждений, говорят о необходимости введения «третьей координаты» в Периодической таблице Менделеева, имея в виду сильную зависимость физико-химических характеристик наночастицы от числа одних и тех же атомов в ней. Следует иметь в виду, что для разных материалов и свойств (даже в одном и том же веществе) граница между размернозависимой и размернонезависимой областями может лежать в разных местах масштабной линейки (типично – в районе единиц-десят-

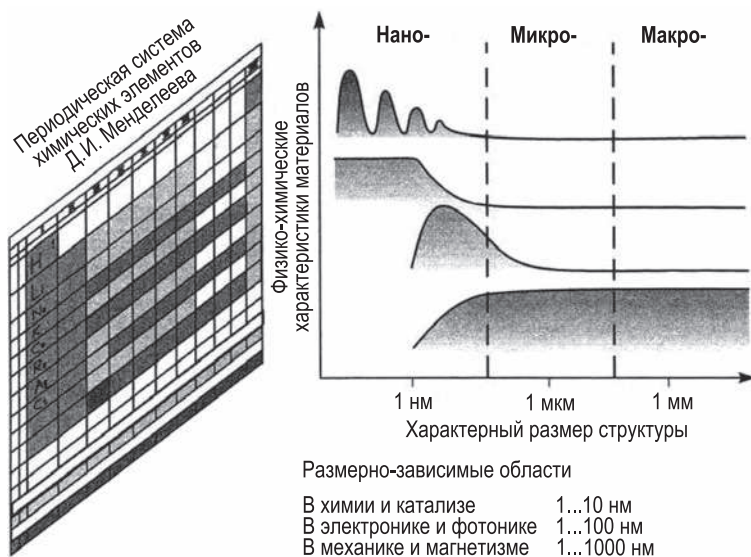


Рис. 1.21. Размерные эффекты как дополнительный фактор, определяющий свойства простых веществ (наряду с положением элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева)

ков, редко сотен нанометров). Важнейшими причинами проявления этих особенностей являются следующие:

- высокая доля «приповерхностных» атомов, которые обладают отличающимися физико-химическими свойствами от объемных. Кроме того, симметрия расположения атомов в приповерхностных слоях может быть изменена в результате процессов релаксации и реконструкции поверхности. На атомно-шероховатых поверхностях возникают террасы, изломы и другие конфигурации атомов, характеризующиеся низкими координационными числами. В итоге приповерхностные слои атомов образуют на поверхности наночастицы псевдофазы, которая может охватить весь ее объем при достаточно малых размерах;
- специфические условия для зарождения новых фаз и фазовых переходов, образования точечных дефектов, дислокационных петель, двойников и др.;
- действие вблизи поверхностей раздела сил зеркального отображения, способствующих очистке объема от дефектов атомарного масштаба;

- проявление квантовых закономерностей поведения и атомномолекулярной дискретности в наноразмерных частицах, состоящих из счетного количества атомов, в частности подбарьерное просачивание, или *туннелирование*, невозможное в классической механике;

- измененный электронный и фононный спектры в наночастицах и малоатомных кластерах, *размерное квантование*;

- увеличенные или уменьшенные кинетические коэффициенты (электропроводности, диффузии, теплопроводности) по сравнению с объемными материалами, переход процесса переноса в так называемый *баллистический режим*, когда частица пролетает через весь объект без единого столкновения с другими частицами и без рассеяния энергии;

- повышенная роль диффузии и атомных перестроек в наноструктурах и на поверхности твердых тел;

- склонность ансамблей наночастиц к *самоорганизации* и *самосборке*, что обусловлено их высокими подвижностью и межмолекулярным взаимодействием, причем роль последнего неуклонно возрастает по мере уменьшения размеров. На этом основана идея новой революционной технологической парадигмы «снизу вверх, или от малого к большому» взамен доминирующей пока традиционной, – «сверху вниз, или от большого к малому»;

- высокая проникающая способность наночастиц (даже имеющих неорганическую природу), позволяющая им преодолевать биомембраны и различные барьеры, что способствует их высокой биологической активности.

Рассмотрим эти ключевые особенности наносостояния более подробно.

Доля атомов α , находящихся в тонком приповерхностном слое (ориентировочно толщиной около 1 нм), растет с уменьшением размера частички вещества R^* (см. рис. 1.20). Легко показать (хотя бы из соображений размерности), что для частицы равноосной формы (сферической, кубической или многогранной) отношение площади поверхности S к объему V растет обратно пропорционально R^* . Иными словами, чем меньше R^* , тем больше отношение S/V . Для частиц сложной формы выражение не такое простое, но все равно при уменьшении размеров частицы площадь ее поверхности будет уменьшаться медленнее, чем объем, а их отношение – возрастать.

Общеизвестно, что атомы, находящиеся на поверхности, обладают свойствами, отличающимися от свойств «объемных» атомов, поскольку они связаны с окружающими их атомами по-иному, нежели

в объеме. Помимо этого в результате ненасыщенности химических связей на поверхности могут произойти релаксация (изменение межплоскостных расстояний) и атомная реконструкция, в результате чего появляется другой порядок расположения атомов. Хрестоматийный пример подобной реконструкции – образование так называемой структуры 7×7 на поверхности монокристаллического кремния. На свободных поверхностях наночастиц могут находиться атомы и молекулы, адсорбированные из окружающей среды, оксидные пленки, а во внутренних (межфазных, межзеренных) – сегрегированные атомы, избыточные вакансии и т.п. Растворимость последних в объеме и вблизи поверхностей раздела также различна, и этим обусловлены различия в их равновесных концентрациях и образование двойных электрических слоев (в диэлектриках, полупроводниках, суспензиях). Дополнительные особенности появляются у атомов, находящихся на краях монокристаллических террас, уступов и впадин, т.е. там, где координационные числа значительно ниже, чем в объеме и на гладкой поверхности. Это может резко увеличить химическую и каталитическую активность, сорбционную емкость и другие параметры поверхностных слоев.

Взаимодействие электронов со свободной поверхностью приводит к появлению у них особых специфических приповерхностных состояний (уровни И. Тамма), что отражается на электронных свойствах тонких приповерхностных слоев.

Теплоотвод джоулева тепла от проводников также улучшается с уменьшением их сечения, поскольку рассеиваемая энергия падает для цилиндрической проволоки пропорционально $(R^*)^3$, а площадь теплоотвода – как $(R^*)^2$, что гораздо медленнее. Для плоских проводников, лежащих на подложке, теплоотвод также улучшается пропорционально $(R^*)^{-1}$. Это дает возможность доводить плотность тока в проводящих дорожках интегральных микросхем без их повреждения до величин, не достижимых в макроустройствах.

По совокупности вышеназванных и других причин свойства приповерхностных слоев и внутренних объемов всегда заметно различаются. Таким образом, даже химически однородные наночастицы можно уподобить двухфазным, состоящим из ядра и окружающей его оболочки. При $R^* < 2 \dots 3$ нм практически все атомы становятся «приповерхностными», а объемная фаза исчезает.

Все вместе взятое составляет фундаментальное основание для рассмотрения приповерхностного слоя как некоего нового

состояния вещества, которым занимается сформировавшаяся несколько десятилетий назад дисциплина «физика поверхности». В связи с созданием и развитием планарных технологий в полупроводниковой промышленности, миниатюризацией в электронике, освоением мембранных технологий эта первоначально академическая наука со временем превратилась в основу новых нанотехнологий.

В процессах кристаллизации из жидкой и газообразной фаз, молекулярно-лучевой эпитаксии (выращивания высокоупорядоченных кристаллов и пленок на монокристаллической подложке), полиморфных и других фазовых превращений в твердых телах большую роль играет образование зародышей новой фазы и их последующий рост. Атомные механизмы образования кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости или газе до сих пор в деталях неизвестны.

Различают гетерогенную и гомогенную нуклеации.

Гетерогенным считается процесс с участием уже существующих неоднородностей в материнской фазе или на контактирующих с ней поверхностях. Это могут быть пылинки, пузырьки газа в жидкости, электрически заряженные объекты, шероховатости стенок сосуда и т.п. В отсутствие этих возмущений зародышеобразование называют *гомогенным*.

Рассмотрим термодинамическую модель наиболее простого случая – гомогенной изотропной нуклеации. Можно допустить, что она в общих чертах правильно описывает процессы зарождения и роста новой фазы при ее конденсации из пара, кристаллизации однокомпонентных частиц из раствора и расплава (в пренебрежении анизотропией их свойств). В этом приближении частицы новой фазы будут отделены от материнской фазы поверхностью раздела, характеризующейся определенной поверхностной энергией, и иметь сферическую форму.

Необходимым условием фазового перехода является пересыщение или переохлаждение системы ниже линии равновесия пар – жидкость или жидкость – твердое тело. Однако из термодинамических соображений ясно, что центры кристаллизации должны иметь размер больше некоторого критического R_c , чтобы затравочный кристаллик начал расти, а не растворяться. Это легко понять, анализируя простейшую модель зародыша, учитывающую выигрыш свободной энергии за счет образования новой фазы F_V и проигрыш в связи с появлением поверхности раздела и связанной с ней дополнительной энергией (F_s) (рис. 1.22). Для сферического

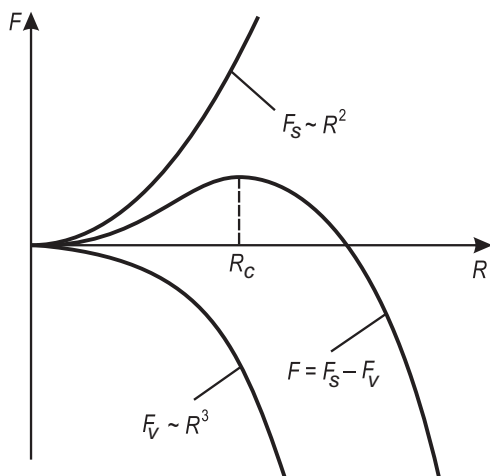


Рис. 1.22. Зависимость свободной энергии F зародыша новой фазы от его размера R : F_S – поверхностная энергия; F_V – объемная энергия; R_c – критический размер зародыша

зародыша первая нарастает пропорционально $(R^*)^3$, а вторая – $(R^*)^2$. Следовательно, их разность – свободная энергия системы – представляет собой кривую с максимумом. Для реальных веществ этот максимум находится в области размеров от 1 до десятков нанометров, что соответствует числу атомов/молекул в зародыше от нескольких единиц до нескольких тысяч. Например, критический зародыш льда в переохлажденной воде содержит около 100 молекул H_2O , для большинства металлов в жидкой фазе критическое число атомов составляет $10^2 \dots 10^3$, а в паровой – несколько десятков. Таким образом, центры кристаллизации представляют собой малоатомные кластеры или наночастицы. Отметим, однако, что правомочность применения понятий поверхности раздела, поверхностной энергии, поверхностного натяжения и в целом равновесной термодинамики к кластеру, состоящему из счетного числа атомов или молекул, требует отдельного обсуждения. Размер зародышей R_c называют критическим, поскольку выживают только те из них, размеры которых превышают данную величину, после чего начинается рост частичек. Зародыши с размерами меньше R_c в массе своей растворяются или испаряются. Образно говоря, в потенциальном профиле для наночастиц существует гора, которую образуемому малоатомному кластеру необходимо преодолеть, чтобы выжить и расти дальше, а не исчезнуть.

Рассмотренная модель гомогенного изотропного зародышеобразования описывает начальную стадию фазового перехода лишь в самых общих чертах. Реально он осложнен многими обстоятельствами. Как правило, малоатомные кластеры обладают определенной степенью упорядоченности, зачатками кристаллографической структуры, а следовательно, и анизотропией свойств. Это влечет за собой отклонение формы зародыша от сферической. Поверхностная энергия разных граней не совпадает и отличается в общем случае от поверхностной энергии макроскопической поверхности твердого тела. Но это можно учесть в выражении для свободной энергии Гиббса путем суммирования отдельных членов, описывающих разные грани.

Ситуация значительно осложняется в случаях, когда новая фаза начинает формироваться внутри твердой матрицы. Как правило, новая и старая фазы различаются плотностью упаковки (занимаемым объемом), кристаллографической симметрией, коэффициентами термического расширения и другими характеристиками, пренебречь которыми нельзя. При этом возникают упругие напряжения и дополнительная энергия, которую необходимо учесть в потенциале Гиббса. При более тщательном рассмотрении также следует принимать во внимание образование различных структурных дефектов (дислокаций, дисклинаций, двойников, дефектов упаковки и др.).

Во многих практически важных случаях задолго до начала гомогенного происходит гетерогенное зарождение новой фазы на различных неоднородностях в переохлажденной среде, связанных с неидеальностью поверхностей стенок сосуда, внесенных подложек и т.п. Размеры этих неоднородностей должны быть сопоставимы с R_c , т.е. соответствовать диапазону размеров наномасштаба. Это означает, что создание новых искусственных центров кристаллизации, устранение старых или изменение их размеров приведет к существенному изменению условий кристаллообразования.

Хорошим примером влияния свойств подложки на процессы кристаллообразования на ней могут служить различные технологии управляемого осаждения тонких слоев. В зависимости от химического сродства, разницы в коэффициентах линейного натяжения, кристаллографической структуры, параметров решетки и других параметров можно получить весьма разнообразные приповерхностные наноструктуры, находящие широкое применение на практике.

Для полноты картины термодинамические соображения следовало бы дополнить кинетическими и в этом свете рассмотреть атомарные аспекты зародышеобразования (каким способом формируется зародыш – поатомным присоединением или агрегацией малоатомных кластеров, каковы позиции и роль атомов катализатора, структурных перестроек по мере роста зародыша и т.д.). Атомные механизмы решающим образом определяют скорость генерации зародышей, их текущую концентрацию, скорость кристаллизации и результирующую структуру в целом. Однако во многих случаях эти вопросы остаются дискуссионными (как, например, вопросы о процессах формирования и роста нанотрубок (НТ)).

Фундаментальные исследования наноструктур, разработка нанопroduкции, контроль технологических процессов и их результатов немыслимы без большого арсенала экспериментальных средств, включающих набор методов и приборную базу, поддерживающую эти методы. Как уже говорилось ранее, в силу ряда причин свойства нанообъектов могут радикально отличаться от свойств макротел, номинально состоящих из тех же атомов и молекул. Вследствии этого при проектировании и использовании нанопroduкции нельзя опираться на табличные данные, справедливые для макрообразцов того или иного материала.

Проблемами измерений, методами достижения их единства и требуемой точности занимается специальная наука – *метрология*.

Метрологические средства целесообразно разделить на три класса:

- научные исследования;
- опытно-конструкторские разработки и заводские (отраслевые) лаборатории;
- технологический контроль в процессе производства, поскольку требования к ним и условия эксплуатации существенно различаются (см. табл. 1.3). Выбор адекватной методики определяется классом исследуемого материала и характеристиками, которые необходимо определить.

В своих основах метрология наномасштабных измерений не отличается от классической, но имеет некоторую специфику. Внимание к проблемам нанометрологии велико. Только в Европе ими занимается более 100 ведомств и организаций. В европейской базе данных *ScienceDirect*, содержащей полнотекстовые копии статей из нескольких тысяч научных журна-

лов, проблемам метрологии посвящено 7 % публикаций, содержащих ключевое слово «нанотехнологии». Международная организация по стандартизации – *International Standard Organization* (ISO) – создала специальный комитет TC 229, призванный координировать работу в области нанометрологии. В Европейском портале по нанотехнологиям также приведен перечень из 134 организаций, занимающихся вопросами нанометрологического обеспечения в развитых странах Америки, Европы и Азии, с указанием адресов, названий подразделений и описанием преимущественных сфер интересов.

Особое значение для нанотехнологии имеют методы, позволяющие исследовать тонкие приповерхностные слои и наномасштабные частицы или морфологические единицы интегрированных систем. В первую очередь они обязаны удовлетворять обычным критериям и требованиям к средствам измерения и анализа (с учетом работы в наномасштабе). Для этого методы должны иметь достаточную чувствительность и разрешение, регулируемую глубину проникновения (начиная от монокристаллических слоев), быть щадящими к исследуемым объектам, допускать однозначную интерпретацию. Немаловажны также простота и доступность.

Абсолютное большинство физико-химических свойств материалов структурочувствительны, т.е. испытывают сильное влияние реального строения на атомно-молекулярном, нано- и микроуровнях, поэтому экспериментальные исследования обычно преследуют три группы целей:

- изучение атомарной и микроструктуры объекта (материала, изделия);
- определение макроскопических физико-химических свойств объекта, его статических и динамических характеристик и возможных откликов на внешние воздействия;
- установление соответствия между реальной структурой и свойствами материала.

Роль теории и компьютерного моделирования – обеспечить понимание природы взаимосвязи макроскопических свойств и микроструктуры объекта.

Обычный человек большую долю информации об окружающем мире получает через визуальное восприятие. Остальные органы чувств играют важную, но все же вспомогательную или дополнительную роль. Недаром говорят, что лучше 1 раз увидеть, чем 100 раз услышать. В связи с этим методы визуализации исследуемого объекта, построения 2D- и 3D-изобра-

жений его поверхности и внутреннего строения играют ключевую роль и в области наноисследований, и в процессе разработки новых нанопродуктов. Однако оптическими методами, даже с привлечением самого совершенного оптического микроскопа, исследовать нанообъекты и наноструктуры невозможно. Принципиальным препятствием является так называемый дифракционный предел: из-за дифракции света (не вполне прямолинейного его распространения вблизи границ объекта) частицы или элементы внутренней структуры, размеры которых существенно меньше длины волны излучения λ (для видимого света $\lambda = 0,4 \dots 0,8$ мкм), огибаются световой волной и становятся плохо различимыми. Для объектов с размерами гораздо большими 1 мкм это не имеет особого значения. Но дифракция не позволяет получать оптические изображения в самом интересном для нанотехнологий диапазоне размеров – меньших или равных 100 нм. Тем не менее современные микроскопы позволяют различать отдельные атомы, т.е. имеют разрешающую способность больше 0,1 нм. Только это не оптические, а электронные или сканирующие зондовые микроскопы.

Следующей важнейшей задачей является установление химического состава и атомарной структуры объекта. В физическом наноматериаловедении к ним добавляется изучение реальной нано- и микроструктуры, т.е. отклонений строения вещества от идеального упорядоченного (например, в виде совершенной кристаллической решетки). Как показывает опыт, именно три фактора (химический состав, атомное строение и дефектная микроструктура), зависящие от технологии, и определяют весь комплекс физико-химических свойств любого материала (рис. 1.23).

Как структуру, так и свойства нанообъектов определяют более или менее традиционными методами. Иногда их приходится несколько модифицировать, чтобы адаптировать к наномасштабам. Для описания отдельных наночастиц, порошков, суспензий, гелей и тому подобного часто необходимо измерить их средний размер или распределение по разме-



Рис. 1.23. Взаимосвязь состава, структуры и макросвойств

рам в ансамбле. С этой целью разработан ряд способов, охватывающий весь нанодиапазон.

Итак, генеральные цели исследования нанообъектов состоят в установлении однозначного соответствия их свойств и поведения со структурой на всех масштабно-иерархических уровнях (атомно-электронном, нано- и микро-), а также в создании фундаментальных научных основ НТ, позволяющих разрабатывать, производить и эксплуатировать материалы и изделия из них с заданными характеристиками.

1.5. История и прогноз развития наноматериалов

Современное производство техногенной продукции очень неэффективно по сравнению с природными процессами как с точки зрения доли полезно используемой массы первичного сырья, так и затрат энергии. Трудно поверить, но в конечный потребительский продукт сейчас превращается около 1,5 % массы добываемого сырья, что катастрофическим образом сказывается на окружающей среде. А потребление энергии (если принимать во внимание теоретически минимально необходимую энергию для химических, структурных превращений, формоизменения объекта технологии, с одной стороны, и реально затрачиваемую на добычу, переработку сырья, металлургическую, химическую, машинную обработку – с другой) еще менее разумно.

Зарождающаяся nanoиндустрия имеет большое будущее, некоторые последствия ее развития очевидны сегодня, другие же станут открываться со временем. С технико-экономической точки зрения основные мотивы развития нанотехнологий состоят в том, что с их помощью возможно:

- радикально изменять свойства традиционных материалов, не меняя их химического состава;
- создавать принципиально новые классы материалов и продуктов;
- применять квантовые размерные эффекты;
- уменьшать размеры изделий вплоть до атомарных с сохранением заданных функций или добиваться придания им совершенно новых;
- эффективно использовать не только синтетические, но и природные или модифицированные наноструктуры (главным образом биологические);

- ставить и решать принципиально новые задачи, неосуществимые в рамках традиционных технологий;
- снижать материалоемкость (в пределе — практически «дематериализовать» производство), энергоемкость, трудоемкость и себестоимость единицы продукции, одновременно резко уменьшая загрязнение окружающей среды отходами производства, и таким образом создавать продукцию, в которой интеллектуальная составляющая будет приближаться к 100 %.

Из общих соображений и простых оценок вытекает, что с уменьшением размеров механическая и электрическая инерционности любого устройства также уменьшаются (так как снижаются его масса, электрическая емкость и индуктивность), тогда как его быстродействие растет. В результате характерное время переключения (перехода наноструктуры из одного состояния в другое) может занимать гораздо меньше 1 нс (10^{-9} с), что особенно важно для информационно-вычислительных и телекоммуникационных систем и является одним из многочисленных достоинств нанотехники. Интегрированные наносистемы (например, микро- и нанороботы) можно будет вводить в организм человека через сосуды кровеносной и лимфатической систем и доставлять практически в любую точку с диагностическими, терапевтическими и хирургическими целями. С минимальными затратами их можно запускать в космос, использовать в беспилотной авиации, разведывательных и оборонных задачах.

Нанореволюция ускорит переход к постиндустриальному этапу развития общества и сделает экономику инновационной по преимуществу, т.е. основанной на знаниях и высоких технологиях, а не на эксплуатации природных ресурсов или крупнотоннажных производств, наносящих большой ущерб окружающей среде, как это происходит в индустриальном обществе. Интересно отметить, что все крупнейшие научно-технические революции были связаны с освоением нового размерного диапазона при изготовлении конечных продуктов и средств их производства. Так, в процессе промышленной революции XVIII в. были разработаны и налажены массовые производства изделий миллиметровых размеров (детали механических часов, металлообрабатывающих и ткацких станков, книгопечатных машин и т.п.) с точностью воспроизведения в доли миллиметра. Информационно-компьютерная революция второй половины XX в. обусловлена изобретением и развитием планарных (тонкопленочных) технологий, позволивших

создавать отдельные компоненты интегральных схем с размерами порядка 1 мкм. Наконец, нанотехнологии начала XXI в. выводят индустрию на нанометровые рубежи.

Разумеется, миллиметр, микрометр, нанометр в этом контексте не следует понимать буквально, т.е. как точное значение размера обсуждаемых объектов. Милли- и микро- (как и микро- и нано-) разделяет три порядка величины, так что, когда говорят, скажем, о микрометровом диапазоне размеров, то подразумевают и единицы-десятки микрометров, и малые доли микрометра, т.е. интервал около двух-трех порядков.

С более широкой точки зрения качественный скачок в будущее, как уже упоминалось ранее, связывают с четырьмя базисными технологиями XXI в.: нано-, био-, информационными и когнитивными (NBIC в английской аббревиатуре). У этих технологий много общего, начиная с подходов и заканчивая охватом жизненно важных проблем, грандиозностью масштабов и последствий их освоения. В этой связи NBIC начинают рассматривать как некую наддисциплинарную, интегративную область знаний, требующую разработки общих методологических основ, научного осмысления и образовательной политики.

Несмотря на то что нанотехнологии только начали перетекать из лабораторий в промышленность, мировой объем продаж нанопродукции в 2007 г. составил около 150 млрд дол., и рынок каждый год растет на 25...40 %, что очень значимо для экономики и человечества в целом. Но чтобы нанотехнологии развивались гармонично и безопасно, необходимо открыто и гласно принимать принципиальные решения, наладить взаимодействие между фундаментальной и прикладной науками, разработчиками новых продуктов и их производителями, рынком и конечными потребителями. Только в таких случаях инвестиции будут оправданными и успешными, а нежелательные последствия погашены.

Когда же человек начал осваивать наномир? Ответить на этот вопрос довольно затруднительно, ведь еще задолго до наступления эпохи нанотехнологий человек не раз сталкивался и даже использовал объекты и процессы, принадлежащие наносфере, не подозревая об этом. Так, биохимические реакции между макромолекулами представляют собой основу жизнедеятельности всей биосферы и человека как ее части. Бродильные процессы при приготовлении вина, пива, сыра, хлеба в присутствии биокатализаторов – ферментов, имеющих наноразмеры; изготовление цветных стекол путем добавки металлических наночастиц; фотохимические реакции с наночастицами

серебра, в результате которых получают фотографические изображения, и многое другое – это только лишь самые масштабные и известные примеры «интуитивной» нанотехнологии. Однако без должного понимания физикохимии нанопроцессов и наноструктур, без мощного научного базиса невозможно их целенаправленное развитие и использование.

В середине XIX в. М. Фарадей экспериментировал с растворами мельчайших частиц золота (спустя полвека было установлено, что частицы имели размеры около 50 нм) и получил первые устойчивые коллоидные растворы (золи) из них. В 1892 г. Д. Ивановским был идентифицирован вирус мозаичной болезни табака, а в 1901 г. У. Рид с сотрудниками выделил вирус желтой лихорадки человека (характерные размеры вирусов, как правило, составляют десятки нанометров).

Современную историю «нанопарадигмы» принято вести от знаменитого доклада – лекции Нобелевского лауреата по физике Р. Фейнмана: *«Там, внизу, полным-полно места: приглашение шагнуть в новую область физики»*, сделанного в 1959 г. на ежегодном заседании Американского физического общества. Впоследствии на эту (в общем-то научно-популярную) лекцию ссылались и цитировали отдельные ее места около 10 тыс. раз самые солидные научные издания. Фейнман обратил внимание на специфику нанообъектов и наноструктур; на то, что законы физики не препятствуют получению изделий методом атомной (или молекулярной) сборки, а скорее даже провоцируют и помогают этому. Также обсуждались возможные направления развития и практические приложения нанонауки. Однако о реальных результатах такого рода в 60-е гг. прошлого века можно было только мечтать. Вплоть до середины 80-х гг. XX в. нанонаука развивалась очагово, без осознания себя масштабной междисциплинарной сферой деятельности, хотя периодически совершала важные открытия. Во многих дисциплинах и отраслях проводились немногочисленные исследования, в которых предметом изучения были нанообъекты и наноструктуры. Например, в физике и неорганической химии это были нанокластеры / наночастицы, в органической химии – полимеры искусственного и естественного происхождения и их надмолекулярные наноструктуры, в биохимии – белки, ферменты, клеточные мембраны, мицеллы и везикулы, в молекулярной биологии – ДНК, РНК. В конце 80-х гг. XX в. большой интерес вызвали работы известного немецкого специалиста-материаловеда Г. Гляйтера с сотрудниками. Они предложили достаточно простой и эффективный

способ создания наноструктурированных материалов путем компактирования предварительно полученных нанопорошков.

Огромный резонанс получила книга «Машины созидания: грядущая эра нанотехнологии», написанная в 1986 г. сотрудником Массачусетского технологического института Э. Дрекслером, в которой автор развил некоторые идеи Р. Фейнмана. В частности, в ней впервые обращалось внимание на возможность выхода из-под контроля самовоспроизводящихся нанороботов, которые, бесконтрольно размножаясь, могут переработать все материалы биосферы в безжизненную «серую слизь». Это научно-фантастическое произведение можно рассматривать как первое предупреждение о скрытых угрозах и опасностях, таящихся в глубинах наномира. (Подобные предостережения в той или иной форме в отношении неосторожного или злонамеренного применения научных открытий многократно высказывались и раньше.) К середине 90-х гг. XX в. отдельные наноостровки стали разрастаться и смыкаться. Стало очевидным – мир стоит на пороге новой научно-технической революции, которая меняет принципы, а затем и парадигмы всей производственной деятельности.

Природа при создании сложных биологических систем действует неизмеримо более экономно. Она широко использует безотходную сборку и самосборку очень сложных структур из простых молекул, селективный (избирательный) катализ определенных процессов при низких температурах и давлениях, замыкает «производственные» потоки и цепи, в которых отходы одного цикла становятся исходным сырьем для другого, и другие ценные приемы.

В упомянутой выше лекции Р. Фейнман фактически сформулировал обширную программу освоения наносферы, сориентированную на создание электроники и вычислительной техники нового поколения путем последовательного уменьшения размеров основных компонентов до наномасштабов. Другой выдающийся ученый современности Нобелевский лауреат Ж. Лен в 1995 г. дополнил призыв Фейнмана: *«А наверху места еще больше»*, имея в виду возможность создания наноструктур путем самосборки молекул в надмолекулярные структуры (получившие название *супрамолекулярные*).

В последнее десятилетие была доказана осуществимость идеи Лена. В перспективе это может стать новым подходом ко всем технологиям современной промышленности: традиционное направление *«сверху вниз»* (т.е. получение деталей или го-

товых изделий из более крупных заготовок путем отделения ненужных частей) дополняется и вытесняется концепцией «снизу вверх», т.е. сборкой или самосборкой изделия путем безотходного молекулярного синтеза из элементарных «кирпичиков» природы – атомов и молекул.

Разумеется, пока это всего лишь интересные эскизы, вырисовывающие картину наиболее характерных в будущем подходов к массовым технологиям. Реально и в каменном веке человек собирал топор из нескольких деталей, а не вытесывал его из одного куска материала, а в эпоху нанотехнологий будут производиться материалы, полуфабрикаты и какая-то часть готовых изделий из крупных заготовок. Таким образом, новая технологическая парадигма «снизу вверх» будет конкурировать, дополнять и стимулировать развитие старой – «сверху вниз».

В этой связи необходимо вспомнить высказывание Б. Гейтса, основателя компании *Microsoft* и знаковой фигуры в мире информационных технологий, которое он сделал в 1981 г.: «640 килобайт оперативной памяти хватит кому угодно». Уже через несколько лет оно стало курьезным, поскольку достигнутые параметры запоминающих устройств на порядок превысили упомянутую цифру и продолжали расти теми же гигантскими темпами. Невозможно удержаться, чтобы не привести еще несколько подобных сентенций.

«Я думаю, что мировой рынок компьютеров составляет примерно 5 единиц», – Т. Уотсон, президент *IBM* (начало 1950-х гг.).

«Ни у кого нет причин захотеть иметь компьютер у себя дома» – К. Олсон, основатель корпорации *Digital Equipment* (1977 г.).

Это, с одной стороны, говорит о том, что в условиях бурного развития высоких технологий даже выдающимся специалистам подчас трудно делать какие-то прогнозы.

С другой стороны, история развития и внедрения новых технологий имеет в изобилии и негативные примеры. Так, в свое время были недооценены некоторые опасности широко-масштабного использования асбестовых волокон, свинцовых красок, пестицидов на основе ДЦТ и др. Недавно появились сведения о возможности провокации опухолей СВЧ-полем сотовых телефонов, канцерогенности фторопласта, который применяется в антипригарных покрытиях бытовой посуды, упаковке и т.д. Вместе с тем некоторые страхи оказались преувеличенными (роботы-служанки, летающие автомобили, еда в таблетках, полное уничтожение приватности и т.д.).

Интересно, что развитие нанотехники идет по сценарию, похожему на сценарий развития информационных технологий (ИТ); 30...35 лет назад только писатели-фантасты и ученые-одиночки говорили об информационном обществе недалекого будущего, пытаясь предсказать социальную значимость и последствия его становления, проникновения ИТ во все сферы жизни. Философское, гуманитарное осознание и освоение ИТ происходило с большим отставанием от технического прогресса в этой области. Социальное неравенство, степень доступности плодов высоких технологий, различия в глубине влияния на интеллектуальный и духовный рост, например жителей столицы и регионов, а тем более крупных городов и сел, зачастую не сглаживаются, а, напротив, обостряются, что приводит к еще большему социальному расслоению и неравенству. «Цифровая» неграмотность, как и любая другая, приводит к резкому сужению возможностей развития человека, успешного выстраивания деловой, профессиональной карьеры, социального статуса.

Нанотехнологии сейчас находятся примерно на такой же стадии развития, что и ИТ три десятилетия тому назад. Вместе с тем они способны оказать еще более сильное влияние на общество; поэтому было бы очень важным и нужным использовать опыт, накопленный в продвижении ИТ в широкие слои общества и экономику, при прогнозировании социальных последствий нанотехнологий.

Таким образом, во многом проблемы развития нанотехнологий являются общими для высоких технологий, и они уже возникали и раньше в связи с освоением электричества, атомной энергии, ИТ.

На рис. 1.24 количество патентов отложено по ординате в логарифмической шкале, а время по оси абсцисс – в обычной. Линейный характер зависимостей в такой полулогарифмической шкале означает экспоненциальный рост активности, что характерно и для других показателей развития НТ. Из рис. 1.25 и 1.26 видно, что темпы роста объемов рынка различной продукции тем выше, чем меньше размеры компонентов изделия. В этой связи передовые страны в течение последних десятилетий планомерно перестраивают экономику на инновационные рельсы, где успех определяют фундаментальные знания и высокие технологии. А крупнотоннажные, экологически вредные отрасли производства, не требующие высокой квалификации персонала (топливно-сырьевой комплекс, химическое производство, сельское хозяйство и т.п.), выводят за пределы своих

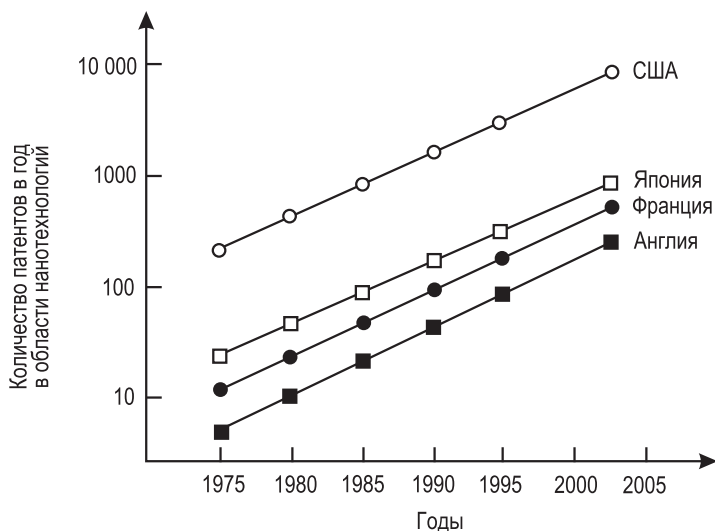


Рис. 1.24. Динамика роста числа патентов в области нанотехники и нанотехнологий для некоторых стран

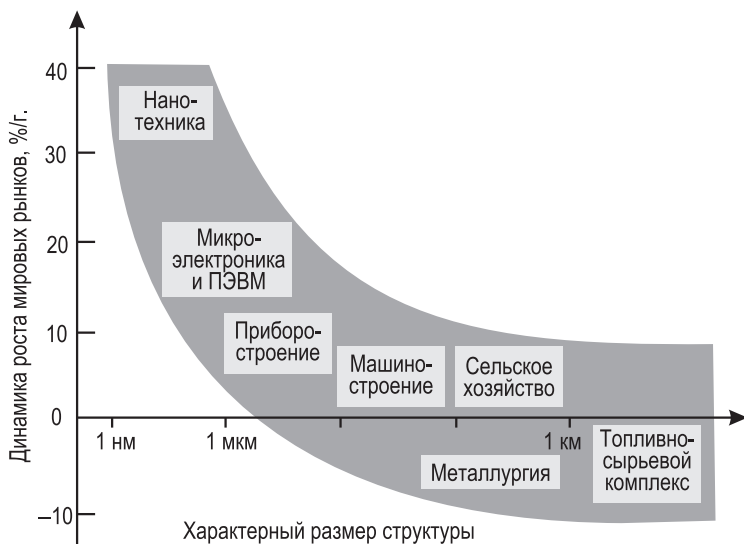


Рис. 1.25. Динамика роста рынков сбыта в зависимости от характерных размеров отдельных элементов структуры изделия

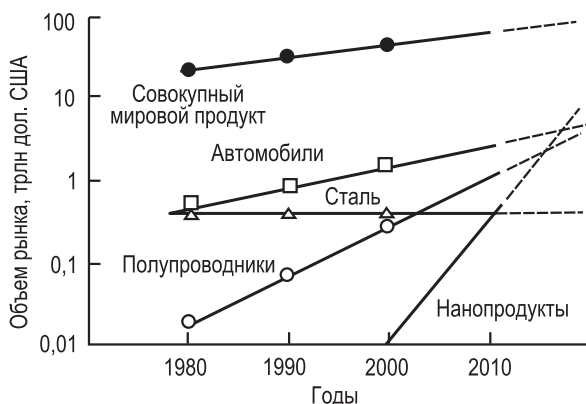


Рис. 1.26. Динамика мировых рынков для различных отраслей и мировой экономики в целом

территорий. Вес отдельных сегментов рынка нанопродукции по состоянию на начало XXI в. показан на рис. 1.27.

Современное производство техногенной продукции очень неэффективно по сравнению с процессами в живой

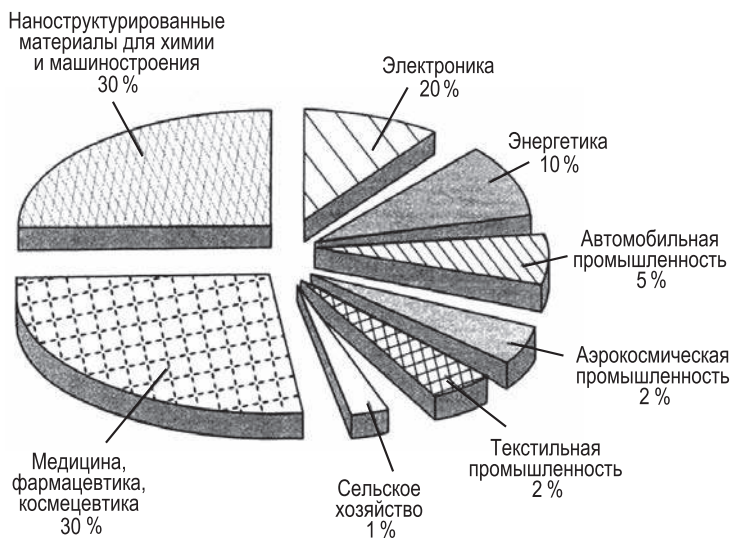


Рис. 1.27. Примерное распределение рынка нанопродукции (100 %) между отдельными отраслями в настоящее время

природе как с точки зрения доли полезно используемой массы первичного сырья, так и затрат энергии. Радикально изменить ситуацию можно, если вместо обработки «сверху вниз» (т.е. получения деталей или готовых изделий из более крупных заготовок путем отделения ненужных частей) создавать условия для сборки или самосборки по принципу «снизу вверх». В результате получается безотходная молекулярная сборка (и дизайн) изделий из элементарных «кирпичиков» природы – атомов и молекул (рис. 1.28).

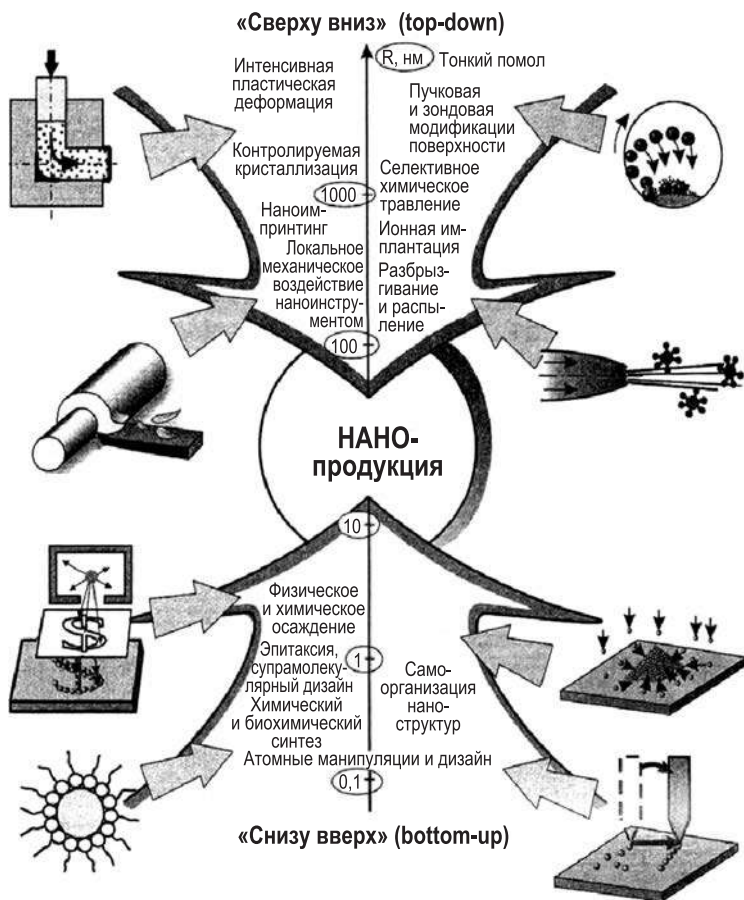


Рис. 1.28. Некоторые направления НТ в рамках двух диаметрально противоположных подходов

Новая технологическая парадигма «*снизу вверх*» будет конкурировать, дополнять и стимулировать развитие старой – «*сверху вниз*».

Есть еще одно важное соображение в пользу нанопродуктов и нанотехнологий. На заре цивилизации люди создавали орудия труда, средства транспорта, предметы быта с характерными размерами, сопоставимыми со своими собственными ($R^* \sim 1$ м). Другие и не были нужны тогда. Однако многие задачи не требуют таких больших устройств (например, определение температуры, давления, освещенности, химического состава вещества, сбор и хранение информации, различные расчеты, разведка и спецоперации, микрохирургия, исследования космоса и т.п.). Более того, чем меньше размеры подобных устройств, тем они более функциональны и экономичны. Впервые это было осознано при создании электроники и вычислительной техники во второй половине XX в. Началась бурная миниатюризация отдельных компонентов, микросхем и целых процессорных систем. Вот тогда и появилась реальная почва для осуществления идеи, заключающейся в предельном уменьшении размеров всего, чем человек оперирует для достижения своих целей (вплоть до атомно-молекулярных). Естественными строительными модулями в данном случае могут выступать отдельные атомы и молекулы, а наиболее эффективными технологическими процессами – самосборка и самоорганизация отдельных элементов. Это не области фантастики, ведь имеется такой убедительный пример, как очень сложный функционально и структурно организованный биологический мир, в котором природа конструирует все новое, собирая каждый организм из отдельных атомов и молекул.

Специфические явления и свойства наноразмерных объектов уже нашли разнообразное применение в практических разработках. Желание специалистов иметь в своем арсенале новые наноразмерные материалы, а также изделия из них требует не только поиска новых технологий, но и принципиального обновления методов их разработки, анализа и расчета. Они уже не могут базироваться на полуэмпирических инженерных методиках, взятых из соответствующих дисциплин (сопротивления материалов, электротехники, электроники, технической термодинамики, классического материаловедения и т.п.). Работоспособные, эффективные, конкурентоспособные продукты могут быть разработаны и спроектированы только на основе глубокого физического рассмотрения структуры объекта, закономерностей его поведения, прогнозирования его функциональных возможностей и характеристик.

ГЛАВА 2. НАНОКЛАСТЕРЫ И НАНОСТРУКТУРЫ

2.1. Нанокластеры

2.1.1. Классическая теория зародышеобразования

В химии термин «кластер» употребляют для обозначения группы близко расположенных и тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, а иногда и ультрадисперсных частиц. Впервые это понятие было введено в 1964 г., когда профессор Ф. Коттон предложил называть кластерами химические соединения, в которых атомы металла образуют между собой химическую связь. Как правило, в таких соединениях атомы металлов (M) связаны с лигандами (L), оказывающими стабилизирующее действие и окружающими металлическое ядро кластера наподобие оболочки. Такие кластеры обычно называют *молекулярными кластерами металлов*, причем ядро может насчитывать от единиц до нескольких тысяч атомов. Кластерные соединения металлов с общей формулой $M_m L_n$ классифицируют на малые ($m/n < 1$), средние ($m/n \sim 1$), большие ($m/n > 1$) и гигантские ($m \gg n$) кластеры. Малые кластеры содержат обычно до 12 атомов металла, средние и большие – до 150, а гигантские (их диаметр достигает 2...10 нм) – свыше 150 атомов. Примером таких систем могут служить кластеры палладия $(\text{Pd}_{561}\text{phen}_{60}(\text{OAc})_{180})$, где $\text{phen} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}$) или кластерные анионы молибдена $(\{\text{Mo}_{126}^{\text{VI}} \text{Mo}_{28}^{\text{V}} \text{O}_{462} \text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}\}^{14-})$. К кластерам относят также наноструктуры упорядоченного строения, имеющие заданную упаковку атомов и правильную геометрическую форму.

В последнее десятилетие XX в., с развитием нанотехнологии и усовершенствованием методов синтеза наноматериалов, ученые стали использовать термин «нанокластер», который по сути является синонимом термина «кластер» и объединяет в одну группу молекулярные кластеры, газовые безлигандные кластеры, коллоидные кластеры, твердотельные нанокластеры и матричные кластеры.

Кластеры, не требующие стабилизации лигандами (безлигандные, или свободные, кластеры), как правило, стабильны только в вакууме, но иногда встречаются и в свободном виде, например в природе обнаружены метастабильные кластеры золота. В обычных условиях безлигандные кластеры

диаметром менее 3 нм неустойчивы. Для повышения стабильности их поверхность покрывают полимерами или вводят в инертную матрицу (так называемая матричная изоляция). К числу безлигандных кластеров относят и фуллерены.

Коллоидные кластеры образуются в результате химических реакций в растворах, и по отношению к жидкой фазе их можно разделить на лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные). Леофильные кластеры, в отличие от лиофобных, сорбируют на своей поверхности молекулы растворителя, образуя с ними прочные сольватные комплексы. Типичными представителями гидрофильных кластеров являются оксиды кремния, железа и других металлов в водной среде.

Твердотельные нанокластеры образуются в результате различных превращений в твердой фазе. Множество твердофазных взаимодействий сопровождается образованием зародышей продукта реакции, размеры которых увеличиваются при последующей термической обработке.

Матричные нанокластеры представляют собой изолированные друг от друга кластеры, заключенные в твердофазную матрицу, предотвращающую процессы агрегации.

Известна еще одна форма уникальных кластеров, называемых *сверхкластерами*. Это кластеры, которые содержат в узлах решетки не отдельные атомы, а более мелкие кластеры или наночастицы. При этом, как и в случае гигантских кластеров, наиболее устойчивым конфигурациям отвечают сверхкластеры, имеющие форму правильного икосаэдра с завершенным числом слоев, т.е. агрегаты, в которых число наночастиц соответствует «магическим» числам.

Использование свободных нанокластеров в качестве функциональных материалов практически невозможно ввиду их крайне низкой стабильности и значительной склонности к агрегации. В то же время кластеры, растворенные в жидкой фазе (коллоидные кластеры), и кластеры, заключенные в твердофазную матрицу (твердотельные или матричные нанокластеры), являются типичными примерами функциональных нанокмпозитов, известных человечеству уже тысячи лет (например, окрашенные нанокластерами металлов стекла научились получать еще в Древнем Египте). Внедрение нанокластеров в матрицу позволяет стабилизировать нанофазу, избежать агрегации и защитить матрицу от внешних воздействий. Свойства и методы получения таких нанокластеров будут подробно рассмотрены в следующих главах.

В настоящей главе основное внимание уделено методам получения и свойствам свободных нанокластеров, являющихся самыми простыми «модельными» представителями наномира, на примере которых проще всего исследовать фундаментальные свойства наночастиц.

Представление о механизмах формирования кластеров можно получить, изучая процессы зародышеобразования. В 40-х гг. XX в. появилась теория, разработанная М. Фольмером, Р. Беккером и В. Дерингом, а впоследствии переработанная Я.И. Френкелем и Я.Б. Зельдовичем. Она основана на предположении, что зарождающиеся кластеры новой фазы ведут себя как сферические жидкие капли, находящиеся в атмосфере пересыщенного пара (капиллярное приближение). Свободная энергия этих кластеров складывается из положительной свободной поверхностной энергии и отрицательной свободной объемной энергии, определяемой разностью энергии пересыщенного пара и жидкости. Свободная поверхностная энергия является результатом формирования поверхности раздела фаз между каплей жидкости и газом. Для кластера, состоящего из n атомов или молекул, поверхностная энергия может быть выражена уравнением

$$E_{\sigma} = \sigma A(n) = 4\pi\sigma(3v / 4\pi)^{2/3} n^{2/3}, \quad (2.1)$$

где σ – поверхностное натяжение, или поверхностная энергия на единицу площади; $A(n)$ – площадь поверхности кластера; v – объем одной молекулы или атома. При переходе n молекул из газовой фазы в кластер вклад объемной энергии E_b в свободную энергию формирования кластера составляет $n(\mu_1 - \mu_v)$, где μ_1 и μ_v – химические потенциалы жидкости и газа соответственно. В предположении идеального газа

$$E_b = (\mu_1 - \mu_v)n = -nk_B T \ln S, \quad (2.2)$$

где k_B – константа Больцмана; T – температура, S – пересыщение, выраженное соотношением

$$S = P/P_e, \quad (2.3)$$

где P – давление пара; P_e – давление насыщенного пара при данной температуре. Таким образом, свободная энергия формирования кластера, состоящего из n атомов или молекул:

$$E(n) = E_{\sigma} + E_b = 4\pi\sigma(3v/4\pi)^{2/3}n^{2/3} - nk_B T \ln S. \quad (2.4)$$

Это выражение позволяет определить вклады объемной и поверхностной энергии при формировании кластеров и оценить их концентрацию и стабильность в пересыщенном паре. Очевидно, что положительная энергия поверхности раздела фаз препятствует начальному зародышеобразованию, т.е. существует энергетический барьер, который должна преодолеть система для инициирования процесса образования кластеров. Минимальный размер кластера (содержащего n^* молекул или атомов) в равновесных условиях можно легко подсчитать из условия $dE/dn = 0$:

$$n^* = 32\pi\sigma^3 v^2 / 3(k_B T \ln S)^3; \quad (2.5)$$

$$r^* = 2\sigma v / (k_B T \ln S). \quad (2.6)$$

Размер r^* носит название *критического размера кластера* или *зародыша*, причем кластеры с меньшим размером термодинамически неустойчивы. Подставляя величину n^* в уравнение (2.4), можно определить высоту энергетического барьера, который следует преодолеть системе для начала процесса зародышеобразования:

$$E(n^*) = 16\pi\sigma^3 v^2 / 3(k_B T \ln S)^2. \quad (2.7)$$

Увеличение степени пересыщения ведет к уменьшению критического размера кластера и понижению энергетического барьера. Это увеличивает вероятность того, что флуктуации в системе позволят некоторым кластерам вырасти настолько, чтобы преодолеть барьер и перейти в стабильное состояние.

На рис. 2.1 приведены расчетные кривые зависимости свободной энергии от размера частиц для различных металлических кластеров ($P = 0,5$ мм рт. ст., $P_e = 0,01$ мм рт. ст.; для металлов Cs, K, Al, Ag, Fe и Hg температура, при которой достигается равновесное давление $P_e = 0,01$ мм рт. ст., составляет 424, 464, 1472, 1262, 1678 и 328 К соответственно).

Необходимо отметить, что степень пересыщения S можно повысить, увеличивая давление пара P или понижая равновесное давление P_e . Первое можно сделать путем повышения числа атомов в паре или понижения числа атомов, покидающих зону зародышеобразования. Равновесное давление можно уменьшить, понижая температуру системы:

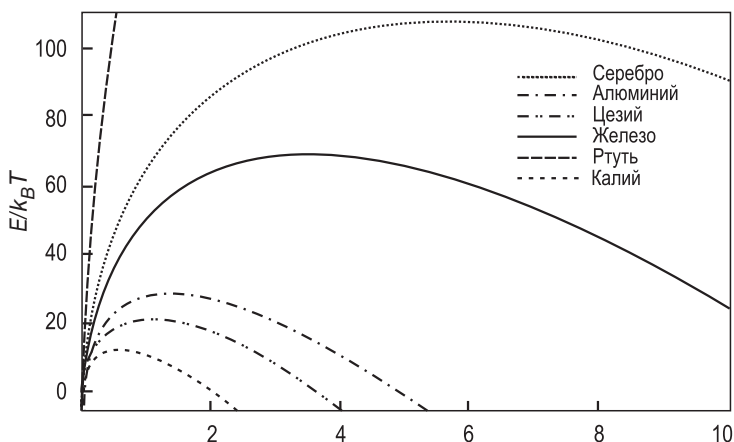


Рис. 2.1. Зависимость свободной энергии формирования нанокластеров от размера

$$P_e = P_0 e^{L(0)/RT}, \quad (2.8)$$

где P_0 – константа; $L(0)$ – удельная скрытая теплота при 0 К; R – универсальная газовая постоянная.

Скорость гомогенного зародышеобразования J , определяемая как число образовавшихся кластеров в единице объема в единицу времени, может быть выражена уравнением

$$J = K e^{-E(n^*)/k_B T}. \quad (2.9)$$

Фактор K включает как коэффициент эффективности столкновений молекул пара с кластерами размера n^* , так и величину отклонения распределения кластеров по размерам от равновесного. Критическое пересыщение S_c может быть определено как пересыщение, при котором скорость гомогенного зародышеобразования J равна единице. Используя значения поверхностного натяжения, плотности и равновесного давления объемного вещества при $J = 1$, можно оценить величину критического пересыщения S_c . На рис. 2.2 приведены температурные зависимости критического пересыщения для некоторых металлов. Таким образом, при низких температурах значения критического пересыщения достаточно высоки, а критический размер зародыша, напротив, мал. Аналогичный вывод можно сделать на основе уравнения 2.9, из которого

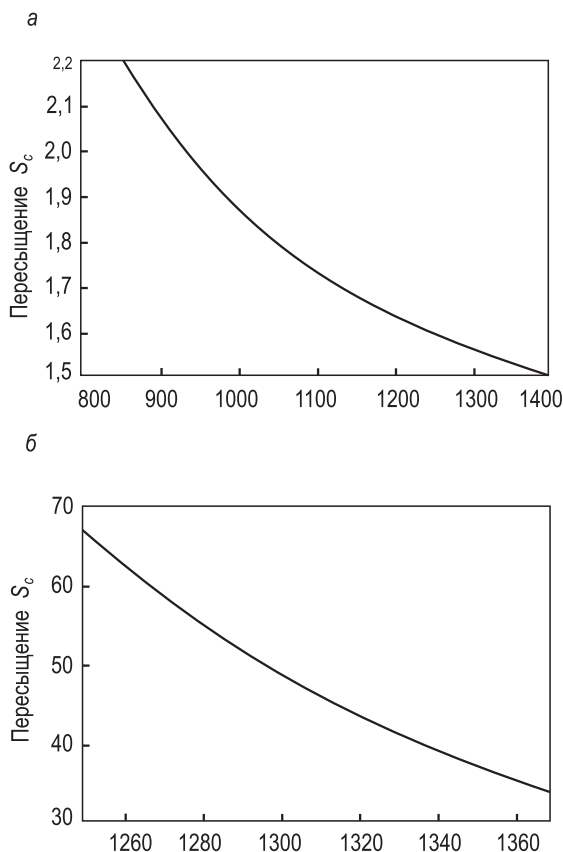


Рис. 2.2. Зависимость критического перенасыщения S_c от температуры для паров калия (а) и алюминия (б)

видно, что высокие значения S_c легче достигаются при низких температурах.

Анализируя сделанные допущения, можно заключить, что представленная теория неприменима в области высоких пересыщений. В последнем случае изменение состояния газа в точке зародышеобразования происходит намного быстрее, чем необходимо для установления локального метастабильного равновесия. Кроме того, при очень высоких пересыщениях кластеры могут включать менее десятка атомов, в связи с чем использование величин поверхностного натяжения и плотно-

сти, характерных для объемных веществ, в отношении таких зародышей представляется неразумным.

Другая проблема состоит в использовании капиллярного приближения к кристаллическим кластерам (т.е. кристаллический кластер рассматривается в предположении жидкой капли), хотя на практике величины поверхностного натяжения при соответствующих температурах, как правило, неизвестны.

Несмотря на кажущуюся простоту и описанные выше недостатки, классическая теория зародышеобразования, разработанная более полувека назад, с успехом используется и сейчас для описания процессов формирования нанокластеров из газовой атмосферы. С некоторыми допущениями она может быть использована и используется для описания процессов кристаллизации из растворов.

2.1.2. Методы синтеза кластеров

Одним из основных методов синтеза кластеров является конденсация из газовой фазы. Этот подход требует создания пересыщенного пара с последующим осаждением. Пар из атомов или молекул может быть сформирован различными методами, включая термическое испарение, ионное, плазменное или магнетронное распыление, лазерную абляцию, испарение взрывом и т.д. Для создания пара с высоким давлением нередко используют обычное термическое испарение вещества. Этот способ применим не только для получения кластеров металлов, но и различных бинарных или даже тройных систем. В данном случае проводят одновременное испарение металлов и неметаллов, которые затем взаимодействуют в газовом потоке. Так, метод термического испарения был с успехом применен для получения кластеров практически всех металлов и неметаллов с температурой кипения менее 1500 °С, различных оксидов, галогенидов, халькогенидов и пниктогенидов (например, PbS, PbSe, PbTe, GaAs, GaP, PbSb и др.). Для получения кластеров веществ с высокой температурой кипения используют метод лазерного или плазменного испарения. В этом случае в качестве источника нагрева выступает сфокусированное лазерное излучение или плазменный пучок, что позволяет поднять температуру до 3000...5000 °С и перевести практически любое вещество в парообразное состояние.

Для создания пересыщения пара и последующей конденсации, как правило, используют быстрое охлаждение, которое

достигается путем резкого расширения пара. *Наиболее простой метод синтеза кластеров* состоит в продуве пара какого-либо вещества в смеси с инертным газом (обычно с гелием или аргоном) через форсунку или сопло (скиммер), при этом охлаждение газа осуществляется в результате обычного адиабатического расширения (рис. 2.3). В ряде случаев требуется очень высокая скорость прохождения газа через сопло, которая может значительно превышать скорость звука. При этом обычный поток газа переходит в так называемый непрерывный поток, в нем молекулы или атомы продолжают двигаться параллельно плоскости сопла практически без столкновений.

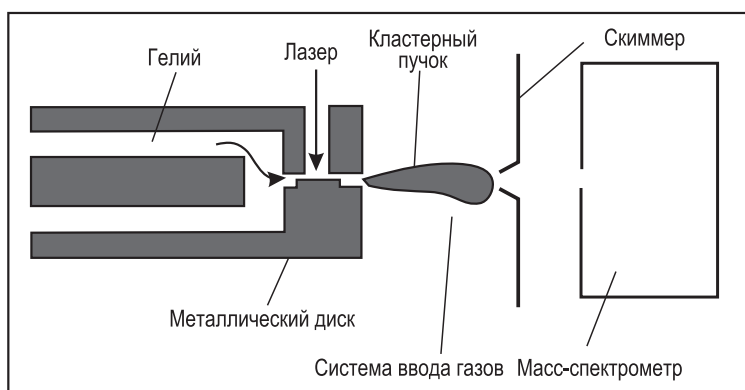


Рис. 2.3. Схема установки для получения нанокластеров

Уменьшение диаметра сопла ведет к уменьшению времени перехода от обычного потока к непрерывному и формированию кластеров меньшего размера и оказывает большее влияние на степень пересыщения пара, чем увеличение разницы в давлениях газа до и после сопла. Время прохождения молекул газа через сопло варьируется от микросекунд, причем в течение этого промежутка времени температура падает приблизительно на 100 К, что соответствует скорости охлаждения $10^6 \dots 10^9$ К/с. Варьируя параметры процесса (температуру, давление, диаметр и форму сопла, скорость истечения), можно получать кластеры в очень широком диапазоне размеров: от единиц до миллионов атомов.

К сожалению, все описанные методы синтеза позволяют получать кластеры, обладающие широким распределением по размерам. В лучших случаях ширина распределения составля-

ет сотни процентов. Для получения монодисперсных фракций необходимо проводить дополнительную сепарацию частиц на масс-спектрометре (см. рис. 2.3). Кроме того, необходимо отметить, что масс-спектроскопия является, пожалуй, единственным методом, который позволяет с высокой точностью измерить массу кластеров и «подсчитать» в них число атомов или молекул.

Для исследования кластеров другими методами часто требуется осадить их на какую-либо подложку. В этом случае поток кластеров направляется на тщательно отполированную (как правило, с шероховатостью не более 1...2 нм) платину монокристаллического кремния или графита, поверхность которых можно довести до атомно-гладкого состояния. При нанесении кластеров на подложку необходимо учитывать их очень высокую диффузионную подвижность, которая приводит к агрегации отдельных кластеров в крупные частицы. Ввиду этого приходится сильно понижать число кластеров на единице поверхности. Как правило, для получения устойчивой системы степень заполнения поверхности подложки кластерами не должна превышать 1 %, что в свою очередь делает невозможным исследование таких систем многими физико-химическими методами из-за низкой концентрации исследуемого вещества. Но даже при такой невысокой степени заполнения поверхности стабильность систем во времени очень низка и все измерения приходится выполнять практически *in situ*.

Для того чтобы предотвратить агрегацию кластеров, необходимо пользоваться дополнительными приемами, которые позволяют значительно понизить диффузию и стабилизировать систему. Один из таких подходов заключается в предварительном разгоне кластеров, которые при столкновении с подложкой «вмуровываются» в ее поверхность, т.е. кластеры находятся в своеобразных лунках, препятствующих диффузии по поверхности подложки. Разгон кластеров проводят в ускорителе под действием электростатического поля, что требует предварительной ионизации кластеров для придания им электростатического заряда. Степень заполнения поверхности при бомбардировке удается увеличить до 3...5 %, но во многих случаях этого оказывается недостаточно. Повышению степени заполнения препятствует неравномерный поток кластеров, который приводит к агрегации в процессе самой бомбардировки и к получению так называемых островковых структур.

Для решения данной проблемы был предложен *метод матричной изоляции*, который состоит во «вмораживании» кластеров в инертную матрицу. Кластеры синтезируют из пере-сыщенного пара в потоке аргона, криптона или ксенона с последующим резким охлаждением пара, сопровождающимся его кристаллизацией. Таким образом, кластеры оказываются внутри кристаллической матрицы из твердого Ag, Kr или Xe, что и предотвращает их агрегирование. Степень заполнения пространства кластерами может достигать 50 %, и в таком состоянии система может существовать сколь угодно долго, если, конечно, поддерживать температуру, необходимую для предотвращения испарения матрицы.

Описанные здесь методы синтеза кластеров дают лишь общее представление о способах их получения. Существует множество других способов синтеза кластеров (в том числе и непосредственно в матрицах), однако все они направлены на получение кластеров не в чистом виде, а в оболочке или в матрице либо кластеры не являются основными продуктами синтеза. Указанные методы будут подробно рассмотрены в последующих главах.

2.1.3. Структура и свойства кластеров

Изучение физических и химических свойств кластеров представляет особый интерес в связи с возможностью исследования перехода от свободных атомов и молекул к объемным конденсированным системам. Кластеры, будучи переходным звеном такой эволюции, являются уникальными объектами исследования и могут дать ключ к пониманию природы разнообразных процессов, включая зародышеобразование, растворение, катализ, адсорбцию, фазовые переходы и т.д. Систематические исследования свойств кластеров были начаты в 80-х гг. XX в. Синтез кластеров проводили методом свободного реактивного расширения, после чего кластеры разделяли на фракции, используя масс-спектрометры. Ученым тогда показался необычным тот факт, что свойства кластеров сильно отличаются от свойств объемных соединений того же состава. Это было неувидительно для самых мелких кластеров, электронная и атомная структуры которых кардинально отличались от структуры вещества в объемном состоянии. Однако даже достаточно крупные кластеры, имеющие структуру, подобную объемному веществу, могли иметь отличные от него

свойства. Другим неожиданным фактом стало обнаружение того, что далеко не все кластеры одинаково устойчивы. Анализ распределения частиц по размерам показал, что кластеры с определенным числом атомов, отвечающим так называемых «магическим» числам, гораздо более стабильны по сравнению с кластерами, содержащими другое число атомов.

Как уже отмечалось, самой важной отличительной особенностью наносистем является проявление в них эффектов размерного квантования, которые играют главную роль в появлении уникальных свойств, присущих веществу в нанокристаллическом состоянии. Однако не только квантовые эффекты влияют на свойства наносистем. С точки зрения классической физики по мере уменьшения размеров частиц в системе происходит увеличение удельной поверхности (рис. 2.4), т.е. отношения количества поверхностных атомов к общему количе-

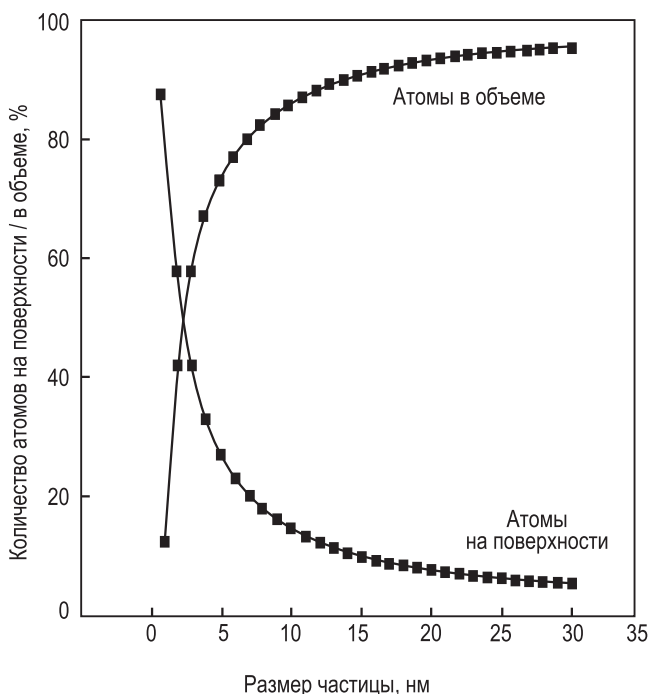


Рис. 2.4. Доли атомов в объеме и на поверхности сферических наночастиц в зависимости от их размера

ству атомов в частице, что ведет к увеличению вклада избыточной поверхностной энергии. При этом влияние размеров частиц на термодинамику системы учитывается введением в выражение для свободной энергии дополнительного члена, отражающего вклад избыточной поверхностной энергии σdA , где σ – коэффициент поверхностного натяжения; A – величина поверхности.

Для модели жидкой капли объем v и поверхность A кластера, содержащего n атомов, могут быть выражены следующими соотношениями:

$$v = \frac{4}{3}\pi R_0^3 n^{2/3}; \quad A = \pi R_0^3 n^{2/3}, \quad (2.10)$$

где R_0 – радиус молекулы или атома. Согласно уравнению Томпсона по мере уменьшения размера частиц происходит увеличение равновесного давления пара и растворимости, изменяются температуры плавления и других фазовых переходов. В то же время ряд экстенсивных характеристик системы, связанных с протеканием процессов на поверхности (адсорбция, каталитическая активность и т.д.), пропорционален удельной поверхности.

2.1.4. «Магические» числа

Как показывают результаты исследований, в подавляющем большинстве случаев формирование ядра кластера происходит в соответствии с концепцией плотнейшей шаровой упаковки атомов (ПШУ), когда каждый атом имеет 12 соседей. Для ГЦК-решетки число атомов в плотноупакованном ядре, построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника, составляет

$$n = \frac{1}{3}(10N^3 - 15N^2 + 11N - 3), \quad (2.11)$$

где N – число оболочек в нанокластере, включая центральный атом, а число атомов на поверхности, начиная с $N = 1$,

$$n_S = 10N^2 - 20N + 12. \quad (2.12)$$

В табл. 2.1 представлены значения общего числа атомов, числа атомов на поверхности и доли поверхностных атомов в

зависимости от величины N . В той же таблице приведен диаметр каждой частицы, вычисленный как $(2N-1)d$, где d – расстояние между центрами соседних атомов ($d = a/\sqrt{2}$, где a – параметр решетки).

Таблица 2.1. Структурные «магические» числа для ГЦК-упаковки

Номер оболочки	Диаметр*	Количество атомов в плотноупакованной частице		
		всего	на поверхности	процент поверхностных атомов
1	1 d	1	1	100
2	3 d	13	12	92,3
3	5 d	55	42	76,4
4	7 d	147	92	62,6
5	9 d	309	162	52,4
6	11 d	561	252	44,9
7	13 d	923	362	39,2
8	15 d	1415	492	34,8
9	17 d	2057	642	31,2
10	19 d	2869	812	28,3
11	21 d	3871	1002	25,9
12	23 d	5083	1212	23,8
25	49 d	$4,90 \cdot 10^4$	$5,76 \cdot 10^3$	11,7
50	99 d	$4,04 \cdot 10^5$	$2,40 \cdot 10^4$	5,9
75	149 d	$1,38 \cdot 10^6$	$5,48 \cdot 10^4$	4,0
100	199 d	$3,28 \cdot 10^6$	$9,80 \cdot 10^4$	3,0

* Диаметры d для некоторых атомов, образующих плотнейшую ГЦК-упаковку, составляют: 0,286 нм для алюминия, 0,376 для аргона, 0,288 для золота, 0,256 для меди, 0,248 для железа, 0,400 для криптона, 0,350 для свинца и 0,275 нм для палладия.

Таким образом, минимальное плотноупакованное ядро содержит 13 атомов, включая один центральный атом и 12 атомов первого внешнего слоя. Следующая оболочка содержит

42 атома. В результате получается набор чисел с $n = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$ и т.д., которые получили название структурных «магических» чисел. Именно такое число атомов содержат стабильные ядра кластеров, являющиеся энергетически более выгодными по сравнению с кластерами, содержащими иное число атомов. Это подтверждается как результатами моделирования, так и экспериментальными данными. Проведя подобные расчеты для ГПУ-решетки, можно получить аналогичный набор структурных «магических» чисел: 1, 13, 57, 153, 321, 581 и т.д.

Тем не менее даже кластеры с «магическим» числом атомов, например такие, как Au_{55} и Pt_{55} , очень активно подвергаются агрегации. Они могут быть стабилизированы путем защиты поверхности с помощью дополнительных атомных групп или лигандов. При стабилизации лигандами также наиболее устойчивы кластеры, имеющие определенное «магическое» число атомов. Тенденция формирования «магических» кластеров хорошо прослеживается на примере металлических кластеров: синтезированы кластерные соединения Au , Rh , Pt и Pd , содержащие весь ряд «магических» чисел от 13 атомов металла (например, $[\text{Au}_{13}(\text{diphos})_6](\text{NO}_3)_4$, где $\text{diphos} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) до 2057 атомов (например, $\text{Pd}_{2057}(\text{phen})_{84}\text{O} \sim 1600$, где $\text{phen} - 1,10\text{-фенантролин}$).

Однако, как показали исследования, в ходе синтеза нередко формируются стабильные кластеры с числом атомов, отличным от структурных «магических» чисел. Так, для малых кластеров натрия стабильными конфигурациями являются Na_8 и Na_{20} (рис. 2.5). Моделирование показало, что эти числа соответствуют кластерам с наиболее устойчивой электронной конфигурацией, т.е. с конфигурацией, при которой электронная оболочка кластеров оказывается полностью заполненной. В результате появляется набор «магических» чисел, соответствующий числу заполненных электронных оболочек N_e , по аналогии с числом геометрических оболочек N в ПШУ. «Магические» числа, соответствующие характерным электронным конфигурациям кластеров, получили название электронных «магических» чисел. Значения электронных «магических» чисел во многом определяются химической природой атомов, составляющих кластер (а точнее, потенциалом ионизации атомов). Примечательно, что для малых частиц кластеров наиболее устойчива энергетическая конфигурация с элек-

тронными «магическими» числами, а при увеличении размера более стабильными оказываются кластеры со структурными «магическими» числами. Так, например, согласно многим экспериментам для кластеров натрия Na_n 15 первых «магических» чисел с $n = 2, 8, 20, 40, 58, 1220$ ($N_e = 15$) являются электронными, а следующие числа, начиная с $n = 1415$ ($N = 8$),

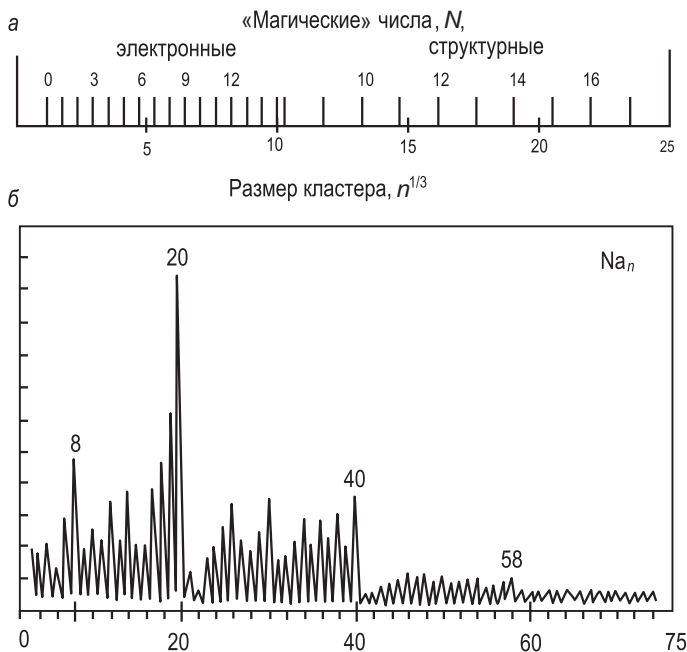


Рис. 2.5. Набор электронных и структурных «магических» чисел для нанокластеров натрия, экспериментально установленных по данным масс-спектрографии (а), и экспериментальный масс-спектр кластеров натрия в интервале 1...1700 а.е.м. ($\text{Na}_1 - \text{Na}_{75}$) (б)

структурными. На рис. 2,5 а показаны наиболее устойчивые кластеры натрия в зависимости от числа атомов в кластере (в степени $1/3$) по результатам масс-спектрометрических исследований. Видно, что интервалы между стабильными конфигурациями кластеров, отвечающих «магическим» числам, приблизительно одинаковы, причем интервал между структурными числами примерно в 2,6 раза больше по сравнению с электронными.

2.1.5. Теоретическая модель кластера

Необходимость описания свойств кластеров и объяснения существования электронных «магических» чисел потребовала создания теоретической модели структуры кластеров. Для этого была предложена так называемая модель желе (*jellium model*), которая рассматривает кластер как один большой атом. При этом кластер разделяется на две квазинезависимые подсистемы: валентных электронов и положительных ионов. Считается, что положительный заряд равномерно распределен по сфере диаметром, равным размеру кластера. Обобществленные валентные электроны движутся в поле, создаваемом всеми ионами кластера.

Для описания взаимодействия электронов с положительным однородно распределенным сферическим зарядом предполагается, что они находятся в обычной сферически-симметричной потенциальной яме. Как следствие, для определения энергетических уровней электронов можно использовать уравнение Шредингера точно так, как это делается для атома водорода. В рамках такой модели обобществленные электроны находятся в центросимметричном поле, в котором, следуя квантовой механике, энергетическое состояние частицы так же, как и в индивидуальном атоме, характеризуется тремя квантовыми числами: n_r , l , m . Основное различие между моделями заключается в том, что главное квантовое число атома n для нанокластера заменяется радиальным квантовым числом n_r , которое связано с первым соотношением $n = n_r + l$, а орбитальное квантовое число l не ограничивается $\pm(n - 1)$ и соответственно может превышать n_r . Электроны с одинаковыми значениями n_r и l имеют одинаковые энергии и заполняют изоэнергетические уровни (рис. 2.6). В случае, когда число атомов в кластере N соответствует заполнению очередной электронной оболочки, энергия связи системы увеличивается подобно потенциалу ионизации в атомах с замкнутыми оболочками (рис. 2.7). Однако порядок следования уровней в металлических кластерах существенно отличается от атомного (см. рис. 2.6).

Основное отличие потенциала, в котором движутся электроны в кластере, состоит в том, что диаметр положительно заряженного ядра R металлического кластера сравним с общим размером кластера. Кроме того, отсутствует сингулярность потенциала $1/r$ в начале координат, т.е. обращение его в

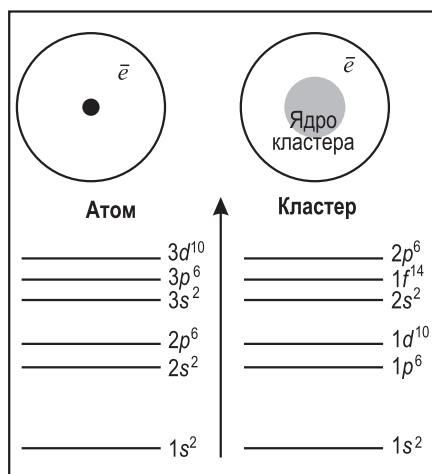


Рис. 2.6. Электронные уровни водородоподобного атома и кластера в рамках модели «желе»

бесконечность при $r = 0$. В силу этого более выгодными становятся уровни энергии электронов с большими орбитальными числами l , и порядок следования оболочек изменяется. В данном случае размеры электронного облака могут существенно превышать размеры ионного ядра, что особенно заметно для металлических кластеров с небольшими значениями n . Таким образом, металлические кластеры обладают электронной «шубой», которая экранирует кластер от внешних воздействий. Именно поэтому делокализованные электроны, образующие оболочки, определяют свойства металлических кластеров как квантовой системы.

Очевидно, что энергия связи отдельных атомов в нанокластере зависит от распределения заряда внутри частицы и ее размера. Поскольку устойчивость структуры во многом определяется потенциалом отталкивания атомов, энергия связи металл – металл растет с увеличением размера кластера. Для centrosymmetrical структур Na_{13} , Na_{55} , Na_{147} удельная энергия связи Na–Na хорошо аппроксимируется линейной зависимостью от обратного объема нанокластера, т.е. $n^{-1/3}$ (рис. 2.8).

Вообще говоря, электроны, помещенные в подобную потенциальную яму, не свободны, а взаимодействуют друг с

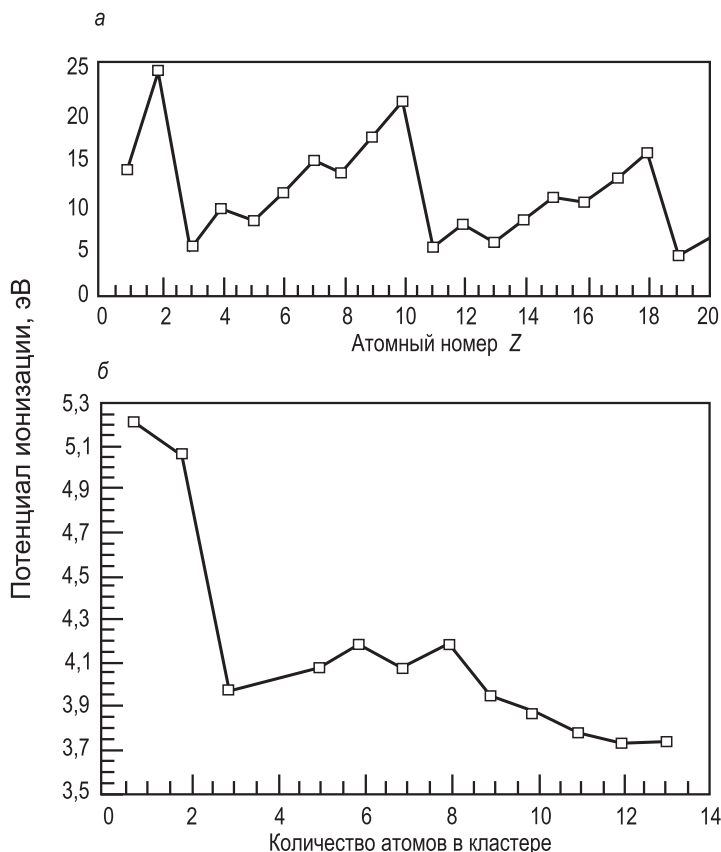


Рис. 2.7. Зависимость энергии ионизации отдельных атомов от атомного номера (а) и зависимость энергии ионизации кластеров натрия от числа атомов в кластере (б)

другом; поэтому средний потенциал, действующий на отдельный электрон, отличается от потенциала, создаваемого лишь положительным ядром. Учет межэлектронного взаимодействия приводит к изменению электронного спектра, однако, как и в случае атомов, энергии одночастичных состояний приближенно можно характеризовать теми же квантовыми числами, если сферичность кластера остается достаточно высокой. Однако поскольку форма кластера для многих n не является строго сферической, энергетический спектр кластера изменя-

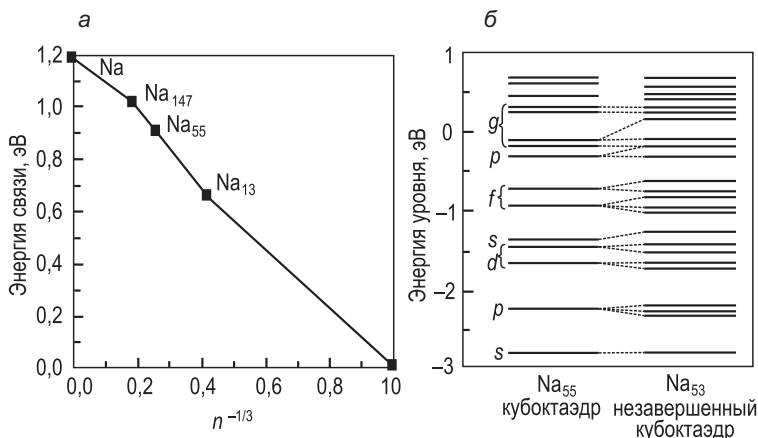


Рис. 2.8. Зависимость удельной энергии связи кластеров натрия от размера кластера (число атомов, составляющих кластер (а)); структура уровней в высокосимметричном кластере, состоящем из 55 атомов, в сравнении с низко-симметричным кластером из 53 атомов (б)

ется за счет расщепления вырожденных уровней подболочек (см. рис. 2.8, б). Необходимо отметить, что расщепление энергетических уровней может проявляться не только ввиду отклонения от сферичности, но и благодаря частичному заполнению оболочек в кластерах с промежуточным, не «магическим», числом атомов (аналогично Ян-Теллеровскому искажению в комплексах).

В рамках модели «желе» были проведены многочисленные расчеты электронной структуры металлических кластеров, в том числе и с учетом взаимодействия между валентными электронами. Они впервые позволили объяснить факт наибольшей устойчивости кластеров щелочных металлов с «магическими» числами атомов, при которых энергия связи кластера возрастает (см. рис. 2.5, 2.7). Эти «магические» числа $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90 \dots$ соответствуют заполнению ядерных электронных оболочек: $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^{14}, 2p^6, 1g^{18}, 2d^{10}, 1h^{22}, \dots$, где числа 1, 2, 3, ... обозначают радиальное квантовое число n , буквы s, p, d, f, g, h, \dots соответствуют орбитальным числам $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, а числа над буквами показывают возможное число электронов в оболочке. При этом оказалось, что основные свойства металлических кластеров удовлетворительно описы-

ваются сферической моделью ионного остова, хотя форма многих из них отличается от формы заряженного шара.

Конечно, подобный подход не лишен недостатков с точки зрения чисто микроскопической теории, так как кроме сделанных ранее оправданных приближений многие вычисления содержат эмпирические параметры, такие как, например, среднее расстояние между атомами в металлическом кластере. Важным этапом в теоретическом исследовании является также исходный выбор конфигурации равновесного основного состояния системы частиц. Характер взаимного расположения атомов должен существенно изменять энергию электронной системы, и при этом решетка кластера конечного размера может иметь структуру, отличную от структуры объемного материала, поскольку роль приповерхностного слоя значительно выше. К тому же возникновение электронных оболочек и распределение электронной плотности могут также влиять на ионную плотность и перераспределять ее.

В модификациях модели «желе» вводят более сложное, сглаженное распределение плотности положительного заряда и затем варьируют параметры данной функции, чтобы найти такую, при которой достигается минимум полной энергии кластера.

В предельном случае рассматривается так называемая оптимизированная модель желе, в которой эта функция вообще не задается, а подбирается в соответствии с плотностью электронов при условии абсолютного минимума полной энергии. Для достижения такого условия оказалось необходимым, чтобы в каждой точке кластера электронная и ионная плотности были в точности одинаковы. Интересно отметить, что в данном случае прямое электростатическое взаимодействие между электронами полностью компенсируется электростатическим взаимодействием с положительным зарядом. Единственной силой, которая удерживает подобный кластер, является обменное взаимодействие между электронами. Такая модель, описывающая как бы идеальное «желе» положительно заряженного ядра, дает нижние границы в определении энергетической структуры металлических кластеров. Она определила исключительно важную роль обменного взаимодействия между обобществленными электронами в стабильность кластеров, хотя не может претендовать на полное описание реальной кластерной системы.

Специфика коллективных взаимодействий в нанокластерах в совокупности с необычной электронной структурой опреде-

ляют проявление квантоворазмерных эффектов в таких системах. Для нанокластеров характерна немонотонная зависимость свойств от величины кластера, т.е. от числа содержащихся в нем атомов, что объясняется существованием энергетически более выгодных «магических» кластеров. Так, потенциалы ионизации кластеров Na_n имеют характерные максимумы при значениях n , соответствующих «магическим» числам (см. рис. 2.7). Это приводит к резкому изменению химической активности и электропроводности таких частиц с изменением n . С ростом размера кластера и при дальнейшем переходе к наночастицам такая немонотонность становится уже не столь заметной.

Детальные исследования электропроводности, теплоемкости и магнитной восприимчивости кластеров Au и Pd показали существенное отличие их характеристик от характеристик массивного металла. Исследование электропроводности с помощью туннельной микроскопии позволило установить, что электроны атомов металлов, составляющих ядро кластера, не делокализованы, в отличие от электронов в массивном образце, а занимают дискретные энергетические уровни, которые, тем не менее, отличны от атомных и молекулярных орбиталей ввиду наличия межэлектронных взаимодействий соседних атомов. В целом при переходе от объемного металла к нанокластерам, а затем к молекулам и одиночным атомам наблюдается переход от полностью делокализованных s - и электронов, формирующих зону проводимости, к частично, а затем и полностью локализованным состояниям. Появление дискретных электронных уровней в кластерах металлов приводит к появлению одноэлектронных переходов, характерных для одиночных атомов.

Интересные квантоворазмерные эффекты наблюдались также при изучении магнитной восприимчивости и теплоемкости нанокластеров. Например, было установлено, что восприимчивость кластера Pd_{2057} не зависит от температуры, как и у объемного образца палладия (абсолютные значения восприимчивости для кластера значительно ниже, чем для массивного Pd), т.е. с точки зрения магнитных эффектов такой кластер является парамагнетиком Паули и подобен объемному металлу. Уменьшение размера кластера до Pd_{1415} и Pd_{561} приводит к росту магнитной восприимчивости в области низких температур, что хорошо согласуется с результатами квантовомеханических расчетов и связано с уменьшением плотности

состояний вблизи уровня Ферми. В то же время уменьшение размера (ниже 30 нм) приводит к заметному падению значения удельной магнитной восприимчивости.

При исследовании теплопроводности нанокластеров было показано, что она имеет квадратичную или более сложную зависимость от температуры, в то время как для объемного материала и более крупных наночастиц данная зависимость линейна. Квадратичная зависимость характерна для аморфных тел, в случае же наносистем ее связывают с туннельными эффектами.

Это лишь несколько примеров специфических свойств нанокластеров, образованных малым числом атомов. Как правило, все указанные явления удовлетворительно описываются с использованием подходов квантовой механики, что возможно сделать только благодаря малому числу атомов, формирующих кластер. Однако многие фундаментальные свойства вещества в нанокристаллическом состоянии отличны от свойств массивных материалов в достаточно широком диапазоне размеров, вплоть до сотен нанометров. В таком случае необходимо использование как статистических, так и термодинамических подходов, учитывающих избыточную поверхностную энергию.

Благодаря наличию у наноструктур многих уникальных физико-химических свойств большой интерес представляет создание функциональных наноматериалов на их основе. В последнее время особое внимание уделяется *магнитным и полупроводниковым наноматериалам*, причем интерес к ним постоянно возрастает. Это связано с огромной практической значимостью данных классов материалов для развития информационных технологий. Так, магнитные материалы на основе нанокристаллических переходных металлов (например, Fe, Co, Ni) находят применение в устройствах памяти со сверхвысокой плотностью записи информации, наноматериалы на основе полупроводников (например, $\text{Al}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$) обладают уникальными оптическими свойствами и являются перспективными материалами для активных элементов лазеров с перестраиваемой длиной волны, элементов нелинейной оптики и устройств наноэлектроники. В связи с этим оптические и магнитные свойства нанообъектов будут рассмотрены более подробно в следующих главах.

2.2. Наноструктуры

2.2.1. Классификация наноструктур

Обычно различают два типа наночастиц: частицы упорядоченного строения размером $1 \dots 5$ нм, содержащие до 10 000 атомов и

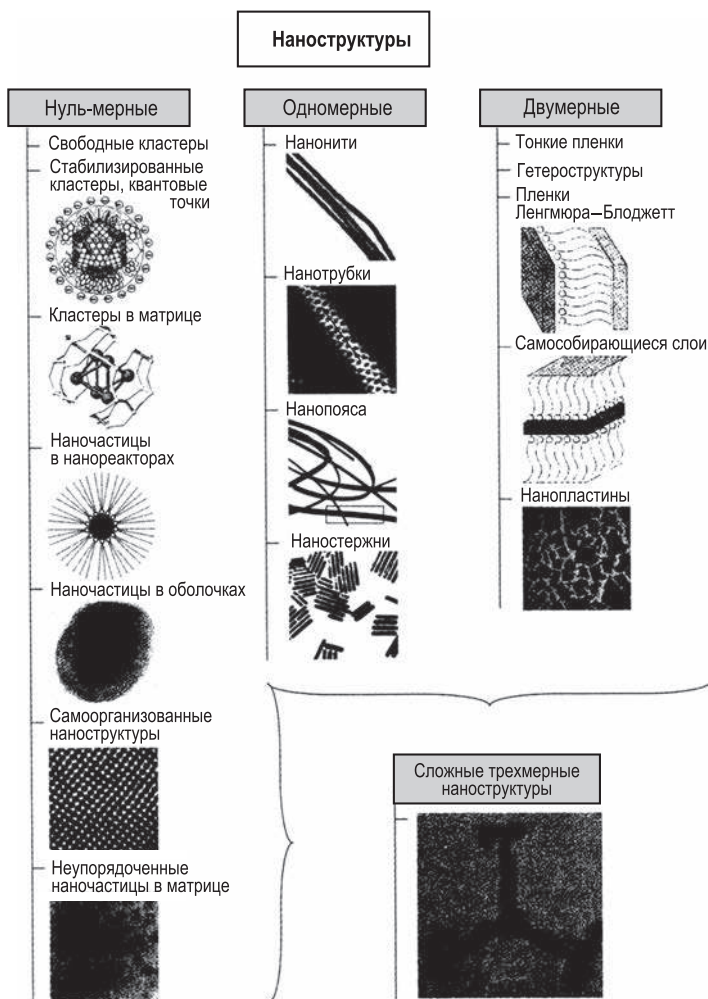


Рис. 2.9. Классификация наноструктур

называемые *кластерами* или *нанокристаллами*, и собственно наночастицы с диаметром 5...100 нм, состоящие из $10^3 \dots 10^8$ атомов. Однако последнее определение справедливо лишь для изотропных (сферических) наночастиц. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо большее число атомов и иметь один или два линейных размера, превышающих пороговое значение, однако их свойства остаются характерными для нанокристаллического состояния. Различия по форме наночастиц делают целесообразным подразделять их на одно-, дву- и трехмерные (соответственно *1D*-, *2D*-, и *3D*-наночастицы). В последнее время считают более корректным различать геометрическую и физическую (согласно ее электронной структуре и свойствам) размерности наночастиц. Необходимо отметить, что если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического выступает не ее линейный размер, а размер структурного элемента. В таком случае частицы называют *наноструктурами*, а их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. В зависимости от того, какую преимущественную анизотропию имеют структурные элементы наноструктур, их также подразделяют на нуль-, одно-, дву- и трехмерные (рис. 2.9).

2.2.2. Материалы одномерных наноструктур

Нуль-мерные структуры рассматриваются в теоретических работах. *Одномерными* принято называть наноструктуры, размер которых в одном направлении значительно превосходит размеры в двух других, причем последние находятся в «нано»диапазоне (т.е. менее 100 нм). В зависимости от соотношения геометрических размеров в различных направлениях можно выделить следующие типы одномерных наночастиц:

- $L_c \gg L_a \approx L_b$: размер в одном из направлений значительно (более чем на порядок) превосходит размер в двух других, а частицу можно условно считать цилиндрической с высотой, значительно превосходящей ее диаметр. Такого рода частицы называют *нитевидными наночастицами* или *нанонитями* (*nanowires*). К нитевидным наноструктурам нередко относят и висеры – нитевидные кристаллы толщиной от 30 нм и соотношением длины к толщине более 1000;

- $L_c > L_a \approx L_b$: длина наночастицы превышает диаметр не более чем на один порядок, частицы схожи с цилиндрами, не-

значительно вытянутыми вдоль оси. В литературе такие объекты называют *наностержнями* (nanorods);

- $L_c \gg L_a > L_b$: в случае когда различием в длинах вдоль осей, перпендикулярных оси c , пренебречь нельзя, вводят термин «*наноленты*» (nanobelts).

Помимо вышеперечисленных типов одномерных наноструктур существует целый класс тубулярных наносистем (или нанотрубок), которые представляют собой полые цилиндрические образования с крайне малой (до одного атомного слоя) толщиной стенок. Ввиду существенного отличия структуры, свойств и способов получения нанотрубок от объемных одномерных наноструктур последние будут рассмотрены ниже.

Круг веществ, способных образовывать одномерные наноструктуры, очень широк. Нанонити способны формировать простые вещества (C, Si, Ge, Sb, Se, Au, Ag, Fe, Ni, Cu и др.), бинарные соединения, например оксиды (MgO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO и др.), нитриды (BN, AlN, InN, GaN, Si_3N_4), карбиды (SiC , TiC , карбиды алюминия и бора), халькогениды (ZnS , $ZnSe$, PbS , $CdTe$) и более сложные соединения, такие как манганиты ($Ba_6Mn_{24}O_{48}$), сверхпроводящие купраты ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$), белковые молекулы (*Bacillus sphaericus* CCM2177), РНК и т.д. Таким образом, в зависимости от природы материала можно синтезировать широкий круг одномерных наноструктур с различными функциональными свойствами (оптическими, магнитными, механическими или биологическими).

Поскольку для большинства кристаллических веществ форма нанонити не является термодинамически стабильной, для роста наночастиц только в одном (или преимущественно в одном) направлении требуется соблюдение ряда условий, позволяющих либо подобрать параметры эксперимента, при которых формирование 1D-наночастиц становится термодинамически выгодным, либо пространственно ограничить рост частицы, либо обеспечить высокую локальность подачи прекурсора. При этом во избежание неконтролируемого фазообразования, любой из этих подходов должен включать жесткий контроль условий кристаллизации в процессе формирования структуры. Например, при очень быстрой подаче газообразного прекурсора в процессе синтеза по механизму пар – жидкость – кристалл (рис. 2.10) происходит нуклеация малых кластеров с последующим ростом и формированием крупных частиц преимущественно сферической формы. Су-

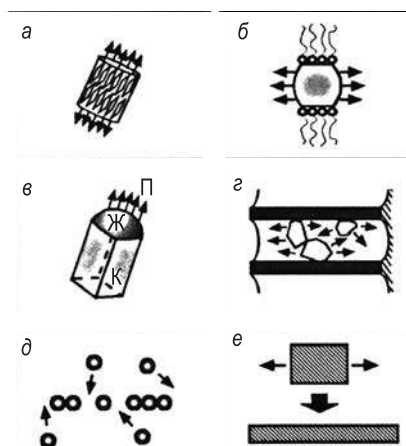


Рис. 2.10. Методы формирования одномерных наноструктур:

а – использование собственной кристаллографической анизотропии веществ; *б* – искусственное замедление роста определенных граней с использованием поверхностно-активных веществ; *в* – рост по механизму пар – жидкость – кристалл; *г* – использование пространственного ограничения реакционной зоны для формирования анизотропных наноструктур; *д* – формирование одномерных наночастиц с использованием самосборки отдельных кластеров; *е* – механическая деформация объемного материала

существует несколько методов синтеза одномерных наноструктур, различающихся принципами формирования частицы.

Во-первых, в качестве материала одномерной наночастицы можно подобрать фазу с сильно выраженной кристаллографической анизотропией (см. рис. 2.10, *а*). В таком случае направленный рост обуславливается самой структурой материала. При отсутствии у материала кристаллографической анизотропии направленность роста можно обеспечить путем введения в реакционную среду вещества, блокирующего (точнее, тормозящего) рост определенных граней кристалла, что также приводит к формированию одномерных наночастиц (см. рис. 2.10, *б*). При этом подбор задающего структуру агента осуществляется исходя из простейших соображений геометрии: эффективная площадь, занимаемая молекулой поверхностно-активного вещества (ПАВ), должна соответствовать расстояниям между координируемыми атомами грани кристалла. В обоих рассмотренных методах рост нанонитей термодинамически обусловлен самой структурой материала или искусственным формированием условий роста одномерных наночастиц.

Во-вторых, одномерный рост частиц может быть обеспечен за счет изменения механизма формирования твердой фазы. Так, од-

ним из наиболее известных и широко распространенных на практике методов получения одномерных кристаллов (вискеров) является рост по механизму пар – жидкость – кристалл (ПЖК) (рис. 2.10, в). Формирование кристалла происходит из пара с участием жидкой фазы (расплава), находящейся в виде капли на одном из концов растущего кристалла. Прекурсор переходит из газовой фазы в жидкость и кристаллизуется на конце формируемой нити. При этом жидкая фаза должна растворять вещество, находящееся в газовой фазе, и не захватываться в процессе формирования твердой фазы. Сама жидкая фаза играет роль катализатора процесса роста, так как при формировании нанонити она не расходует. Помимо роста кристаллов по механизму ПЖК существует множество аналогичных методов формирования одномерных наночастиц, так или иначе связанных с локальной подачей прекурсора.

В-третьих, рост одномерной наночастицы может быть задан путем подбора шаблона или темплата (см. рис. 2.10, з), который будет не только ограничивать, но и вообще исключать рост в направлениях, перпендикулярных длинной оси. В качестве таких темплатов могут выступать как самоорганизующиеся в растворах мицеллообразующие системы (синтез во многом схож с ростом кристаллов в присутствии структурно-определяющих агентов), так и твердотельные матрицы с системой одномерных полостей (твердофазные нанореакторы). Таким образом, формирование одномерных наноструктур в этом случае обуславливается пространственными ограничениями роста. В силу широкой распространенности данного метода для синтеза однородных по размеру наночастиц он будет подробно описан в гл. 5.

И, наконец, образование одномерных наночастиц может само по себе являться процессом самоорганизации изотропных наночастиц (кластеров) в цепочечные структуры (см. рис. 2.10, д) или результатом одноосной деформации частиц (см. рис. 2.10, е).

Все многообразие предложенных в настоящее время способов получения одномерных наночастиц отнюдь не исчерпывается вышеперечисленными методами, однако в большинстве своем они основываются на одном из рассмотренных нами подходов. Следует отметить еще одну особенность, общую для подавляющего большинства методик: вследствие необходимости жесткого контроля за подачей прекурсора к растущей наночастице почти все они основаны на общем принципе формирования наноструктур «снизу вверх» (*bottom-up*), т.е. образование частиц происходит путем сборки из более мелких элементов. Фактически единственным исключением из этого правила является «вытягивание» волокон (например, через фильеры), однако данный метод пока далек от реализации на наноуровне.

2.2.3. Углеродные нанотрубки и фуллерены

С момента открытия углеродные нанотрубки (НТ) привлекают огромный интерес исследователей всего мира. Интерес связан не только с особым строением НТ, но и со специфической электронной структурой и механическими свойствами, что наряду с нанометровыми размерами делает перспективным их возможное применение в качестве элементов нанoeлектромеханических систем (НЭМС) и нанoeлектроники (логических элементов, устройств памяти и передачи данных, эмиттеров), армирующего наполнителя нанокомпозитов (упрочнение материалов и повышение твердости полимеров), зондов сканирующей зондовой микроскопии и др.

Особые свойства углеродных НТ обусловлены, с одной стороны, сходством с графитовым слоем, а с другой – их тубулярной структурой. Разнообразие свойств обеспечивается большим набором возможных сверток графитового слоя, возможностью варьирования диаметра, а также создания как однослойных, так и многослойных НТ и структур типа «свиток». Интересным оказывается изменение типа проводимости в области «сшивки» НТ с различной структурой. Кроме того, достаточно большой внутренний диаметр ($\geq 0,5$ нм) позволяет направленно менять электронные свойства НТ (и фуллеренов) путем внедрения в них отдельных атомов или кластеров других элементов.

Технология получения углеродных волокон малого диаметра была разработана в 70-х гг. XX в. Волокна диаметром менее 10 нм получали из газовой фазы, используя разложение углеводородов при высоких температурах. Однако полной систематизации методов получения и исследования углеродных волокон не проводилось вплоть до 1991 г., когда впервые были обнаружены многостенные углеродные НТ.

Открытию НТ предшествовало обнаружение фуллеренов. В августе 1985 г. группа исследователей в составе Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керла (Harold W. Kroto, Richard E. Smalley, Robert F. Curl) в процессе исследования кластеров, образующихся при испарении углерода, методом масс-спектрометрии обнаружила устойчивые 60-атомные образования, которые были приписаны новой высокосимметричной аллотропной модификации углерода, названной *фуллереном*. Зарегистрированный ими фуллерен C_{60} представлял собой сферический полый кластер (см. рис. 2.12), элементарными фрагментами которого являются 5- и 6-членные кольца атомов углерода, образующих усеченный икосаэдр 20 шестиугольников и 12 пятиугольников («футбольный мяч»). Помимо 60-атомных молекул

фуллеренов было обнаружено большое количество фуллереноподобных структур, в частности фуллерены C_{70} и др. В 1996 г. Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керл были удостоены Нобелевской премии по химии за открытие и синтез фуллеренов.

В апреле 1991 г. в процессе исследования продуктов, образованных дуговым испарением графита на катоде, методом электронной микроскопии высокого разрешения С. Ииджима (Sumio Iijima, NEC, Япония) помимо аморфной сажи обнаружил новые углеродные наноструктуры, представляющие собой полые нанонити (рис. 2.11). Эти волокна получили название углеродных нанотрубок (а точнее, многостенных углеродных нанотрубок (МСНТ), поскольку именно они были обнаружены в 1991). Интересно отметить, что практически в то же время (1992) в свет вышла работа, выполненная группой российских ученых под руководством З.Я. Косаковской и Л.А. Чернозатонского, в которой также сообщалось об открытии МСНТ.

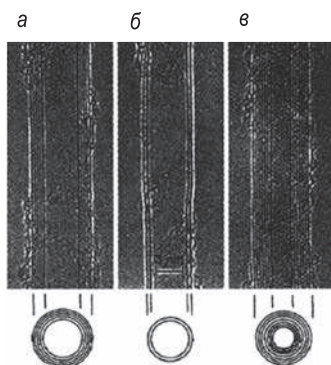


Рис. 2.11. Микрофотографии МСНТ с различными диаметрами, хиральностью и числом оболочек:

$a - N = 5$, $d_0 = 67 \text{ \AA}$; $b - N = 2$, $d_0 = 55 \text{ \AA}$; $в - N = 7$, $d_0 = 65 \text{ \AA}$

Существенного успеха в поиске специфических аллотропных модификаций углерода удалось добиться в 1993 г., когда двумя независимыми исследовательскими группами – С. Ииджимой и Т. Ичихаши (Т. Ichihashi, NEC, Япония) и Д. Бетюном с сотрудниками (Donald S. Bethune, IBM, США), практически одновременно было объявлено об открытии одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ). Особая важность этого открытия заключалась в специфических свойствах трубок, содержащих только один графитовый слой. Схожесть углеродных НТ с фуллеренами

была доказана обнаружением фуллереноподобных полусфер на концах НТ. Это позволило определить минимальный диаметр ОСНТ, равный диаметру фуллерена C_{60} .

Обнаружение ОСНТ породило целый ряд работ, направленных на моделирование и предсказание их электронных и механических свойств. Наиболее неожиданным из подобных предсказаний стало утверждение о том, что углеродные НТ могут демонстрировать как полупроводниковые, так и металлические свойства в зависимости от вектора свертки графитового слоя (диаметра и хиральности ОСНТ). Предсказанное в 1992 г. изменение типа проводимости ОСНТ было экспериментально подтверждено лишь в 1998 г.

Помимо открытия одностенных НТ в 1993 г. С. Ииджимой совместно с Б.М. Аджайяном была опубликована еще одна основополагающая работа, посвященная внедрению различных соединений во внутренний канал НТ. В этой работе МСНТ выступали в качестве «молекулярных контейнеров» для свинца. Позднее данная идея была развита другими исследователями, разработавшими методы контролируемого заполнения НТ самыми разнообразными кластерами и молекулярными соединениями.

Несмотря на успехи в исследовании одно- и многостенных НТ, одной из основных нерешенных проблем оставалось создание методов их синтеза с узким распределением по диаметру и заранее заданным типом свертки графитового слоя. В 1996 г. Р. Смолли с сотрудниками зафиксировали образование пучков однородных «креслообразных» ОСНТ при лазерном испарении графита. Это, в свою очередь, позволило осуществить серию экспериментов по исследованию структурно-чувствительных электронных и механических свойств НТ, что было невозможно ранее из-за неоднородности получаемого вещества.

Более поздние публикации рассматривают различные способы оптимизации синтеза НТ, исследование их свойств и попытки создания наноустройств на их основе. Основные из них будут рассмотрены далее.

Идеальную НТ можно представить как свернутый в полый цилиндр графитовый лист. Подобная свертка графеновой плоскости не имеет ничего общего с механизмами роста НТ и приводится лишь для пояснения их структуры. Как и в случае графита, каждый атом углерода связывается с тремя соседними атомами ковалентными связями в результате sp^2 -гибридизации, углы между связями равны 120° , а перпендикулярно графитовой плоскости располагаются p_z -орбитали, участвую-

щие в слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействиях. Кроме того, вследствие достаточно высокой кривизны графенового слоя связывание углеродных атомов необходимо рассматривать с учетом вклада sp^3 -гибридизации орбиталей.

Длина ОСНТ может составлять до нескольких десятков микрометров при диаметре 1...4 нм. Каждый конец такого цилиндра обычно замкнут половиной фуллереноподобной сферы, содержащей пентагональные фрагменты, а саму структуру НТ можно представить как результат встраивания дополнительных углеродных «колец» в фуллерен C_{60} (рис. 2.12, а). В силу этого минимальный диаметр ОСНТ, формируемых без внешнего пространственного ограничения, соответствует диаметру фуллерена C_{60} , замыкающего концы нанотрубки. Для таких нанотрубок возможны две конфигурации – креслообразная и зигзагообразная (рис. 2.12. б). При этом каждой конфигурации соответствует определенный вектор свертки графитового слоя, диаметр трубки и структура замыкающей полусферы. Для зигзагообразной конфигурации замыкающую полусферу можно получить «разрезанием» фуллерена C_{60} перпендикулярно оси 3-го порядка, а для креслообразной – перпендикулярно оси 5-го порядка (см. рис. 2.12, а).

Согласно наиболее распространенной модели, МСНТ представляют собой набор вложенных коаксиальных одностенных НТ. Альтернативная модель построения МСНТ осно-

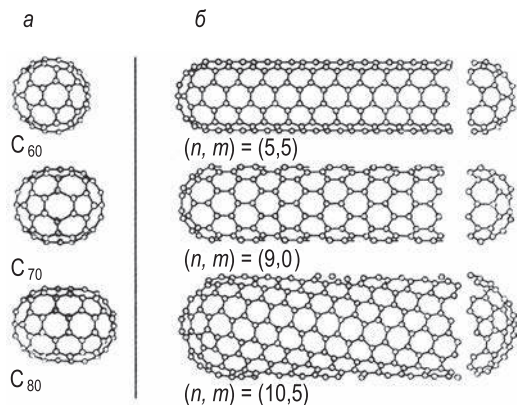
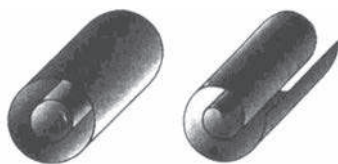


Рис. 2.12. Схема, иллюстрирующая структуру креслообразной НТ минимального диаметра (5,5) как производную ряда фуллеренов C_{60} – C_{80} (а) и конфигурации ОСНТ с различными векторами свертки графенового слоя: креслообразная (5,5), зигзагообразная (9,0) и хиральная (10,5) (б)

ывается на структуре типа «свиток» (рис. 2.13) Кроме того, возможны смешанные конфигурации, когда оба построения реализуются в одной НТ (см. рис. 2.15).

В поддержку модели вложенных цилиндров свидетельствует равное количество эквидистантно расположенных графитовых слоев, лежащих по разные стороны от центральной оси МСНТ, что установлено с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Были зафиксированы также многослойные НТ с различной длиной внутренних и внешних цилиндров, что невозможно связать со «свиткообразной» моделью (рис. 2.14). Помимо этого существует и чисто химическое доказательство в пользу модели вложенных цилиндров: окисление НТ происходит с концов (фуллереноподобных сфер), а не по всей длине МСНТ.



«Русская матрешка» «Свиток»

Рис. 2.13. Модели структуры МСНТ: «русская матрешка» (модель вложенных цилиндров) и «свиток»

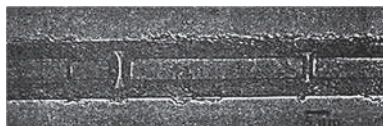


Рис. 2.14. Микрофотография МСНТ, подтверждающая модель вложенных цилиндров

Тем не менее по данным микроскопии высокого разрешения у многослойных НТ наблюдаются серии разрывов (рис. 2.15), схожих с образованием краевых дислокаций, что указывает на «свиткообразную» структуру отдельных слоев трубки.

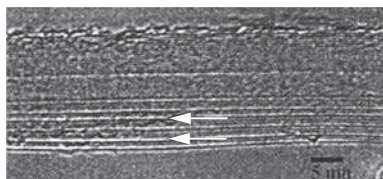


Рис. 2.15. Микрофотография МСНТ, иллюстрирующая «свиткообразную» структуру отдельных слоев НТ. Стрелками указаны разрывы между графовыми слоями

Для направленного синтеза ОСНТ обычно используют катализаторы на основе металлов (Co, Ni, Fe, Y и т.д.) или их сплавов. Исследования показывают, что хиральность НТ и распределение ОСНТ по диаметру зависят от состава и концентрации катализатора, температуры синтеза, скорости подачи источника углерода и многих других параметров, которые необходимо строго соблюдать в процессе синтеза, поскольку формирование тубулярной структуры во многом определяется адсорбцией атомов углерода на поверхности частицы катализатора.

Методы синтеза углеродных НТ принято разделять на группы в зависимости от способа испарения углерода. В соответствии с такой классификацией выделяют методы термического распыления в дуговом разряде (с катализатором или без него), лазерное распыление, каталитический крекинг углеводородов и электролитический синтез.

В пределах каждой группы возможно значительное изменение условий синтеза, в частности температуры и давления, типа катализатора и другие, что позволяет оптимизировать выход НТ и в широких пределах изменять структуру конечного продукта. К этой группе относят дуговое испарение графита в инертной атмосфере, впервые использованное С. Ииджимой. В отличие от аналогичного метода синтеза фуллеренов, основанного на испарении углерода с контактирующих графитовых электродов (метод Кретчмера – Хафманна), метод получения НТ использует небольшой (несколько миллиметров) зазор между электродами. При подаче напряжения углерод испаряется с анода и частично конденсируется на более холодном катоде, образуя как аморфную сажу, так и углеродные НТ. Формирование трубок происходит лишь в небольшой (центральной) части катода, тогда как богатая фуллеренами сажа на внутренних стенках камеры их не содержит. В связи с этим одним из основных параметров, определяющих выход НТ, является диаметр катодного стержня: при его увеличении выход продукта возрастает.

Обычно для синтеза НТ используют графитовые электроды при напряжении 15...25 В и токе в несколько десятков ампер. Необходимо отметить важность соблюдения токового режима горения дуги, поскольку превышение некоторого критического значения силы тока приводит к деструкции НТ и к их переходу в сажу. Кроме того, известно, что наибольший выход углеродных НТ наблюдается при минимально возможном токе дугового разряда.

Схема установки для синтеза углеродных НТ методом термического распыления в электрической дуге изображена на рис. 2.16.

Основной проблемой электродугового синтеза является стабильность дуги, которую можно обеспечить, решив чисто инженерные задачи, такие как эффективный отвод тепла от электродов и сохранение постоянного зазора между ними. В зависимости от давления газа в камере и тока дугового разряда этот метод позволяет получать как ОСНТ, так и МСНТ. В отсутствие катализатора дуговой разряд ведет к преимущественному образованию многостенных трубок длиной порядка 10 мкм и достаточно широким распределением по диаметру от 5 до 30 нм. Оптимальное давление буферного инертного газа (гелия) при синтезе МСНТ составляет около 66 661 Па.

Использование катализаторов на основе наночастиц металлов (Co, Ni, Y и т.д.) позволяет применять метод термического распыления в дуговом разряде для синтеза ОСНТ. Именно этот метод был использован Д. Бетюном в 1993 г. для реализации первого синтеза ОСНТ с использованием кобальтового катализатора. При дуговом синтезе катализатор запрессовывают в специальное отверстие в аноде или напыляют на поверхность катода. В настоящее время дуговая технология получила широкое распространение для полупромышленного синтеза ОСНТ.

Обычно НТ образуются в виде пучков диаметром до 50 мкм, связанных ван-дер-ваальсовыми силами, между которыми располагается сажа, содержащая отдельные НТ. Очистку углеродных НТ производят как ультразвуковым диспергированием осадка (отделение НТ друг от друга и частиц сажи), так и окислением (графитовые частицы обладают большей реакционной способностью, чем НТ, и быстрее окисляются). Максимальный выход НТ из прикатодной сажи составляет около 60 %.

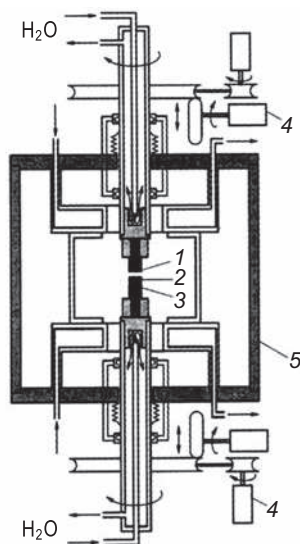


Рис. 2.16. Схема электродуговой установки для получения НТ: 1 – графитовый анод; 2 – осадок, содержащий НТ; 3 – графитовый катод; 4 – устройства для автоматического поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне; 5 – стенка камеры. Стрелками показаны направления прокачивания воды, используемой для охлаждения

Следует отметить, что получаемые дуговым распылением углеродные НТ крайне неоднородны по вектору хиральности, а потому результаты физических исследований нередко не воспроизводятся ввиду сильной зависимости состава конечного продукта от условий горения дуги. Таким образом, получаемый материал не характеризует однозначно свойства отдельных НТ с определенным строением, что ограничивает применение метода в исследовательских целях. К основным преимуществам метода электродугового синтеза следует отнести высокую кристалличность НТ и возможность их одновременного получения в заметных количествах (несколько граммов в час).

Для испарения графита можно использовать *импульсное излучение лазера*. Как и в случае газоразрядного испарения, лазер позволяет сконцентрировать энергию, достаточную для перевода графита в парообразное состояние. Обычно получаемые образцы представляют собой МСНТ (4...24 слоя) длиной до 0,3 мкм, причем в отсутствие катализатора, как и в случае дугового испарения, однослойных НТ не обнаруживают.

Катализатор вводят в качестве примеси в графит. Наибольшей каталитической активностью среди чистых металлов обладает никель, за которым следуют кобальт и платина. В случае биметаллических катализаторов выход углеродных НТ значительно увеличивается (в 10–100 раз) и в некоторых случаях достигает до 50 % от общего количества испаренного углерода (катализаторы Co/Ni и Co/Pt). В отличие от дугового испарения лазерное распыление позволяет получать более качественные НТ без наростов на внешней поверхности трубок.

Схема установки для получения углеродных НТ методом лазерного распыления представлена на рис. 2.17. Графитовая мишень, содержащая около 0,5 ат. % смеси никеля и кобальта, нагретая до 1200 °С, подвергается воздействию импульсного лазерного излучения. Поток инертного газа, пропускаемый через трубчатую печь, в которой происходит рост НТ, попадает затем на холодную поверхность, где и происходит их осаждение. Продукт представляет собой пучки плотноупакованных одностенных НТ, связанных ванн-дер-ваальсовыми взаимодействиями (рис. 2.18). Помимо НТ из газовой фазы осаждаются фуллерены, углеродные кластеры с заключенными в них частицами металла и аморфный углерод.

В качестве источника углерода используют не только графит, но и легколетучие углеродсодержащие прекурсоры. *Метод получения углеродных материалов (углеродных волокон и*

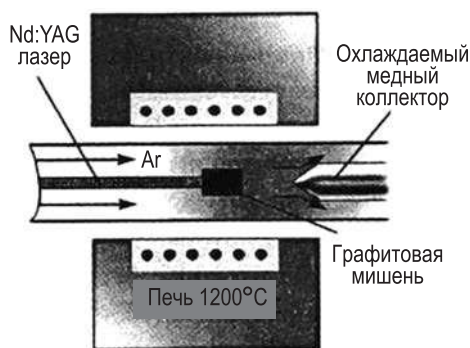


Рис. 2.17. Схема установки для получения НТ методом лазерного распыления

покрытий) путем разложения углеводородов был известен еще за 10 лет до открытия НТ. Он основан на крекинге углеводородов в присутствии катализатора, причем конечным продуктом распада являются атомарный углерод или малые углеродные кластеры, способные, как и в случае испаренного графита, организовываться в высокоупорядоченные наноструктуры. Схематически эксперимент по получению НТ этим методом показан на рис. 2.19. В высокотемпературной трубчатой печи, разогретой до 600...1000 °С, размещают катализатор; в реактор из низкотемпературной печи подается газообразный углеводород, разлагающийся при этих температурах. Осаждение углерода и рост НТ происходит на поверхности катализатора. Основными параметрами, влияющими на структуру и выход НТ, являются состав углеводородного газа, катализатор и температурный режим. В качестве источника углерода обычно используют этилен или ацетилен, а катализатором служат переходные металлы (железо, кобальт, никель), нанесенные на стандартные носители (например, оксид алюминия). Температура роста НТ обычно составляет более 600 °С. Поскольку рост связан с образованием твердого раствора углерода в металле или сплаве, подбор оптимального тем-

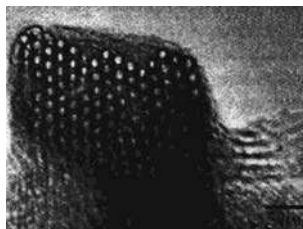


Рис. 2.18. Пучки одностенных НТ, полученные методом лазерного распыления



Рис. 2.19. Схема получения углеродных НТ методом крекинга углеводородов

пературного режима производят, базируясь на двух- или трех-компонентных фазовых диаграммах.

Существенным недостатком метода каталитического крекинга углеводородов является достаточно высокая (относительно метода дугового разряда) плотность дефектов в получаемых НТ. В первую очередь это связано с низкими температурами роста и соответственно с недостатком энергии для полной рекристаллизации структуры.

В 2005 г. появилась работа, в которой с помощью *метода химического разложения углеводородов в присутствии водяного пара* удалось получить ОСНТ с крайне высоким выходом (99,98 %). В данном случае пары воды, подаваемые в небольших количествах в реактор, выступали в качестве окислителя слабосвязанных атомов углерода (т.е. примесей аморфной сажи). Кроме того, участие окислителя позволило уменьшить количество дефектов в НТ.

Образование НТ может происходить и без участия приповерхностной низкотемпературной плазмы или разложения газообразного прекурсора на поверхности катализатора. Например, МСНТ удалось синтезировать *электрохимическим методом*. Для этого в полый графитовый электрод, заполненный электролитом (LiCl), помещали графитовый стержень (катод) и полученную систему нагревали до 600 °С для увеличения электропроводности и пропускали ток 3...5 А в течение нескольких минут. Выход углеродных НТ, получаемых данным методом, составляет 20...30 %. Увеличение или уменьшение плотности тока ведет к образованию аморфного углерода, а малая продолжительность пропускания тока – к получению эндоздральных фуллеридов. Одностенные НТ пока не удалось синтезировать электрохимическим методом.

Уникальные физические свойства углеродных НТ определяются не только их необычной структурой, но и практи-

чески полным отсутствием структурных дефектов. Значения наиболее интересных физических параметров НТ приведены в табл. 2.2. Среди них выделяется высокая механическая прочность. Так, модуль упругости и предел прочности на разрыв у отдельной НТ более чем на порядок превосходит аналогичные значения для высокопрочной стали. С появлением НТ NASA разработал проект по созданию космического лифта (лифта, соединяющего Землю со спутником, находящимся на геостационарной орбите) на основе жгута из НТ (рис. 2.20). Интересно, что идея создания космического лифта была предложена К.Э. Циолковским еще в 1895 г., когда он впервые увидел Эйфелеву башню в Париже. Для реализации такого лифта необходимо создать чрезвычайно прочный канат, способный выдержать свой вес при длине в сотни километров. Согласно расчетам, жгут из идеальных одностенных НТ сможет выдержать свой вес при диаметре всего в несколько сантиметров. При этом огромное значение имеет и достаточно низкая плотность НТ (в 6 раз ниже плотности стали). Уже сегодня изготовление таких жгутов не является невыполнимой задачей и может производиться в достаточных для постройки такого лифта масштабах.

Таблица 2.2. Некоторые физические и физико-механические характеристики углеродных НТ

Модуль упругости Юнга		1,0...1,4 ГПа
Предел прочности на разрыв		30...100 ГПа
Теплопроводность вдоль НТ		Около 6600 Вт/(м·К)
Электро-сопротивление	Отдельные ОСНТ металлического типа	$3 \cdot 10^{-5}$ Ом·см при 300 К
	Волокна из НТ	10^{-4} Ом·см при 300 К
Максимальная плотность тока		$10^7 \dots 10^9$ А/см ²
Удельная поверхность открытых ОСНТ		Более 1000 м ² /г

Волокна из НТ являются рекордсменом электропроводности при комнатной температуре и недалеко от сверхпроводников по максимальным плотностям тока. На этом основывается одно из наиболее перспективных применений ОСНТ в качестве проводящих волокон, элементов микросхем и наноэлектромеханических устройств. Кроме того, од-

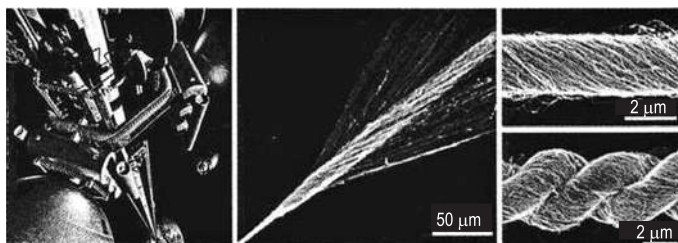


Рис. 2.20. Иллюстрация космического лифта и электронные микрофотографии жгутов углеродных НТ

номерная структура трубок в сочетании с высокой электронной проводимостью обусловила возможность их применения в качестве электронных эмиттеров.

2.2.4. Неорганические тубулярные структуры

Открытие углеродных НТ породило закономерный вопрос: «Возможно ли образование аналогичных тубулярных наноструктур с использованием других химических элементов или их соединений?» Помимо экспериментального поиска подобных веществ проводились и теоретические работы, оценивающие стабильность тех или иных соединений в форме НТ. При расчетах преимущественно рассматривались графитоподобные фазы, т.е. фазы, способные образовывать квазидвумерные структуры – слоистые соединения, у которых связи в пределах одного слоя являются ковалентными (сильное взаимодействие), а связи между слоями – ван-дер-ваальсовыми или электростатическими (слабое взаимодействие). Предполагалось, что соединения с подобной структурой при определенных условиях могут образовывать трубки нанометрового размера. Первыми после углеродных НТ были обнаружены МСНТ дисульфида молибдена MoS_2 , образующиеся при росте пленок этого соединения на кварцевой подложке. Как и графит, дисульфид молибдена обладает вышеперечисленными качествами: MoS_2 имеет слоистую кристаллическую структуру с ковалентными связями в пределах слоя и ван-дер-ваальсовыми межслоевыми взаимодействиями. Аналогичную структуру имеют многие дихалькогениды переходных элементов, и для них, действительно, были обнаружены устойчивые тубулярные наноструктуры состава MX_2 , где М – Мо, W, Та,

Ti и др.; X – O, S или Se (рис. 2.21, а). Помимо оксидов и халькогенидов сходное с графитовыми плоскостями строение имеют гексагональные фазы BN, BC_x и B_xC_yN_z, для которых также были синтезированы тубулярные наноструктуры (рис. 2.21, б). За последние несколько лет круг веществ, образующих полые одномерные наноструктуры, существенно расширился. Были синтезированы НТ на основе оксидов неметаллов и переходных металлов, в том числе не имеющих слоистой структуры в объемном состоянии (например, SiO₂, TiO₂). Это, в свою очередь, существенно расширило направления поиска материалов при создании тубулярных структур.

Несмотря на огромное разнообразие веществ, способных к образованию НТ, на данный момент выявлены некоторые общие закономерности их роста. Для соединений, способных образовывать слоистые структуры, направленный рост НТ обусловлен малой активностью внешней поверхности из-за формирования по ней исключительно ван-дер-ваальсовых связей. Напротив, край растущей НТ обладает высокой реакционной способностью, обусловленной наличием нескомпенсированных связей. В то же время подобные рассуждения не объясняют преимущественное формирование тубулярных структур в процессе синтеза по сравнению с объемными слоистыми модификациями. По-видимому, большую роль в формировании полых неорганических структур играет температура, позволяющая преодолеть некоторый энергетический барьер, связанный с изгибом слоя и возникающих вследствие этого напряжений. Дальнейшее замыкание изогнутого слоя в НТ и формирование полых протяженной структуры идет самопроизвольно.

Наиболее сходные с углеродом условия формирования имеют неорганические НТ на основе графитоподобных структур. Среди них выделяется нитрид бора – изоструктур-

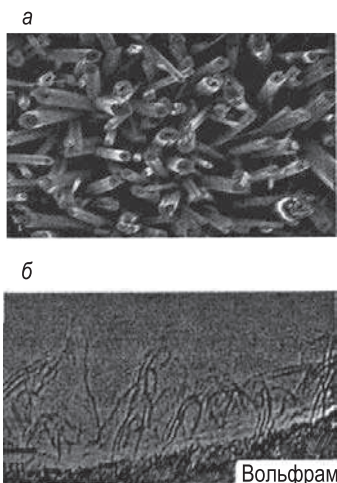


Рис. 2.21. Нанотрубки WO_x (а) и BN (б)

ный аналог графита. Как и сам графит, он образует слои с гексагональным упорядочением атомов. Было показано, что, подобно углеродным, нанотрубки BN имеют узкое распределение по диаметру и могут быть получены в виде многослойных трубок с контролируемым количеством слоев. Кроме того, расчеты энергии, требуемой для «сворачивания» НТ различного диаметра, показывают, что формирование тубулярных структур для BN несколько более выгодно, чем для графита (рис. 2.22).

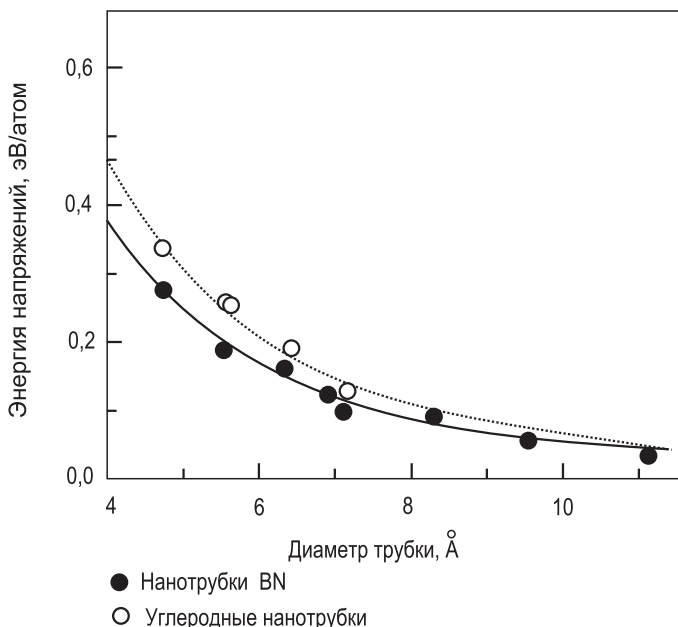


Рис. 2.22. Энергия «сворачивания» листа графита и BN в НТ

Несколько другой механизм роста тубуленов был предложен для веществ с несимметричными структурными ячейками. Так, при формировании полых вискероов каолинита, содержащего в качестве структурных единиц как тетраэдры SiO_2 , так и октаэдры Al_2O_3 , тетраэдры могут располагаться по внутреннему периметру, а октаэдры – формировать внешнюю по-

верхность, в связи с чем подобная структура будет иметь минимальную напряженность.

Из-за огромного разнообразия материалов, формирующих тубулярные наноструктуры, существует множество методов их получения, достаточно сильно отличающихся даже у схожих по структуре и химическому составу веществ.

Впервые неорганические НТ (дихалькогениды металлов) были обнаружены при синтезе крупнокристаллических слоистых халькогенидов методом химического транспорта через газовую фазу. Было показано, что в результате переноса вещества в холодной части ампулы помимо других фаз образуются НТ различного диаметра (до 1 мкм).

Как и в случае роста нанонитей, формирование тубулярной структуры может быть задано введением темплата. Так, большинство ПАВ при определенных условиях способны образовывать цилиндрические мицеллы одинакового радиуса, которые могут быть использованы как шаблон при синтезе НТ. Присоединение к внешней поверхности подобной мицеллы атомов или молекул формирует фазу, повторяющую форму мицеллы. Обычно в качестве прекурсора используют металлоорганические соединения и подвергают их гидролизу в смеси с ПАВ. После удаления темплата, например в результате отжига, получают полые цилиндры. Этот метод используют для получения НТ из оксидов металла, в том числе и не имеющих слоистой структуры. Помимо мицелл ПАВ в качестве темплата могут выступать пористые материалы, например пористый оксид алюминия, биологические молекулы (вирусы и ДНК), а также углеродные НТ.

Кроме того, возможны и чисто химические методы. Так, *термическое разложение тиомолибдата* аммония приводит к формированию трубок за счет роста слоев вокруг ядра $\alpha\text{-MoS}_2$, образующегося на первой стадии синтеза. Многие слоистые вещества достаточно легко образуют «свиткообразные» неорганические наноструктуры. Например, непосредственный гидролиз GaCl_3 , InCl_3 , AlCl_3 и некоторых других соединений с применением ультразвука (для предотвращения слипания слоев) приводит к формированию «свитков» оксигидроксидов металлов, MOOH , характеризующихся типичной тубулярной структурой.

2.2.5. Двумерные и трехмерные наноструктуры

К двумерным наноструктурам традиционно относят тонкие пленки толщиной до сотен нанометров, а также двумерные массивы объектов, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. В отличие от большинства наносистем двумерные наноструктуры уже давно находят фактическое применение в самых различных направлениях. Они широко используются в качестве оптических и антиадгезионных покрытий, в технологии получения кабелей на основе сверхпроводников, при создании химических или оптических сенсоров, а также в микро- и нанoeлектронике. Ввиду столь широкого распространения в совершенно различных областях технологии создание единого подхода к получению двумерных наноструктур оказывается попросту невозможным. В каждом конкретном случае необходимо подбирать оптимальную технологию в зависимости от природы получаемого материала (металл, полупроводник, диэлектрик, магнетик), требований, предъявляемых к покрытию (кристалличность, гладкость поверхности пленки, размер частиц), а также от возможностей и степени развития данного метода (скорость процесса, стоимость прекурсоров, чистота материала, однородность и возможность получения покрытий большой площади или, наоборот, точность воспроизведения мелких деталей структуры).

Методы получения тонких пленок можно условно разделить на две большие группы: осаждение из газовой или жидкой фазы.

Методы осаждения из газовой фазы часто подразделяют на физические и химические. Для *физических методов* характерно использование источника частиц (атомов, ионов или кластеров), при воздействии на который происходит их испарение с последующей диффузией (и, возможно, частичной конденсацией) в вакууме и осаждением на подложку. *Химические методы* обычно используют процессы испарения молекулярных прекурсоров, при разложении которых происходит формирование требуемого материала на подложке. В табл. 2.3 приведены основные характеристики методов, используемых для получения пленок толщиной менее 100 нм. Кроме того, некоторые из них оказываются применимы для получения двумерных массивов наночастиц. Более подробно пленки будут рассмотрены в гл. 4.

Таблица 2.3. Методы осаждения тонких пленок

Метод	Молекулярно-лучевая эпитаксия	Распыление	Импульсное лазерное осаждение	CVD
Тип воздействия	Термическое	Изменение импульса при столкновениях	Термическое	Химическое разложение
Скорость осаждения	Изменяемая, 0,1...750 000 Å/мин	Низкая (исключая чистые металлы)	Средняя	Средняя, до 250 нм/мин
Осаждающиеся частицы и их энергия	Атомы и ионы, 0,1...0,5 эв	Атомы и ионы или кластеры, 1...100 эв	Атомы и ионы или кластеры, 0,1...100 эв	Молекулы, низкая энергия (~0,1 эв), возможно увеличение при возбуждении плазмой
Осаждение: на объект сложной формы в закрытую с одной стороны пору	Плохое	Неоднородность толщины	Плохое	Хорошее
	Плохое	Плохое	Плохое	Ограниченное
Возможная площадь покрытия	Большая	Большая	Ограниченная	Большая

К классу трехмерных наноструктур следует отнести нанокompозиты и трехмерные массивы нанообъектов. При этом сами композиты могут включать нуль-, одно- и двумерные объекты, т.е. представлять собой массивы квантовых точек (или квантовых ям), нитей, многослойные пленки или слоистые соединения, а также различные комбинации данных типов наноструктур. Так, например, массивы квантовых точек InAs в матрице GaAs можно отнести как к нуль-мерным, так и к двумерным структурам. Непосредственное формирование трехмерных наноструктур требует рассмотрения их составных элементов.

Обычно в термин «нанотехнологии» вкладывают тот смысл, что физические процессы, которые определяют свойства объекта при его создании или использовании, протекают в пространственной области, измеряемой нанометрами. В свою очередь,

это означает, что речь, по сути, идет об оперировании отдельными атомами и молекулами с учетом их молекулярного взаимодействия. Напомним, что размеры атомов составляют приблизительно 0,1...0,2 нм, а размеры простых молекул около 1 нм. Так называемые макромолекулы, которые входят в состав полимеров и биологических объектов (ДНК, белки и др.), имеют диаметр 1...2 нм, а в длину могут достигать несколько миллиметров (в развернутом состоянии), в связи с чем и получили свое название. Но обычно они находятся в сложенном, упакованном виде, образуя вторичные, третичные и т.д. структуры, и занимают несколько десятков нанометров во всех трех измерениях.

Хорошо известно, что структура атомов определяется числом нуклонов (протонов и нейтронов) в атомном ядре и управляется законами квантовой механики. Она не может быть изменена произвольно по нашему желанию, т.е. атомы – минимально возможные порции вещества, которые можно использовать в целях создания долговременно существующих конструкций путем «сборки» изделий из них как из естественных строительных модулей. При этом следует иметь в виду, что данные модули в отличие от партии деталей, изготовленных на самых точных станках, абсолютно идентичны, т.е. не имеют никаких индивидуальных особенностей (разумеется, имеются в виду атомы одного элемента или изотопа). То же самое можно отнести и к простейшим молекулам. Вместе с тем свойства небольших ассоциатов атомов (так называемых малоатомных кластеров) сильно зависят от числа атомов N в них. Варьируя контролируемым образом N , можно обеспечить заданные характеристики изделия простым прибавлением или отбором одинаковых частиц. Именно достижению этой цели и посвящена значительная часть нанотехнологических разработок.

Нанообъекты и наноструктуры могут быть синтезированы искусственно или найдены в готовом виде и отобраны из природных объектов (как правило, биологических). Например, энзимы – биологически активные белки – являются катализаторами многих жизненно важных процессов в мире живого и имеют нанометровые размеры. Они издревле применялись человеком для закваски сыров, хлеба, виноградного сока в целях получения деликатесных пищевых продуктов.

Необходимо также различать характерные размеры R^* и размерность D объектов наномира (рис. 2.23). (В английском языке в первом случае используют слово *size*, а во втором – *dimension*.) Для того чтобы возникла «наноспецифика» поведения вещества, вполне достаточно иметь малое значение R^* только в одном измерении. Та-

кие объекты называются *квазидвумерными* ($D = 2$). К ним относятся тонкие приповерхностные слои однородного материала (например, слои толщиной в одну молекулу, в частности, так называемые пленки Ленгмюра – Блоджетт), пленки и покрытия различного назначения, многослойные гетероструктуры, биологические мембраны и др. Квазидвумерность этих объектов дает возможность изменить свойства электронного газа, характеристики электронных переходов и т.д., что создает основу для разработки принципиально новой элементной базы нанoeлектроники и оптоэлектроники следующего поколения. В квантовой механике такие объекты называют *квантовыми ямами* или *колодцами*. Тонкие пленки часто используют в качестве антифрикционных, износостойких, антикоррозионных покрытий, чувствительных элементов сенсорики и др. Большую роль приповерхностные структуры или их состояния играют в нанопористых и композиционных наноматериалах. Первые применяют в молекулярных фильтрах и ситах, адсорбентах, аккумуляторах газообразного топлива, катализаторах, вторые – в качестве высокопрочных конструкционных материалов, сред для высокоплотной записи и хранения информации, лазерных и светочувствительных элементов.

Если объект в двух измерениях имеет наноразмеры, а по третьему измерению считается макроскопическим, то его классифицируют как квазиодномерный ($D = 1$). К таким объектам относятся: нановолокна и нанонити; проводящие дорожки, напыленные на диэлектрическую подложку; одностенные и многостенные НТ; органические макромолекулы (например, двойные спирали ДНК) и др. При наличии специфической электропроводности их называют *квантовыми проволоками*.

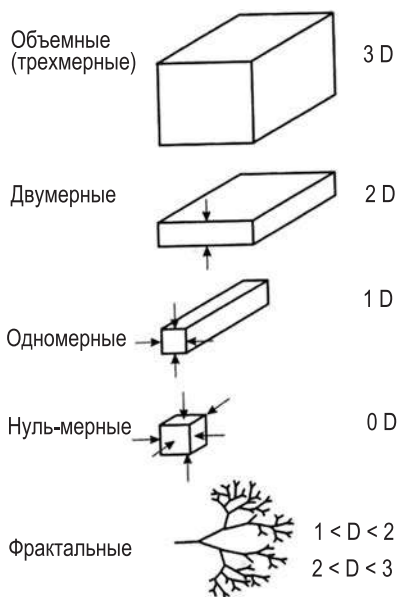


Рис. 2.23. Определение размерности объектов

Когда все три размера частицы находятся в нанометровом диапазоне, она считается *нуль-мерной* ($D = 0$) в макроскопическом смысле, поскольку ни в одном из измерений она не имеет макроскопических размеров. С точки зрения электронно-оптических свойств низкоразмерные системы ($D < 3$) могут сильно отличаться от объемных макроскопических вследствие изменения условий квантования волновой функции электронов. Эти особенности низкоразмерных систем с успехом используют в лазеростроении, оптоэлектронике, фотонике, сенсорики и других областях техники.

Кроме объектов с целочисленным значением D существуют и дробноразмерные, или фрактальные. Величина D у них занимает промежуточное значение между целыми числами. Фрактальная геометрия способна придать специфические свойства нанообъектам.

Отнесение того или иного материала к наноструктурным весьма условно. Любое вещество состоит из атомов и молекул, имеющих нанометровые размеры. Нанообласти в структурной иерархии можно выделить практически в любом объемном, пленочном или волокнистом материале. В связи с этим в качестве разумного критерия его принадлежности к наноструктурированным веществам, очевидно, можно принять высокую степень влияния на обсуждаемые свойства именно наноразмерных элементов реальной структуры вещества. При этом вполне может оказаться, что один и тот же материал для некоторых свойств и приложений будет демонстрировать явную «наноспецифику», а для других – казаться однородным.

Таким образом, очертить строго границы наномира не так просто. В литературе имеются десятки (если не сотни) определений предмета ведения нанонауки и нанотехнологий. Это говорит о том, что они переживают период становления и бурного развития. Так, на вопрос «Что такое нанотехнология?» около 100 экспертов дали следующие ответы:

- технология, которая имеет дело с элементами, размеры которых не превышают 100 нм, – 45 %;
- технология, которая имеет дело с субмикронными элементами, – 17 %;
- технология, которая использует новые законы физики, – 5 %;
- технология, которая оперирует материей на уровне отдельных атомов и молекул, – 23 %;
- другие ответы – 10 %.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

3.1. Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) был изобретен в 1982 г. Г. Биннигом и Г. Рорером, работавшими в Цюрихском отделении фирмы «ЮМ». В 1986 г. Г. Бинниг и Г. Рорер получили Нобелевскую премию за создание пьезодвигателя, способного перемещать зонд с шагом в доли ангстрема. С появлением СТМ, а впоследствии атомно-силового микроскопа и других модификаций сканирующих зондовых микроскопов стало возможным сделать важный шаг вперед в изучении наномира.

Современные методы зондовой микроскопии позволяют обследовать рельеф, состав и структуру поверхности с разрешением в доли ангстрема, «видеть» и перемещать единичные атомы и молекулы. За последнее десятилетие применение зондовой микроскопии позволило значительно расширить познания в различных областях физики, химии и биологии.

Основой всех типов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) является взаимодействие зонда с исследуемой поверхностью. Отклик системы может быть обусловлен механическими, электрическими или магнитными взаимодействиями зонда с поверхностью образца. Так, для *сканирующей туннельной микроскопии* откликом системы является туннельный ток, протекающий между зондом и сканируемой поверхностью, для *атомно-силовой микроскопии* – ван-дер-ваальсовы силы отталкивания зонда от поверхности, в случае *магнитно-силовой микроскопии* зонд реагирует на изменение магнитного поля над образцом, в *микроскопии ближнего поля* оптические свойства образца детектируются через диафрагму, находящуюся в ближней зоне источника фотонов и т.д. В общем случае взаимодействие зонда со сканируемой поверхностью носит сложный характер. Обычно для исследования конкретного образца выбирается какое-либо одно рабочее взаимодействие. Природа этого выбранного взаимодействия и определяет принадлежность прибора к тому или иному типу в рамках семейства зондовых микроскопов.

Процесс сканирования осуществляется с помощью системы пьезодвигателей. Обычно проводится линейная (построчная) развертка прямоугольного или квадратного участка поверхности по координатам x и y . Положение иглы в каждой

точке описывается двумя координатами x_i, y_j , тогда как измеряемый сигнал коррелирует с положением зонда над образцом с координатой z_k . В зависимости от принципа измерения сигнала различают два способа исследования поверхности методом СЗМ (рис. 3.1).

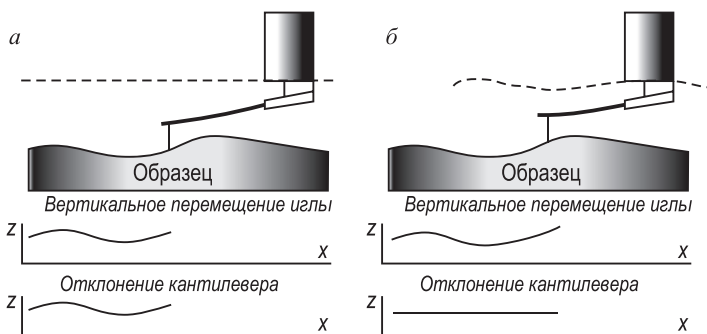


Рис. 3.1. Разновидности контактной атомно-силовой микроскопии:
а – метод постоянной высоты; б – метод постоянного взаимодействия

Метод постоянной высоты заключается в измерении величины рабочего взаимодействия в процессе сканирования при постоянном расстоянии между зондом и поверхностью образца (координата z). В результате получают зависимость интенсивности сигнала от положения зонда над образцом.

Метод постоянного взаимодействия заключается в измерении координаты зонда z над образцом в процессе сканирования при постоянной интенсивности рабочего взаимодействия, которое фиксируется через систему обратной связи. В результате получают зависимость расстояния между зондом и поверхностью образца при постоянной интенсивности сигнала от положения зонда над образцом. Однако в данном случае полученный массив данных не отображает реальной картины топографии поверхности. Метод постоянного взаимодействия обычно используется для исследования корреляции топографического контраста с другими типами рабочих взаимодействий (такими как, например, ориентация магнитных доменов, напряженность электростатического поля над образцом и т.д.).

3.1.1. Сканирующая туннельная микроскопия

В сканирующем туннельном микроскопе пьезодвигатели приближают атомно-острую металлическую иглу к проводящей поверхности образца (рис. 3.2). Между иглой и поверхностью прикладывается напряжение от десятых долей до единиц вольт. На расстоянии порядка 1 нм между атомами иглы и образца начинается протекание туннельного тока. Туннельный ток имеет квантовую природу, а его величина существенно зависит от расстояния между иглой и поверхностью образца: так, при напряжении между иглой и образцом около 1 В и сближении зонда с поверхностью с 1,5 до 0,8 нм (примерно в 2 раза) ток изменяется от единиц пикоампер до десятков наноампер (в 10 тыс. раз).

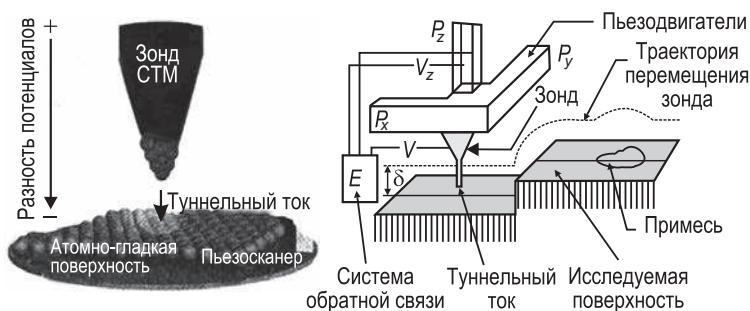


Рис. 3.2. Принципиальная схема работы сканирующего туннельного микроскопа

Туннельный ток с помощью предусилителя и аналого-цифрового преобразователя регистрируется компьютером, который, в свою очередь, позиционирует зонд на высоте, соответствующей протеканию туннельного тока заданной величины. Рабочие значения тока обычно выбираются в пределах нескольких наноампер для металлических и полупроводниковых образцов и порядка 1...100 пА для органических пленок (чтобы избежать разрушения структуры образца). Шаг сканирования стандартного сканирующего туннельного микроскопа может достигать до десятых долей ангстрема. Для устранения возможного контакта иглы с поверхностью образца или ее ухода из области протекания туннельного тока ($\sim 10 \text{ \AA}$) используют систему обратной связи. Данная система постоянно регистрирует туннельный ток и корректирует высоту зависания зонда в соответствии с заданной величиной туннельного тока в каждой точке скани-

рования. При этом зонд остается на одном и том же расстоянии от поверхности, что позволяет установить распределение электронной плотности над образцом, а траектория зонда отражает рельеф поверхности образца.

Метод сканирующей туннельной микроскопии широко используется для изучения тонких пленок, квантовых точек, углеродных НТ и т.д. С помощью туннельного микроскопа удается перемещать отдельные атомы и даже выстраивать сложные квантовые структуры. Развитие метода вакуумного СТМ позволило определить атомную структуру поверхностей монокристаллов, пленок Лэнгмюра – Блоджетт, самособирающихся монослоев (рис. 3.3), а спин-поляризационная туннельная микроскопия позволила отследить направления магнитных моментов отдельных атомов.

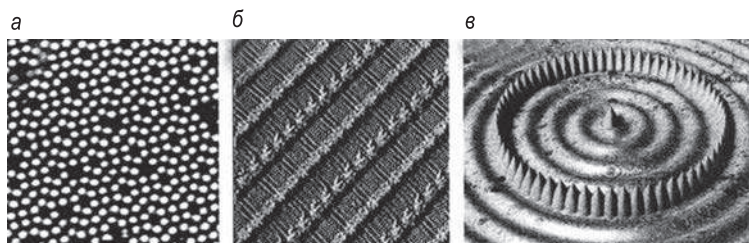


Рис. 3.3. СТМ-изображение поверхности Si(111) 7×7 (а, Omicron); монослоя 1,3-диноадекан-бензена (б, К. Kim, A. Matzger, Veeco); квантового коралла 48 атомов Fe на поверхности Си(111) (в, IBM Almaden Research Center)

3.1.2. Атомно-силовая микроскопия

Одной из наиболее распространенных разновидностей СЗМ является атомно-силовая микроскопия (АСМ). В 1985 г. Г. Бинниг, оценив соотношение межатомных сил отталкивания на поверхности твердого тела и давления со стороны зонда, показал возможность неразрушающего контакта зонда с поверхностью, а в 1986 г. Г. Биннигом, Х. Гербером и С. Квайтом был создан первый вариант атомно-силового микроскопа. В этом приборе в качестве зонда использовалась острая игла, закрепленная на конце плоской пружины, а вертикальное перемещение пружины детектировалось с помощью датчика туннельного тока, размещенного над кантилевером (англ. – консоль). При этом чувствительность прибора определялась чувствительностью туннельного микроскопа. Кантилевер изготавливали из тонкой платиновой фольги, к которой приклеивали иголку кристалли-

ческого сапфира. В настоящее время иглу изготавливают из алмаза, кремния или нитрида кремния, используя покрытия из TiN, W_2C , Pt, Au, магнитных материалов Fe – Ni/Cr, Co/Cr, CoSm/Cr.

При подводе зонда к образцу на расстоянии нескольких ангстрем на иглу действует ван-дер-ваальсова сила притяжения, а при дальнейшем приближении зонда к поверхности за счет перекрытия электронных орбиталей атомов возникает сила отталкивания. Когда сила отталкивающего взаимодействия превышает силу притяжения, консоль отклоняется в обратную сторону до тех пор, пока давление со стороны зонда (определяемое силой упругости пружины) не окажется больше предела упругой деформации материала образца или иглы.

Перемещаясь над поверхностью, консоль изгибается, отслеживая рельеф поверхности. Угол изгиба консоли несет информацию о рельефе исследуемой поверхности. Для регистрации отклонения кантилевера были предложены системы, основанные на использовании емкостных датчиков, интерферометров, систем отклонения светового луча, пьезоэлектрических датчиков, устанавливаемых на консоли, и т.д. Современным способом регистрации угла изгиба консоли является применение луча лазера, который отражается от обратной стороны консоли и падает на фотодиодный секторный датчик, чувствительный к смещению пятна лазерного луча (рис. 3.4). Система обратной связи отслеживает изменение сигнала на фотодетекторе и управляет пьезоэлектрическим преобразователем, поддерживая таким образом высоту, на которой находится игла, постоянной. По информации, полученной с фотодетектора, выстраивается массив данных. По нему восстанавливается изображение поверхности исследуемого образца.

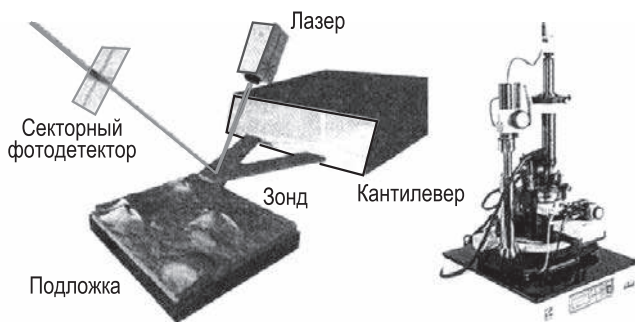


Рис. 3.4. Принципиальная схема и общий вид атомно-силового микроскопа

Помимо непосредственного исследования топографии поверхности методом контактной АСМ последняя позволяет регистрировать силы трения, магнитные, электростатические и адгезионные силы, распределения поверхностного потенциала и электрической емкости и т.д. Краткое описание доступных на сегодняшний день режимов СЗМ приведено в табл. 3.1. В целом методы СЗМ разделяют на контактные, полуконтактные и бесконтактные.

Таблица 3.1. Моды сканирующей зондовой микроскопии

Режимы (моды) измерений		Особенности измерений
1		2
Контактные моды	Контактная топография	Поддерживается постоянная сила взаимодействия между зондом и образцом
	Топография латеральных сил	Регистрируется боковое отклонение зонда при постоянном давлении, приложенном по нормали к поверхности
	Мода производной силы по расстоянию	Регистрируются амплитуда и фаза колебания зонда относительно амплитуды и фазы возбуждающего колебания при поддержании постоянной средней силы в процессе вынужденных колебаний образца
	Мода измерения адгезионных сил	Регистрируется угол изгиба кантилевера в момент отрыва зонда от поверхности; измерения проводятся поточечно с постоянным временем контакта в каждой точке
	Мода теплопередачи	С помощью специального кантилевера с термопарой регистрируется теплопередача в системе нагреваемый зонд – поверхность
	СТМ-топография	Поддерживается постоянный ток между зондом и поверхностью образца (по цепи обратной связи)
	СТМ-моды производной тока по расстоянию или по напряжению	Регистрируются производные $\left(\frac{\partial I}{\partial Z}\right)_{U=\text{const}} \left(\frac{\partial I}{\partial Z}\right)_{Z=\text{const}}$
	Мода измерения токов растекания	Ток регистрируется при постоянной силе прижима зонда к поверхности в процессе сканирования
	Мода измерения электрической емкости	В качестве дополнительного внешнего модуля используется емкостный датчик

1		2
Полуконтактные моды	Полуконтактная топография	Регистрируется относительное перемещение образца и зонда по нормали к поверхности образца при постоянной амплитуде (или частоте) колебания зонда
	Мода амплитудно-фазовых характеристик	Амплитудно-фазовые характеристики регистрируются при постоянной амплитуде колебания зонда
	Мода фазового сдвига	Регистрируется отклонение фазы колебания кантилевера относительно фазы возбуждающего сигнала
	Мода измерения энгармонизма колебаний	Регистрируется сигнал на кратных гармониках
	Микроскопия боковых сил (Shear force-топография)	Исследуют топографию образца в режиме регистрации боковых сил зондом, колеблющимся в плоскости образца при постоянной амплитуде, фазе или амплитудно-фазовых характеристиках; для регистрации колебаний используют кварцевые резонансные датчики в виде камертона; колебания зонда происходят на резонансной частоте датчика; установки обратной связи соответствуют режиму полуконтактного сканирования
Бесконтактные моды	Бесконтактная топография	Регистрируется угол наклона кантилевера относительно нормали к поверхности образца; сканирование происходит без возбуждения колебаний кантилевера
	Бесконтактная топография латеральных сил	Регистрируется изменение угла торсионной закрутки кантилевера (контраст обусловлен контактом адсорбционных слоев)
	Бесконтактная резонансная топография	Колебания кантилевера возбуждаются в полосе собственных резонансных колебаний; топография регистрируется при постоянной амплитуде, фазе или амплитудно-фазовых характеристиках. Мода используется для регистрации топографии адсорбционных слоев

1		2
Бесконтактные моды	Бесконтактная резонансная топография (режим динамических сил)	Топография регистрируется при поддержании постоянной величины частотного сдвига полосы резонансного возбуждения кантилевера (сдвиг обусловлен ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями зонда и поверхности); регистрируется напряжение на пьезокерамическом сканере, необходимое для поддержания сдвига частоты постоянным; в этой моде удастся наблюдать истинное атомное разрешение при специальной подготовке игл кантилеверов в сверхвысоком вакууме
	Бесконтактная микроскопия боковых сил (Shear force-топография)	Исследуют топографию образца в режиме регистрации боковых сил зондом, колеблющимся в плоскости образца при постоянной амплитуде, фазе или амплитудно-фазовых характеристиках колебаний; для регистрации колебаний используют кварцевые резонансные датчики в виде камертона; колебания зонда происходят на резонансной частоте датчика; установки обратной связи соответствуют режиму бесконтактного сканирования
	Кельвин-мода (мода распределения поверхностного потенциала)	<p>Регистрируется напряжение U_0, необходимое для подавления колебаний кантилевера, инициируемых электродинамической силой</p> $F_{ED_z}(\omega) = -[(U_0 - \phi(x, y)) \cdot U_1 \cdot \sin(\omega)] \cdot \frac{\partial C}{\partial z}$ <p>на частоте возбуждения, выбираемой для увеличения чувствительности в полосе резонансных колебаний кантилевера</p>
	Бесконтактная емкостная мода (мода распределения подповерхностной емкости)	<p>Измеряется электродинамическая сила</p> $F_{ED_z}(2\omega) = -\left[\frac{1}{4} \cdot U_1^2 \cdot \cos(2\omega t)\right] \cdot \frac{\partial C}{\partial z},$ <p>инициирующая колебания кантилевера на второй гармонике возбуждающего переменного напряжения $U_1 \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot t$; регистрацию контраста можно производить по амплитуде, фазе или амплитудно-фазовым характеристикам</p>

1		2
Бесконтактные моды	Магнитно-силовая микроскопия	Исследуется магнитная структура поверхности с использованием кантилевера с магнитно-чувствительным покрытием зонда; компенсация вкладов других взаимодействий производится методом многопроходного сканирования; контраст регистрируется по изменению угла отклонения кантилевера в процессе второго сканирования на заданном расстоянии от поверхности по траектории, измеренной во время первого сканирования, или в режиме резонансного бесконтактного сканирования с регистрацией изменения амплитуды, фазы или амплитудно-фазовых характеристик
	Спин-поляризационная сканирующая туннельная микроскопия (СПСТМ)	Исследуется локальная магнитная структура поверхности с использованием проводящего кантилевера с магнитным покрытием и ориентацией магнитного момента в плоскости, перпендикулярной основной оси зонда; регистрируется туннельный ток через зонд во внешнем магнитном поле; измерения производятся аналогично МСМ
	Микроскопия электростатических сил	Исследуется распределение зарядов на поверхности образца с использованием проводящего кантилевера с диэлектрическим покрытием; измерения производятся аналогично методу МСМ
Моды ближнепольной оптической микроскопии	Сканирование на отражение	Сканирование может быть реализовано в трех режимах: <ul style="list-style-type: none"> • излучение вводится в зазор оптоволоконный зонд – поверхность образца внешним источником, собирается зондом; • излучение вводится в зазор и собирается зондом; • излучение вводится в зазор через зонд, собирается объективом
	Сканирование на просвет	Излучение вводится со стороны прозрачного образца и собирается зондом
	Режим нарушенного полного внутреннего отражения	Излучение, отраженное от внутренней поверхности прозрачного образца в режиме полного внутреннего отражения, собирается оптоволоконным зондом

К *контактным* относят режимы сканирования, при которых электронные оболочки поверхностных атомов образца и

зонда перекрываются во время сканирования, т.е. атомы на острие зонда постоянно находятся в потенциале сил отталкивания. Традиционное использование контактной моды АСМ заключается в исследовании топографии образца. В то же время использование специальных контактных методик позволяет регистрировать силы трения и адгезионные силы.

Разработка *методов полуконтактного* (кантилевер, колеблющийся на некоторой частоте в полосе резонансных колебаний, входит в состояние контакта только в нижней точке траектории колебания) или *бесконтактного* (электронные оболочки поверхностных атомов образца и зонда не входят в состояние перекрытия ни в одной точке траектории колебаний) *сканирования* позволила значительно снизить давление со стороны зонда в процессе измерения топографии, а следовательно, увеличить разрешение СЗМ. В высоком вакууме использование атомно-острых зондов позволяет добиться атомного разрешения АСМ (рис. 3.5, *а*).

Расширение возможностей СЗМ для исследования потенциальных полей над поверхностью, равно как и электронной или магнитной структуры образцов, во многом оказалось возможным благодаря разработке *многопроходных методов сканирования*, когда информация о топографии поверхности, полученная при первом сканировании, используется для измерения неаддитивного силового вклада в процессе последующих сканирований (рис. 3.5, *б*). Кроме того, исследование поверхности твердых тел стало возможным проводить не только в высоком вакууме или в газовой фазе, но и в жидкостях, что расширило возможности АСМ для исследования границы твердое тело – жидкость.

Еще одной модификацией СЗМ явилась *ближкопольная оптическая микроскопия*, основанная на взаимодействии оптического излучения с электронной структурой образца. В каче-

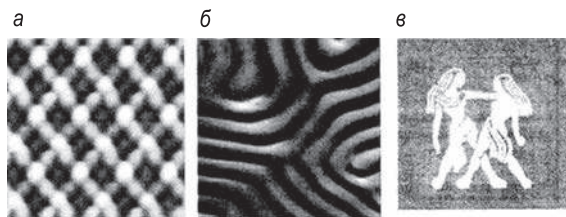


Рис. 3.5. АСМ-изображения поверхности Ge/Si(105) (*а*, Т. Eguchi и др., Omicron); магнитных доменов в монокристалле BaFe₁₂O₁₉ (*б*, А. Wadas, R. Wiesendanger, Omicron); локально-окисленной тонкой пленки титана (*в*, В.А. Смирнов, ТИ ЮФУ, НТ-МДТ)

стве зонда в этом методе используют остро заточенное оптоволокно, которое в процессе сканирования перемещается вдоль поверхности в соответствии с топографией образца. При этом синхронно регистрируются как топография поверхности, так и ее оптические свойства: отражение и пропускание света, люминесценция, спектральные характеристики излучения, что позволяет говорить о качественном составе поверхности (моды ближнепольной оптической микроскопии также приведены в табл. 3.1). Разрешение метода определяется не длиной волны оптического излучения, а радиусом кривизны острия зонда и может достигать 10 нм.

Следует отметить, что высокое разрешение позиционирования зонда в СЗМ дало возможность применения зондовой микроскопии для нанолитографии. При этом воздействие на поверхность может выражаться приложением внешнего давления со стороны зонда для создания поверхностных напряжений и дефектов (так называемый *метод наночеканки*), контролируемым перемещением молекул по поверхности подложки или электрическим воздействием, позволяющим локально проводить электрохимические процессы. Различают моды векторной и растровой литографии: в векторном режиме производятся двухбитные воздействия по некоторой заданной траектории, а в растровой – воздействие производится по заданному образцу с 16-разрядным разрешением.

3.2. Автоионная микроскопия

Еще одним методом микроскопии, позволяющим достичь атомного разрешения, является метод автоионной микроскопии (АИМ), разработанный в 1951 г. Э. Мюллером. Этот метод основан на проецировании поверхности образца на флуоресцентный экран ионами изображающего газа. Современной модификацией данного метода является так называемый атомный зонд, представляющий собой комбинацию автоионного микроскопа и масс-спектрометра с чувствительностью на уровне единичных ионов. В АИМ образец изготавливают в виде иглы с радиусом кривизны 50...100 нм и крепят на некотором расстоянии (~ 50 мм) от экрана (рис. 3.6).

Образец поддерживают при температуре 2...77 К на изолирующей подложке, так что к нему может быть приложен высокий положительный потенциал (3...30 кВ). В камеру микроскопа напускают изображающий газ (He или Ne). При увеличении потенциала атомы изображающего газа поляризуются вблизи острия и, теряя кинетическую энергию, адсорбируются на поверхности.

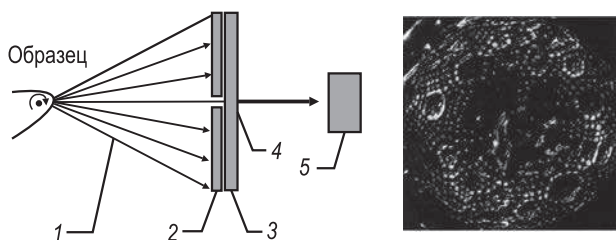


Рис. 3.6. Принципиальная схема автоионного микроскопа:

1 – траектории ионов изображающего газа; 2 – усилитель яркости на основе микроканальных пластин; 3 – люминофорный экран, на котором формируется изображение; 4 – зондовое отверстие; 5 – детектор единичных частиц и изображение острия вольфрамовой иглы, полученное методом автоионной микроскопии

Далее происходит автоионизация газа, а положительные ионы приобретают под действием поля радиальное (перпендикулярное поверхности острия) ускорение и летят по направлению к люминесцентному экрану, формируя на нем изображение поверхности образца. Масштаб увеличения равен отношению радиуса экрана к радиусу кривизны острия.

Изображение может быть получено и путем испарения ионов с поверхности образца. Экран имеет небольшое зондовое отверстие, ведущее в камеру масс-спектрометра, что позволяет изучать не только атомарную структуру образца, но и локальный химический состав поверхности.

Разрешение автоионного микроскопа зависит от характеристик острия, размера области ионизации и поперечной составляющей скорости ионов изображающего газа. При охлаждении образца до температуры, близкой к абсолютному нулю, можно достигнуть разрешения до 0,1 нм. С помощью АИМ исследуют точечные дефекты, дислокации, дефекты упаковки, межфазные границы, пористую структуру образцов.

3.3. Методы электронной микроскопии

История электронной микроскопии, ставшей в настоящее время основным инструментом исследования наноматериалов, берет свое начало с XIX в., когда У.Р. Гамильтоном были установлены аналогии между прохождением световых лучей в оптически неоднородных средах и траекториями частиц в силовых полях, а позднее Л. де Бройлем была создана корпускулярно-волновая теория. Предпосылкой к изобретению электронных микроскопов стала чрезвычайно

малая длина волны электронов, что позволило на несколько порядков превысить разрешение и информационный предел, характерный для оптических микроскопов. Так, длина волны электрона, ускоренного в электромагнитных полях (10...300 кВ), составляет 1...100 пм по сравнению с длиной волны видимого света 400...700 нм. Физические основы электронно-лучевых оптических приборов были заложены в 1926 г. Х. Бушем, разработавшим первую электромагнитную линзу и исследовавшим фокусирующие свойства осесимметричных полей. В 1928 г. немецкими учеными М. Кноллем и Э. Руской был начат проект по созданию первого просвечивающего электронного микроскопа, и спустя три года было получено первое изображение объекта, сформированное в электронном пучке. Через 10 лет (1937) М. фон Арденне был создан первый растровый электронный микроскоп, работающий по принципу последовательного сканирования образца тонким электронным пучком. К середине 1960-х гг. электронные микроскопы достигли высокого технического совершенства, что определило их широкое применение в научных исследованиях.

При взаимодействии электронного пучка с веществом возникает несколько видов излучений: вторичные и отраженные электроны; электроны, прошедшие сквозь объект (если он тонкий); характеристическое рентгеновское и тормозное излучение; световое излучение и т.д. (рис. 3.7). Каждый

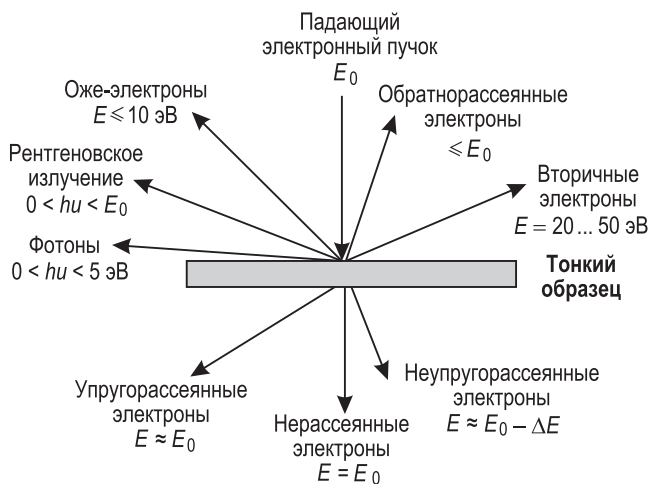


Рис. 3.7. Взаимодействие электронного пучка с веществом

тип излучения определяется тем или иным типом взаимодействия электрона с атомной решеткой.

Для малых толщин исследуемых объектов (< 100 нм), например в случае просвечивающей электронной микроскопии, большинство электронов проходит сквозь образец, не попадая в максимумы электронной плотности и отклоняясь лишь на крайне малые углы.

Различают упругое и неупругое рассеяние. Однако поскольку рассеяние никогда не бывает истинно упругим (электрон испускает тормозное излучение в поле ядра), то разделение на упругое и неупругое рассеяние – достаточно условно. При упругих столкновениях изменяется направление движения электрона, тогда как его энергия остается постоянной.

В зависимости от природы рассеяния различают рассеяние на изолированном атоме и рассеяние на периодическом потенциале кристаллической решетки. Для одиночного акта рассеяния отклонение траектории электрона на малые углы связывают с рассеянием на электронной плотности, а на большие углы – на ядрах. Рассеяние на периодическом потенциале решетки определяет возможность наблюдения дифракционных картин в просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, проникновение электромагнитной волны в кристаллическое вещество вызывает коллективные колебания валентных электронов (образование плазмона, $1...25$ эВ в зависимости от размера кристаллита) или атомных ядер (фононов, $\sim 0,1$ эВ), что, в принципе, позволяет исследовать кристаллическую и электронную структуры материалов. Однако в настоящее время методики исследования коллективных взаимодействий в веществе даже в современных микроскопах с коррекцией сферических аберраций ограничиваются лишь возможностью детектирования плазмонной части спектра энергетических потерь электронов.

Процессы неупругого рассеяния определяются взаимодействием пучка с электронами исследуемого вещества, включая «выбивание» электронов из валентной зоны и зоны проводимости (медленные вторичные электроны, меньше 50 эВ) или с глубоких внутренних уровней (быстрые вторичные электроны, до 200 кэВ), а также генерацию Оже-электронов и рентгеновского излучения. Любое из этих явлений может быть использовано для регистрации соответствующим типом датчика, что определяет одно из основных достоинств электронной микроскопии – высокую информативность метода, связанную

с возможностью получения изображений, используя сигналы различных детекторов. Так, анализ неупругих процессов лежит в основе спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS, electron energy-loss spectroscopy), результаты которой позволяют определять качественный и количественный химический состав образца.

Испускание рентгеновского излучения образцом при облучении электронным пучком положило начало одному из наиболее популярных методов растровой электронной микроскопии – рентгеноспектральному микроанализу. Характеристическое рентгеновское излучение может быть зарегистрировано энергодисперсионным датчиком (полупроводниковым детектором) или проанализировано с помощью рентгеновского кристаллического спектрометра. В спектрометре рентгеновские кванты определенной энергии выделяются с помощью набора кристаллов с различными межплоскостными расстояниями и детектируются пропорциональным счетчиком, что позволяет увеличить чувствительность метода и соотношение сигнал/шум более чем на порядок.

Применение современных спектрометров дает возможность непосредственно строить картины распределения химического состава образца, практически полностью перекрывая весь диапазон химических элементов, с разрешением, соответствующим размеру эмитирующей зоны.

Основные составные элементы электронного микроскопа представляют собой источник электронов, оптическую систему, апертурные диафрагмы и детекторы электронов или характеристического излучения образца на основе сцинтилляционных счетчиков или полупроводниковых детекторов.

В качестве *источников электронов* используются катоды с термоэлектронной эмиссией на основе вольфрама и LaB_6 или с полевой эмиссией (field emission gun). Катоды с полевой эмиссией превосходят термоэлектронные источники по интенсивности (10^{10} по сравнению с 10^6 A/m^2), яркости (10^{13} по сравнению с 10^{10} $\text{A}/\text{m}^2 \cdot \text{sr}$) и монохроматичности (0,3 по сравнению с 1,5 эВ), но уступают им по общей интенсивности эмиссии и обладают несколько меньшей стабильностью пучка.

Оптическая система электронного микроскопа представлена электромагнитными линзами, основным недостатком которых является неоднородность создаваемого поля, проявляющаяся в малой числовой апертуре (порядка 0,1 по сравнению с 0,95 для хорошего оптического объектива). Малая апертура приводит к возникновению сферических аберраций и

падению максимального разрешения метода приблизительно до 50 длин волн электронов по сравнению с $1,5\lambda$ для современного оптического микроскопа. Однако даже со столь слабыми линзами электронная микроскопия позволяет получить разрешение до 0,1 нм и, таким образом, различать отдельные атомы в кристаллах.

Поиск эффективных методов коррекции aberrаций определяет дальнейшее развитие электронной микроскопии. В настоящее время появились первые электронные микроскопы с C_s -корректорами на основе секторных электромагнитных линз, что позволило не только перешагнуть предел разрешения в 1 Å, но и непосредственно «увидеть» легкие атомы, такие, как кислород, углерод и даже литий.

Термин «разрешение» впервые был введен для случая классических объектов Рэлеем в 1874 г. и первоначально связывался со способностью четкого разделения близкорасположенных объектов (в случае ПЭМ высокого разрешения ими являются дискретные сигналы, отвечающие атомам или атомным колонкам). Последующее рассмотрение вкладов шума и когерентности излучения потребовало уточнения этого определения. Разрешение может быть рассмотрено в терминах значимых точек на изображении – чем лучше микроскоп может изобразить в реальном пространстве электронную волну, несущую информацию о структуре образца, тем выше его разрешение.

Высокое разрешение не только позволяет разделять близкие объекты, но и обнаруживать более слабые сигналы, что дает возможность отображать легкие атомы в присутствии тяжелых. Улучшение разрешения приводит к более точным измерениям физических свойств и определяет возможность поиска новых эффектов. За последние три десятилетия совершенствование методов электронной микроскопии позволило исследователям продвинуться от общего рассмотрения крупномасштабных дефектов (границ зерен, дислокаций) до детального изучения элементарной ячейки кристалла, причем современные приборы (с коррекцией aberrаций) дают возможность отображать как атомы ячейки, так и непериодические дефекты на атомном уровне.

3.3.1. Возможности электронной микроскопии

Разрешение $|d|$ требует наличия соответствующей пространственной частоты $1/|d|$ в дифрактограмме изображения (в спектре

интенсивностей или в энергетическом спектре). Однако одного присутствия частоты $1/|d|$ недостаточно для получения соответствующего разрешения. Для максимальной информативности изображения и высокого пространственного разрешения микроскоп должен иметь высокий информационный предел, являющийся функцией диапазона изменения фокуса, а также общей энергии, переносимой первичным пучком электронов. Хотя пространственная когерентность не вносит вклада в информационный предел, она ограничивает качество любого изображения.

Немаловажным фактором является яркость пучка, позволяющая снизить время накопления сигнала и, таким образом, избежать возможного дрейфа образца в процессе съемки. Максимальная яркость достигается с использованием катодов с полевой эмиссией, представляющих собой тонкую вольфрамовую иглу (рис. 3.8). В качестве перспектив развития полевых эмиттеров рассматриваются углеродные НТ, атомно-острое окончание которых позволяет достигать крайне высокой яркости пучка.

Наибольшая разрешающая способность (около $0,7 \text{ \AA}$) реализуется в современных просвечивающих микроскопах (FEI Titan 80-300, рис. 3.9), работающих в режиме сканирующей просвечивающей микроскопии (ПРЭМ). Магнитные линзы фокусируют электронный луч до диаметра около 2 \AA , а высокоточные магнитные отклоняющие катушки развертывают электронный зонд по заданной площади на объекте. Высокое разрешение оказывается достижимым только в случае высокой монохроматичности и малой фокусной разности электромагнитных линз, определяющей сферические aberrации пучка. Для уменьшения сферических aberrаций в современных микроскопах используют гекса- и октапольные электромагниты, позволяющие выровнять электронный пучок тонкой подстройкой линз. Прошедший через образец электронный пучок, частично рассеиваясь на образце, попадает на центральный и кольцевой детекторы и формирует светлопольное (в нерассеянных электронах) и темнопольное (в рассеянных

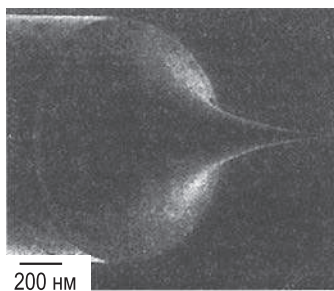


Рис. 3.8. Катод с полевой эмиссией (FEG)

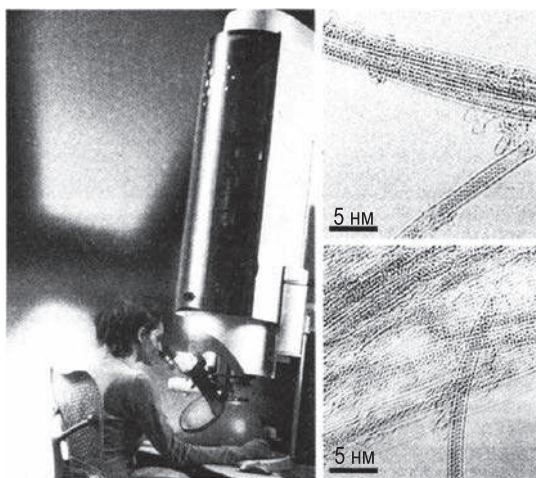


Рис. 3.9. Электронный микроскоп FEI Titan 80-300 и изображение одностенных углеродных нанотрубок, заполненных CuI. На незаполненных трубках различимы отдельные атомы углерода

электронах) изображение. Изображение проектируется на фотoluminesцентном экране или CCD-камере.

Принцип растровой электронной микроскопии (РЭМ) полностью аналогичен ПРЭМ с той лишь разницей, что в качестве детектируемого сигнала вместо прошедших и рассеянных электронов используются отраженные или вторичные электроны, а также исходящее электромагнитное излучение. С помощью РЭМ можно исследовать микрорельеф, распределение химического состава и электронной плотности, производить рентгеноспектральный анализ и т.д. Разрешение метода определяется диаметром эмитирующей зоны, который зависит как от характеристик первичного электронного пучка, так и от электронной структуры исследуемого объекта. Высокая разрешающая способность (до 6 Å при 5 кВ, JEOL JSM-7700F, рис. 3.10) реализуется при формировании изображения с использованием вторичных электронов на проводящих образцах.

Интенсивность сигнала зависит от топографии образца, наличия локальных электрических и магнитных микрополей, эффективности вторичной электронной эмиссии и т.д. При большой глубине проникновения первичных электронов вторичные процессы увеличивают диаметр эммитирующей зоны, что отрицательно сказывается на разрешающей способности (так, для JEOL JSM-7700F разрешение падает до 10 Å при 15 кВ). Воз-

можно также наблюдение изображения, получаемого в отраженных электронах, однако в этом случае разрешение оказывается еще ниже (иногда на порядок). Кроме того, ввиду неидеальности топографии образца возможно затенение отдельных участков поверхности.

Описание и основные характеристики методов электронной микроскопии приведены в табл. 3.2. Сегодня фактически ни одна работа в области наноматериалов и нанотехнологий не обходится без микрофотографий, полученных с помощью просвечивающей или сканирующей электронной микроскопии. Применение электронной микроскопии высокого разрешения для исследования нанообъектов становится основной темой научных трудов и монографий. Только в настоящей книге треть всего иллюстративного материала отводится микрофотографиям различных наноструктур. В качестве примера (рис. 3.11, 3.12) далеко не предельных возможностей современной электронной микроскопии можно привести наблюдение процессов формирования нанокластеров тяжелых элементов на атомно-гладких подложках или исследование структуры отдельного кластера золота с помощью ПРЭМ с коррекцией сферических аббераций (C_s -коррекция).

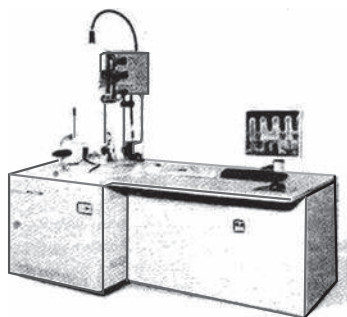


Рис. 3.10. Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7700F с C_s - и C_c -коррекцией

Таблица 3.2. Основные характеристики методов электронной микроскопии

Тип электронной микроскопии	Регистрируемое излучение	Описание метода
1	2	3
Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, ТЕМ)	Нерассеянные электроны	Ускоряющие напряжения от 80 до 300 кВ. Высокая стабильность ускоряющего напряжения. Контраст обусловлен рассеянием электронов на образце. Рассеянные электроны задерживаются апертурной диафрагмой. Нерассеянные электроны фокусируются электромагнитными линзами на CCD-камеру. Разрешающая способность до 1 Å в ПЭМ с коррекцией аббераций

1	2	3
Растровая электронная микроскопия (РЭМ, SEM)	Отраженные электроны, вторичные электроны, характеристическое рентгеновское излучение, тормозное излучение, световое излучение	Используемые ускоряющие напряжения 1...30 кВ. Развертка сфокусированным электронным пучком осуществляется с использованием электромагнитных линз. Высокая информативность с использованием различных регистрируемых излучений. Разрешающая способность определяется видом излучения и размером эмитирующей зоны. Высокая разрешающая способность (до 6 Å) реализуется при формировании изображения с использованием вторичных электронов на проводящих образцах. При увеличении глубины проникновения первичных электронов вторичные процессы увеличивают диаметр эмитирующей зоны. Проблема стока заряда с непроводящих образцов
Просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ, STEM)	Нерассеянные, упруго- и неупруго рассеянные электроны	Ускоряющие напряжения 80...300 кВ. Развертка осуществляется сфокусированным электронным пучком (~ 2 Å). Нерассеянные электроны формируют светлопольное изображение (центральный детектор), рассеянные – темнопольное изображение (кольцевой детектор). Рассеянные электроны делятся на энергодисперсионном детекторе. Возможен элементный контраст в рассеянных электронах. Максимальная разрешающая способность (до 0,7 Å) в современных ПРЭМ с коррекцией сферических aberrаций (три электромагнитные линзы)
Сверхвысоковольтная электронная микроскопия (СВЭМ)	Нерассеянные электроны	Ускоряющие напряжения от 0,5 до 10 МВ. Высота колонны составляет от 5 до 15 м. Предназначен для исследования объектов толщиной до 10 мкм. Высокая разрешающая способность для толстых образцов (до 2 Å). Занижение разрешения ввиду немонахроматичности и высоких сферических aberrаций пучка. Высокий информационный предел

1	2	3
Эмиссионная электронная микроскопия	Электроны, эмитируемые объектом при внешнем воздействии	Изображение формируется электронами, испускаемыми самим объектом при нагревании, бомбардировке электронным пучком, освещении, в сильных электрических полях. Используется для исследования химического состава по энергии испускаемых электронов (аналогично спектроскопии энергетических потерь электронов). На современных растровых микроскопах используются детекторы вторичных электронов
Зеркальная электронная микроскопия	Электроны, отраженные «электронным зеркалом» в непосредственной близости от поверхности объекта, к которому приложено отрицательное напряжение	Используется для визуализации электростатического «потенциального рельефа» и магнитных микрополей на поверхности объекта. Низкая разрешающая способность. Малое распространение

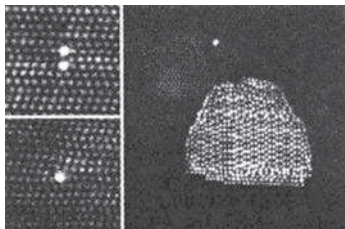


Рис. 3.11. Процесс формирования кластера эрбия на силициде кремния

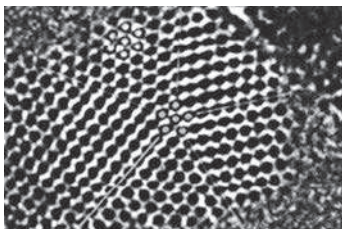


Рис. 3.12. Плоскости двойникования в икосаэдрическом нанокластере золота

3.4. Спектроскопические методы

Спектроскопические методы позволяют исследовать энергетическое строение атомов, молекул или образованных ими макроскопических систем, а также квантовые переходы между энергетическими уровнями, что дает важную информацию

о строении и свойствах вещества. Основным достоинством спектроскопии является отсутствие разрушающих воздействий на образец в процессе измерения, а часто и отсутствие необходимости пробоподготовки. Классификацию спектроскопических методов проводят по диапазонам длин электромагнитных волн (или частот) используемого излучения. Таким образом, выделяют следующие виды спектроскопии:

- радиоспектроскопия;
- ИК- и КР-спектроскопия;
- спектроскопия видимого излучения;
- УФ- и фотоэлектронная спектроскопия;
- рентгеновская спектроскопия;
- спектроскопия гамма-излучения.

Радиоспектроскопические методы исследования строения вещества и протекающих в нем процессов основаны на резонансном поглощении радиоволн (электромагнитного излучения с длиной волны более 500 мкм (частотой менее 10^{13} Гц)). Радиоспектроскопия отличается от оптической, ИК и мессбауэровской γ -спектроскопии малыми энергиями поглощаемых квантов, что позволяет изучать тонкие взаимодействия в веществе, вызывающие малые расщепления энергетических уровней. Кроме того, простота одновременного возбуждения системы радиоволнами различных частот позволяет изменять относительную заселенность энергетических уровней и исследовать запрещенные переходы. В радиоспектроскопии выделяют несколько направлений.

Микроволновая спектроскопия исследует переходы между колебательными уровнями, обусловленными инверсными или вращательными движениями в молекулах с постоянным дипольным моментом или тонкой структурой, связанной с взаимодействием квадрупольных моментов ядер с неоднородными молекулярными электрическими полями. Так как в жидкостях и твердых телах свободное вращение молекул затруднено, объектом исследования микроволновой спектроскопии чаще всего являются газообразные вещества и кластеры в газовой фазе (см. гл. 1). Резонансное поглощение обычно наблюдается в диапазоне частот $10^{10} \dots 10^{11}$ Гц. Измерение частот вращательных спектров молекул позволяет с большой степенью точности определить конфигурацию молекул, длины связей и углы между ними. Использование метода микроволновой спектроскопии в области наноматериалов определяется задачами исследования структуры лигандных оболочек нанокластеров и «core-shell»-наноструктур.

3.4.1. Ядерный магнитный резонанс

Эффект ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основан на резонансном поглощении электромагнитной энергии веществом, связанным с переориентацией магнитных моментов атомных ядер. Метод ЯМР применим исключительно для ядер с ненулевым спином, например ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{35}P и т.д. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H в настоящее время наиболее развита и получила название *протонного магнитного резонанса* (ПМР).

Ядерный магнитный резонанс наблюдается в сильном постоянном магнитном поле H_0 , на которое накладывается слабое радиочастотное магнитное поле $H \perp H_0$. Резонансный характер явления определяется свойствами ядер, обладающих моментом количества движения $J = \hbar I$ и магнитным моментом $\mu = \gamma I$, где \hbar – постоянная Планка; I – спин ядра; γ – гиромагнитное отношение). Частота, на которой наблюдается ЯМР, $\omega_0 = \gamma H_0$.

Ядерный магнитный резонанс можно описать классической моделью гироскопа: в постоянном магнитном поле H_0 пара сил, обусловленная магнитным моментом μ , вызывает прецессию магнитного и механического моментов; магнитный момент μ прецессирует вокруг направления H_0 с частотой $\omega_0 = \gamma H_0$, при этом угол прецессии δ остается неизменным (рис. 3.13). В результате воздействия радиочастотного поля H , резонансной частоты ω_0 угол δ изменяется со скоростью γH_1 рад/с, что приводит к значительным изменениям проекции μ на направление поля H_0 даже в слабом поле H_1 . С квантовой точки зрения ЯМР обусловлен переходами между уровнями энергии взаимодействия магнитных дипольных моментов ядра с полем H_0 . В простейшем случае изолированных ядерных спинов условие $\xi = -\gamma \hbar H_0 m$ ($m = I, I - 1, \dots, -I$) определяет систему $(2I + 1)$ эквидистантных уровней энергии ядра в поле H_0 . Частота ω_0 соответствует переходу между двумя соседними уровнями.

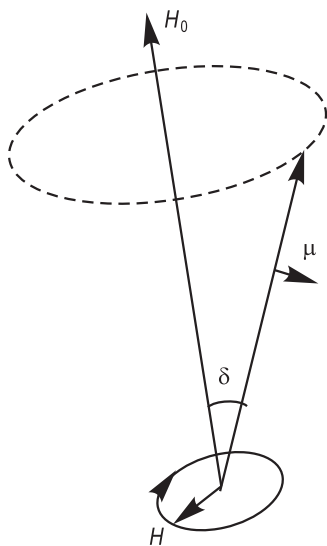


Рис. 3.13. Прецессия магнитного момента μ ядра в поле H_0 : δ – угол прецессии

Взаимодействие ядерных спинов с электронной оболочкой ядра и соответственно с окружением атома (кристаллической решеткой) приводит к возможности протекания релаксационных процессов. Последние характеризуются изменениями продольной и поперечной составляющих ядерной намагниченности. Изменение первой связано с изменением энергии системы ядерных спинов в поле H_0 (спин-решеточная релаксация). Изменения поперечной составляющей определяются в основном внутренними взаимодействиями в самой системе спинов (спин-спиновая релаксация). Времена релаксации связаны со структурой и характером теплового движения молекул вещества.

Положение и форма линий резонансного поглощения определяются целым набором факторов. Первый (так называемый химический сдвиг) – результат взаимодействия окружающих ядро электронов с полем H_0 . Возмущение состояний электронов вызывает уменьшение постоянной составляющей поля, действующего на ядра, пропорционально H_0 . Величина химического сдвига зависит от структуры электронных оболочек и, таким образом, от характера химических связей, что позволяет судить о локальной структуре вещества. Большое влияние на времена релаксации, ширину и форму линий ЯМР оказывает взаимодействие электрического квадрупольного момента ядер Q с локальным электрическим полем в веществе. В кристаллах квадрупольное взаимодействие часто дает расщепление ядерных уровней приблизительно μH_0 . Ширина линий в кристаллах определяется магнитным полем соседних ядер. Для многих кристаллов спин-спиновое взаимодействие ядер настолько велико, что приводит к расщеплению резонансной линии. Возможно и не прямое спин-спиновое взаимодействие, которое обусловлено поляризацией электронных оболочек полем ядерных моментов. Величина расщеплений в этом случае не зависит от H_0 .

Наблюдение спектров ЯМР осуществляется путем медленного изменения частоты поля H_1 или напряженности поля H_0 . Наибольшее распространение получили методы импульсной спектроскопии (метод спин-эха, Фурье-ЯМР), основанные на Фурье-преобразованиях полученного сигнала. Поскольку ЭДС индукции пропорциональна H_0^2 , то обычно эксперименты выполняют в сильном магнитном поле. В настоящее время все ЯМР-спектрометры строятся на основе мощных сверхпроводящих магнитов с постоянной величиной магнитного

поля. Основным элементом радиочастотной аппаратуры, применяемой для наблюдения ЯМР, является настроенный на частоту прецессии контур, в катушку индуктивности которого помещается исследуемое вещество. Катушка выполняет две функции: создает действующее на исследуемое вещество радиочастотное магнитное поле H_1 и воспринимает ЭДС, наведенную прецессией ядерных моментов.

Характер ядерных переходов и принцип метода ЯМР-спектроскопии определяют следующие правила, используемые для анализа спектров:

- сигналы ядер атомов, входящих в определенные функциональные группы (с определенной координацией атомов), лежат на строго определенных участках спектра;
- интегральная площадь, ограниченная пиком, строго пропорциональна количеству резонирующих атомов;
- ядра, лежащие через 1–4 связи, дают мультиплетные сигналы, соответствующие расщеплению ядерных уровней в результате взаимодействия.

Таким образом, метод ЯМР дает уникальную информацию о структуре вещества и окружении атомов с ненулевым спином. Он однозначно различает примесные ионы, изоморфно входящие в решетку, от микровключений. При этом получается полная информация о данном ионе в кристалле: его координации, локальной симметрии, степени ионности связи и т.д. Именно эти свойства широко используются для характеристики наноструктур и особенно нанокompозитных материалов.

3.4.2. Электронный парамагнитный резонанс

Аналогом метода ЯМР в некоторой степени является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), основанный на резонансном поглощении электромагнитной энергии в сантиметровом или миллиметровом диапазоне длин волн веществами, содержащими парамагнитные частицы. Парамагнитными могут быть атомы или молекулы с нечетным числом электронов, свободные радикалы, ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками, примесные атомы, электроны проводимости в металлах и полупроводниках.

Описание ЭПР в рамках классической физики оказывается удобным лишь для анализа релаксационных процессов, тогда как описание спектров ЭПР требует приложения квантового подхода. Для свободного иона с результирующим моментом

количества движения J снятие вырождения в постоянном магнитном поле H приводит к возникновению $2J + 1$ зеемановских уровней, положение которых описывается выражением $E = g\beta H_m$ (где $m = J, J - 1, \dots, -J$) (рис. 3.14).

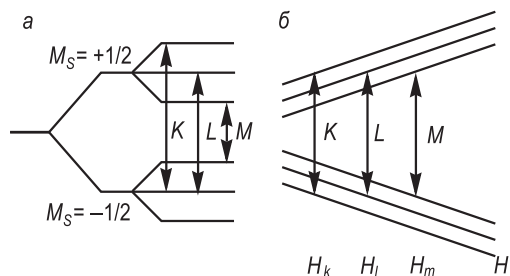


Рис. 3.14. Энергетические уровни и разрешенные переходы для атома с ядерным спином I в постоянном (а) и переменном (б) поле

Квантовые переходы между этими уровнями возбуждаются полем $H_1 \perp H$. Тогда условие резонанса записывается в виде $h\nu = \Delta E = g_S \beta H$. Переход электронов между уровнями сопровождается изменением направления спина.

Переходы на более высокие уровни сопровождаются поглощением электромагнитной энергии, а при обратном переходе энергия излучается. Вероятность этих процессов одинакова, а следовательно, структура получаемого спектра зависит от заселенности уровней. Возможность контролируемого изменения заселенности уровней под действием электромагнитного излучения положена в основу работы парамагнитных квантовых усилителей.

В реальных системах парамагнетизм частиц обусловлен суммарным вкладом орбитального и спинового моментов нескольких электронов. Кроме того, в кристаллах поведение электронов во многом обусловлено кристаллическим полем. В связи с этим описание структуры спектров ЭПР является сложной задачей. Для расчета спектров используют полуэмпирический метод спинового гамильтониана. При ЭПР происходят переходы между близко лежащими уровнями. Расчет уровней энергии в магнитном поле упрощается, если ввести эффективный спин S , абсолютная величина которого определяется числом n близко лежащих уровней: $n = 2S + 1$. Энергии вычисляются в предположении, что магнитный момент частицы обус-

ловлен величиной S . Тогда энергия уровня $E = g\beta M_S H$, где M_S принимает $(2S + 1)$ значений: $S, (S - 1), \dots, -(S - 1), -S$. Величина g -фактора может существенно отличаться от величины g -фактора свободного электрона g_S . Между уровнями, отличающимися на величину $\Delta M_S = \pm 1$, возможны дипольные переходы. Если $S > 1/2$, то уровни энергии с разными $|M_S|$ могут расщепиться при $H = 0$ и в спектре ЭПР появляется несколько линий поглощения (тонкая структура спектра ЭПР).

Взаимодействие электронов с магнитным моментом ядра парамагнитного атома приводит к появлению в спектре ЭПР сверхтонкой структуры. Количество сверхтонких компонентов равно $2I + 1$ (где I – спин ядра), что соответствует условию перехода $\Delta M_I = 0$, где M_I – ядерное магнитное квантовое число. Взаимодействие электронов парамагнитной частицы с магнитными моментами ядер окружающих ионов также расщепляет линию ЭПР (суперсверхтонкая структура). Изучение сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействия дает возможность определить локализацию неспаренных электронов.

Электронный парамагнитный резонанс наблюдается в диапазоне СВЧ. Интенсивность поглощения энергии увеличивается с ростом частоты, так как в данном случае увеличивается различие в населенности уровней. Достаточно высокая чувствительность метода достигается на частоте $\nu = 9000$ МГц. Использование сверхпроводящих соленоидов позволяет работать на частотах вплоть до $\nu = 150\,000$ МГц (длина волны $\lambda = 2$ мм).

Метод ЭПР дает уникальную информацию о парамагнитных центрах. При этом оказывается возможным получить полную информацию об ионе в кристалле: его валентности, координации, локальной симметрии, гибридизации электронов, положении ионов в структуре, концентрации парамагнитных центров в разном структурном положении, ориентации осей кристаллического поля, особенности распределения электронной плотности и т.д. Парамагнитные ионы часто используют в качестве своеобразных зондов, позволяющих определить структурные и электронные параметры диамагнетиков, вводя примесные центры в диамагнитные вещества.

В кристаллах делокализованные электроны и дырки могут захватываться дефектами и примесями, практически неизбежными в кристаллической решетке. Метод ЭПР позволяет по расположению неспаренных электронов определить природу и локализацию центров окраски. В полупроводниках удастся наблюдать ЭПР, вызываемый электронами, связанными на донорах.

В металлах и полупроводниках наряду с циклотронным резонансом, обусловленным изменением орбитального движения электронов проводимости под действием переменного электрического поля СВЧ, возможен ЭПР, связанный с изменением ориентации спинов электронов проводимости. Циклотронный резонанс наблюдается при совпадении частоты волны с циклотронной частотой носителей тока. Он обусловлен переходами между орбитальными уровнями электронов проводимости, образованных взаимодействием с полем H . Спектр циклотронного резонанса в металлах определяется энергетическим спектром электронов проводимости, в полупроводниках – зонной структурой, концентрацией, подвижностью и эффективной массой электронов и дырок. Однако наблюдение ЭПР на электронах проводимости часто оказывается затруднено, так как доля неспаренных электронов проводимости достаточно мала ($\sim kT/E_F$, где E_F – энергия Ферми).

В магнитоупорядоченных средах наблюдается резонансное поглощение радиоволн, связанное с коллективным движением магнитных моментов электронов (ферромагнитный резонанс, ферримагнитный резонанс и антиферромагнитный резонанс). В этом случае спектр определяется взаимодействием электронов с внешним магнитным полем, анизотропией и размагничивающими факторами, а в антиферромагнетиках – также обменным взаимодействием. Резонансные частоты обычно лежат в диапазоне $10^{10} \dots 10^{13}$ Гц.

Изучение локализованных неспаренных электронов исключительно важно для исследования механизмов повреждения биологической ткани, образования промежуточных молекулярных форм в ферментативном катализе. В связи с этим метод ЭПР интенсивно используется в биологии, где с его помощью изучаются ферменты, свободные радикалы в биологических системах и металлоорганические соединения.

3.4.3. ИК- и КР-спектроскопии

Инфракрасной области спектра соответствует большинство колебательных и вращательных частот индивидуальных молекул. Наибольшее распространение получило исследование ИК-спектров поглощения на частотах, совпадающих с собственными частотами колебаний атомов в молекулах вещества, вращательными колебаниями молекул или с частотами колебаний кристаллической решетки. Количественная

связь между интенсивностью I прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения I_0 и величинами, характеризующими поглощающее вещество, выражается законом Бугера – Ламберта – Бера. На практике обычно ИК-спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от частоты ν (или длины волны λ) ряда величин, характеризующих поглощающее вещество, включая: коэффициент пропускания $T(\nu) = I(\nu)/I_0(\nu)$; коэффициент поглощения $A(\nu) = [I_0(\nu) - I(\nu)]/I_0(\nu) = 1 - T(\nu)$; оптическую плотность $D(\nu) = \ln[1/T(\nu)] = \chi(\nu)cl$, где $\chi(\nu)$ – показатель поглощения; c – концентрация поглощающего вещества; l – толщина поглощающего слоя вещества. Поскольку $D(\nu)$ пропорциональна $\chi(\nu)$ и c , она обычно применяется для количественного анализа по спектрам поглощения.

Основные характеристики спектра ИК-поглощения, а именно: число полос поглощения в спектре, их положение, определяемое частотой ν (или длиной волны λ), ширина и форма полос, величина поглощения – определяются природой (структурой и химическим составом) поглощающего вещества и зависят от агрегатного состояния вещества, температуры, давления и др.

Методами ИК-спектроскопии наиболее широко исследуются ближняя и средняя области ИК-спектра, для чего создано большое число разнообразных (главным образом, двухлучевых) спектрометров. Далекая ИК-область освоена несколько меньше, но исследование ИК-спектров в этой области также представляет большой интерес, так как в ней кроме чисто вращательных спектров молекул расположены спектры частот колебаний кристаллических решеток полупроводников, межмолекулярных колебаний и др. ИК-спектроскопия играет большую роль в создании и изучении молекулярных оптических квантовых генераторов, излучение которых лежит в инфракрасной области спектра.

Альтернативой методу ИК-спектроскопии является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света, или рамановская спектроскопия. Спектроскопия КР основана на явлении неупругого рассеяния монохроматического излучения. В соответствии с природой комбинационного рассеяния КР-спектр любого вещества включает стоксову или антистоксову компоненту (рис. 3.15).

В качестве возбуждающего излучения для наблюдения КР обычно используют лазерное излучение в видимом, ближнем УФ- или ближнем ИК-диапазоне, а спектр КР представляют

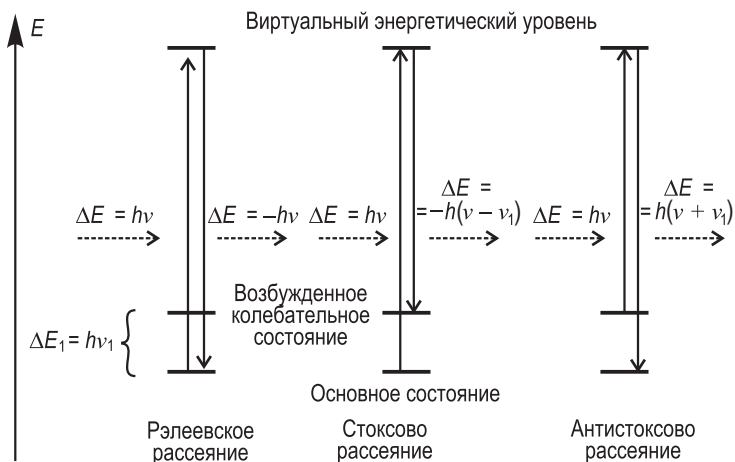


Рис. 3.15. Энергетическая диаграмма уровней, формирующих спектр КР

в виде зависимости интенсивности комбинационного рассеяния от частоты рамановского сдвига (энергетического сдвига полосы испускания относительно энергии возбуждающего лазерного излучения).

Спектроскопию КР используют для изучения деформационных и валентных колебаний молекул (обычно в диапазоне от 500 до 3600 см⁻¹). Спектры КР кристаллических веществ содержат линии, соответствующие рассеянию излучения на коллективных возбужденных состояниях решетки: оптических и акустических фононах, плазмонах или магнонах. В отличие от ИК-спектра, в котором проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением дипольного момента, в спектре КР проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением поляризуемости молекулы. Таким образом, методы ИК и КР являются взаимодополняющими.

Изучение колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров методами ИК- и КР-спектроскопии позволяет определять структуру молекул, их химический состав, моменты инерции молекул, величины сил, действующих между атомами в молекуле и др. Вследствие однозначности связи между строением молекулы и ее молекулярным спектром ИК- и КР-спектроскопии широко используются для качественного и количественного анализа смесей различных веществ (например,

моторного топлива). Изменения параметров спектров (смещение полос поглощения, изменение их ширины, формы, величины поглощения), происходящие при переходе из одного агрегатного состояния в другое, при растворении, изменении температуры и давления позволяют судить о величине и характере межмолекулярных взаимодействий.

Методы колебательной спектроскопии находят применение в исследовании строения полупроводниковых материалов, полимеров, биологических объектов и непосредственно живых клеток. Быстродействующие спектрометры позволяют получать спектры поглощения или рассеяния за доли секунды и используются при изучении быстропротекающих химических реакций. Использование специальных оптических схем позволяет осуществлять изучение материалов с помощью ИК- и КР-микроскопии, что представляет интерес для биологии и минералогии.

Спектроскопия КР в настоящее время считается одним из мощнейших инструментов для исследования углеродных наноструктур, в частности ОСНТ и МСНТ, нановолокон. Для ОСНТ КР-спектроскопия позволяет однозначно определять структурные (диаметр и хиральность) и электронные свойства НТ, а также различать полупроводниковые и металлические углеродные НТ.

Типичный спектр КР одностенных НТ характеризуется наличием нескольких особенностей (рис. 3.16):

- радиальной дышащей моды (RBM) при частотах меньше 200 см^{-1} , соответствующей синхронным радиальным колебаниям атомов углерода;
- *D*-линии в области $1300\ldots1350\text{ см}^{-1}$, относящейся к структурным дефектам и разупорядочению;
- высокочастотной *G*-моды между 1500 см^{-1} и 1600 см^{-1} , связанной с колебаниями связи C–C (колебание E_{2g} графена);
- мод второго порядка, являющихся обертонами *D*-полосы в области между 2450 и 2650 см^{-1} ;
- моды при $2775\ldots2950\text{ см}^{-1}$, соответствующей комбинации *G*- и *D*-моды НТ.

Наиболее важными и информативными колебаниями в спектрах комбинационного рассеяния ОСНТ являются RBM- и *G*-моды. Эти колебания наиболее интенсивны и могут быть измерены даже для единичных трубок, что связано с наличием максимумов плотности электронных состояний ОСНТ.

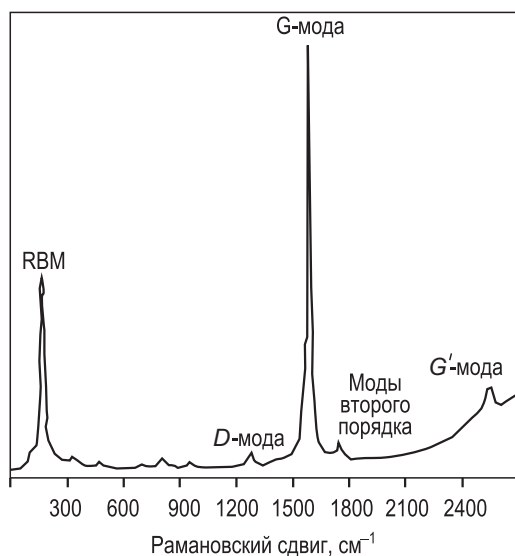


Рис. 3.16. Типичный спектр КР для ОСНТ, измеренный при энергии возбуждения 1,16 эВ ($\lambda = 1064$ нм)

Поскольку волновая функция, описывающая ОСНТ, имеет ограничения в радиальном направлении, плотность электронных состояний НТ вблизи уровня Ферми E_F имеет ряд дискретных компонентов, т.е. представляет собой набор пиков, называемых *сингулярностями Ван Хова* (рис. 3.17). Электронные переходы между этими состояниями приводят к появлению максимумов в оптических спектрах НТ, а возбуждение ОСНТ энергией, близкой к энергии перехода между сингулярностями Ван Хова, вызывает резонансное комбинационное рассеяние на ОСНТ.

Поскольку энергетическое положение сингулярностей Ван Хова различается для НТ разных диаметров и хиральностей, интерпретация спектров позволяет анализировать параметры ОСНТ, используя данные квантово-химических расчетов, а также выделять информацию об электронной структуре отдельных ОСНТ в смесях, используя различные энергии возбуждения.

Зависимость энергии разрешенных оптических переходов от диаметра НТ (рис. 3.18), названная «график Катауры», сегодня широко используется для определения диаметра и хи-

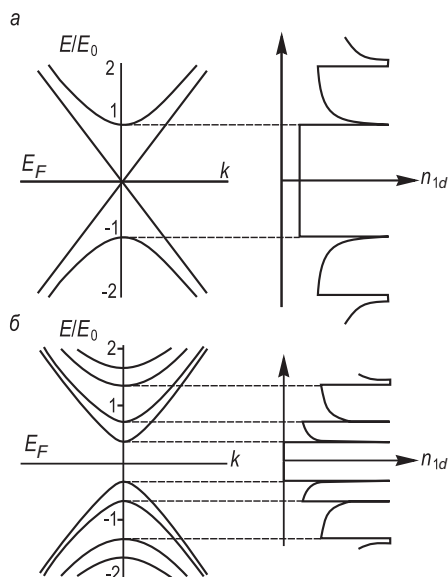


Рис. 3.17. Схематическое изображение зонных структур металлической (а) и полупроводниковой ОСНТ (б) (слева) и соответствующие им плотности электронных состояний (справа)

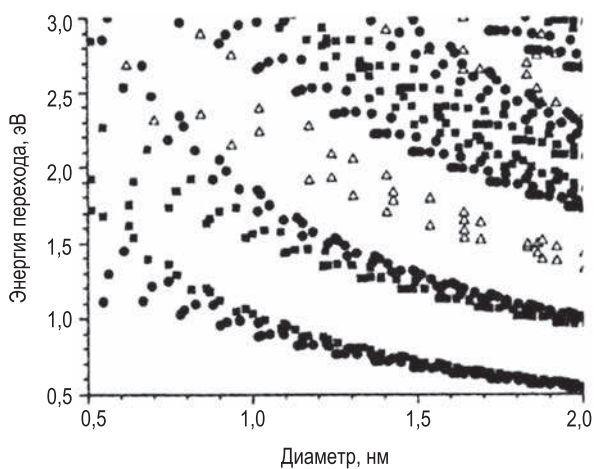


Рис. 3.18. Исправленный график Катауры: зависимость энергии разрешенных оптических переходов от диаметра НТ, вычисленная методом сильной связи: Δ – металлические, \bullet и \blacksquare – полупроводниковые ОСНТ

ральности ОСНТ по данным оптических измерений. И хотя этот график не полностью описывает электронную структуру НТ, он оказывается чрезвычайно полезным для интерпретации фоновных спектров ОСНТ диаметром 1,2...1,5 нм, полученных при энергиях возбуждения от 1,9 до 2,5 эВ.

Одной из основных особенностей КР-спектров ОСНТ является дышащая мода, частота которой в первом приближении обратно пропорциональна диаметру НТ:

$$\omega_{\text{RBM}} \frac{A}{d} + B, \quad (3.1)$$

где параметры A и B определяются теоретически или экспериментально. Расчет данных параметров для ОСНТ в пучках с учетом ван-дер-ваальсовых взаимодействий на основе потенциала Леннарда – Джонса дает величины $A = 232 \text{ нм} \cdot \text{см}^{-1}$ и $B = 6,5 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, положение RBM-полосы может быть использовано для определения диаметра НТ и распределения ОСНТ по размерам в исследуемом образце. На рис. 3.19 показана зависимость положения RBM-моды от диаметра НТ согласно всевозможным феноменологическим моделям.

Различия в энергетической структуре металлических и полупроводниковых НТ сильно проявляются в их колебатель-

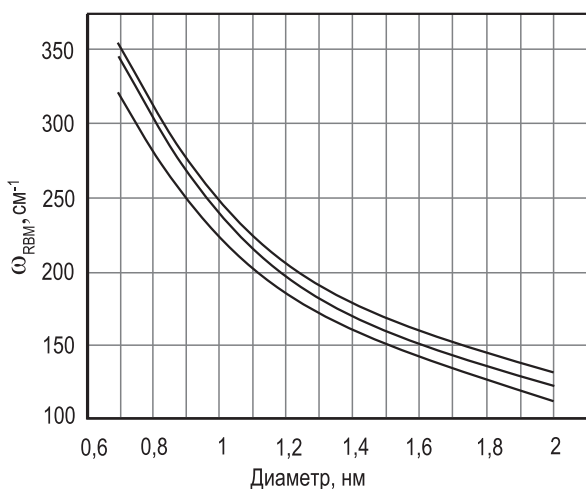


Рис. 3.19. Зависимость частоты RBM-моды КР-спектра ОСНТ от диаметра НТ, рассчитанная по различным феноменологическим моделям

ных спектрах. Так, профили тангенциальных колебаний (G -моды) полупроводниковых и металлических НТ отчетливо разнятся (рис. 3.20). G -полоса полупроводниковых ОСНТ представляет собой серию узких и симметричных пиков, хорошо описываемых лоренцианами, в то время как в G -моду металлических НТ присутствует широкий и асимметричный компонент, связанный с интерференцией фононов на электронной плотности и описываемый функцией BWF (Брайт – Вигнер – Фано).

Поскольку G -мода металлических и полупроводниковых ОСНТ имеет различный профиль, изучение ее формы может быть использовано для характеристики электронных свойств НТ.

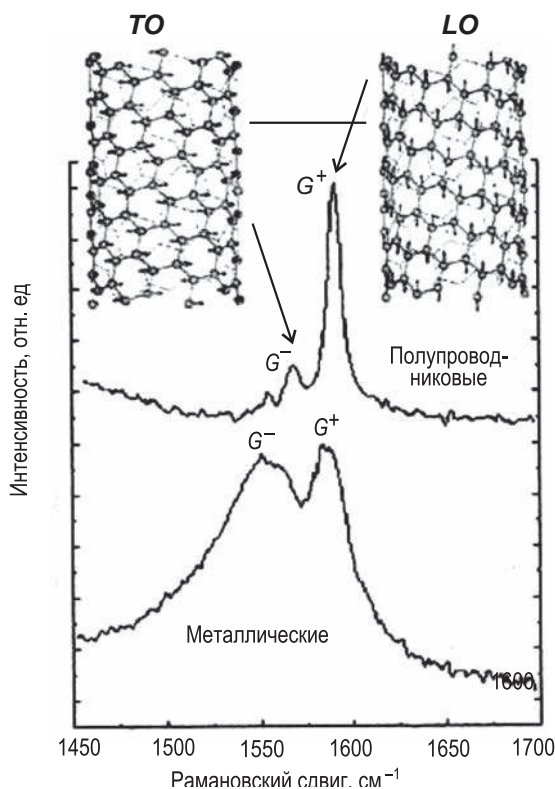


Рис. 3.20. Полосы комбинационного рассеяния G^+ и G^- для полупроводниковых и металлических ОСНТ, их связь с продольными (LO) и тангенциальными (TO) колебаниями трубки

Считается, что G -полоса ОСНТ состоит из шести типов колебаний (по два вырожденных колебательных уровня A_{1g} , E_{1g} и E_{2g}). Однако только два наиболее интенсивных из них являются полезными при анализе спектра: это G^+ - и G^- -моды при высоких ($\sim 1590 \text{ см}^{-1}$) и низких ($\sim 1540 \dots 1575 \text{ см}^{-1}$) частотах соответственно. Они связаны с продольными (LO , вдоль оси ОСНТ) и тангенциальными (TO , по касательной вдоль периметра НТ) колебаниями атомов углерода в ОСНТ (см. рис. 3.20). Теоретически было показано, что в полупроводниковых ОСНТ колебания LO и TO ответственны за появление узких G^+ - и G^- -пигов (описываемых лоренцианами) соответственно, в то время как для металлических НТ эта взаимосвязь обратна: TO -колебания характеризуются G^+ -компонентом, а LO -колебания – компонентом G^- , который имеет широкий профиль, описываемый функцией BWF. Интересно, что положение G^+ -пика ($\sim 1590 \text{ см}^{-1}$) не зависит от диаметра трубки, в то время как частота G^- -линии изменяется в зависимости от диаметра ОСНТ и описывается эмпирическими соотношениями:

$$\omega_G^+ - \omega_G^- = \frac{47,7}{d^2}; \quad \omega_G^+ - \omega_G^- = \frac{79,5}{d^2} \quad (3.2)$$

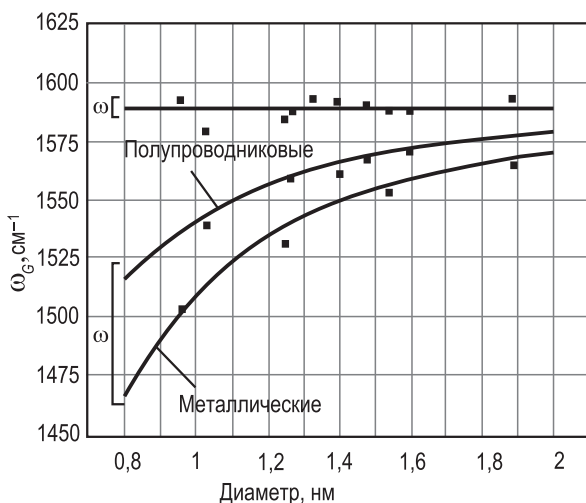


Рис. 3.21. Зависимость положения G^+ - и G^- -компонентов от диаметра ОСНТ для полупроводниковых и металлических НТ

для полупроводниковых и металлических НТ соответственно (рис. 3.21). В настоящее время особенности КР-спектров ОСНТ активно используются для исследования эффективности выделения и разделения металлических и полупроводниковых НТ, определения структуры и электронных характеристик ОСНТ, а также нанокompозитов на их основе.

3.4.4. Рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопии

В отличие от спектроскопии видимой области рентгеновская спектроскопия изучает электронные переходы с участием основных энергетических уровней. При взаимодействии рентгеновского излучения с атомами возможны следующие процессы (рис. 3.22):

- фотоионизация – процесс поглощения рентгеновского кванта с выбиванием электрона с основного уровня (метод РФЭС);
- флуоресценция – переход электронов с внешних уровней на внутренние с излучением квантов рентгеновского диапазона (метод рентгеновской флуоресценции);
- Оже-процесс – безызлучательный двухэлектронный переход, в результате которого один электрон переходит на более низкий уровень, а второй покидает внутренние оболочки атома.

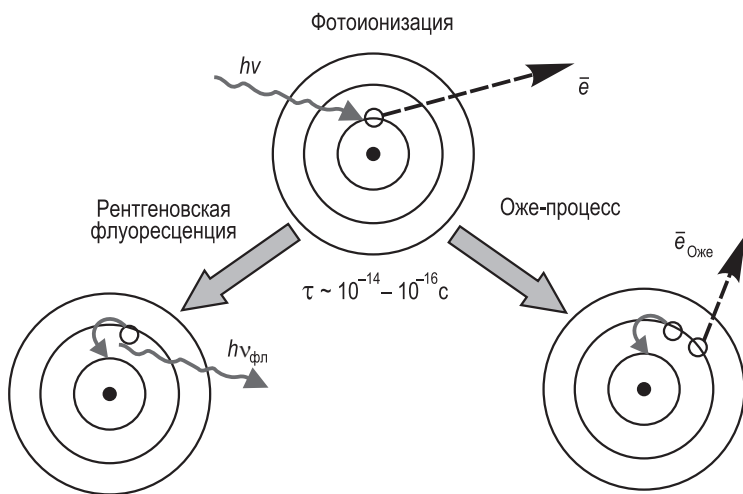


Рис. 3.22. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

Флуоресценция и Оже-ионизация могут происходить только в фотоионизированных атомах, так как каждый из них подразумевает отсутствие электрона на одном из основных уровней. Оба эти процесса могут носить каскадный характер, поскольку переход электрона на глубокий подуровень сопровождается образованием дырки на более высоком по энергии уровне. Таким образом, реализуется постепенное понижение энергии возбужденного состояния иона.

Большая энергия рентгеновских квантов может вызывать не только электронные переходы, но и переходы атомных ядер в возбужденное состояние. На основе этого эффекта реализован такой метод исследования, как мессбауэровская спектроскопия.

Аналогично методу спектрофотометрии в видимой области, метод рентгеновской спектроскопии основан на изменении коэффициента собственного поглощения рентгеновского излучения атомами в зависимости от энергии квантов. Сам метод подразумевает использование широкодиапазонных источников рентгеновского излучения, например источников СИ (синхротронного излучения). Поскольку в качестве аналитического сигнала выступает изменение интенсивности излучения при взаимодействии с образцом, для определения коэффициента поглощения материала необходимо использовать двухлучевые спектроскопические схемы.

Типичный спектр поглощения в рентгеновской области представлен на рис. 3.23. Зависимость поглощения от энергии рентгеновских квантов в общем случае определяется соотношением

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_1}. \quad (3.3)$$

При достижении рентгеновскими квантами определенной энергии наблюдается значительное увеличение степени поглощения, что соответствует фотоионизации атомов определенного элемента при энергиях излучения, приблизительно равных энергии выхода электрона. Абсолютное положение края полосы поглощения дает возможность определить элементный состав образца и степень окисления элементов. Существенным преимуществом рентгеновской спектроскопии является возможность анализа тонкой структуры спектра вблизи края полосы поглощения атома. Обычно в спектре поглощения выделяют два участка – околоравновесную тонкую структуру XANES (*X-ray absorption near-edge structure*) и

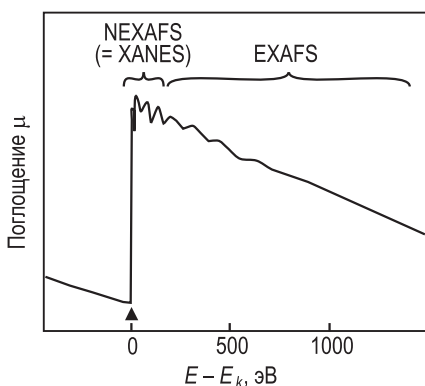


Рис. 3.23. Типичный спектр поглощения элемента в рентгеновской области

протяженную осцилляционную структуру EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*).

Околокраевая структура XANES располагается от 50 эВ перед и до 150 эВ после края полосы поглощения. В этом диапазоне помимо общего увеличения коэффициента поглощения могут наблюдаться узкие полосы, соответствующие переходу электрона на более высокие свободные уровни. Метод позволяет исследовать электронное строение вещества выше уровня Ферми, симметрию и энергию вакантных зон.

Значительную информацию о структуре вещества можно получить при анализе протяженной осцилляционной структуры EXAFS. Появление тонкой структуры за краем полосы поглощения связано с интерференцией фотоэлектронных волн, возникающих при облучении вещества рентгеновскими квантами, превосходящими энергию фотоионизации на 100...1000 эВ. Фурье-преобразование осциллирующей части коэффициента поглощения дает возможность построить функцию радиального распределения атомов, что, в свою очередь, позволяет исследовать окружение атомов в диапазоне до 10 Å, в частности тип и число ближайших соседей, межатомные расстояния, валентные углы. Метод EXAFS дает возможность надежно оценить такие параметры, как структура, средний диаметр частиц, структурное разупорядочение. Современная оптика и использование особых индикативных методов позволяют изучать очень малые образцы с высоким уровнем сигнала. EXAFS в сочетании с более интенсивным источником и при-

ставкой для низкотемпературных измерений (вплоть до 2 К) дает возможность получить дополнительную структурную информацию в области больше 16 \AA^{-1} . Эта информация о структуре может как дополнять дифракционные измерения, так и заменять дифракционные методы при исследовании малых объектов, таких как кластеры, малые наночастицы и локальные элементы структуры объектов, не имеющих регулярной решетки атомов (аморфных веществ).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, ЭСХА, XPS) основана на регистрации кинетической энергии оставшихся электронов, образующихся при поглощении атомами рентгеновского излучения с известной длиной волны. Метод основан на уравнении фотоэффекта

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E - \varphi, \quad (3.4)$$

где $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия фотоэлектронов; $h\nu$ – энергия рентгеновского кванта, поглощаемого образцом; E – энергия электронного уровня; φ – работа выхода фотоэлектрона. В качестве источников рентгеновского излучения используются либо рентгеновские трубки (обычно на основе Mg – 1486,6 или Al – 1253,6 эВ), либо синхротронное излучение с длиной волны, определяемой настройкой монохроматоров. Для разделения электронов с различной кинетической энергией служит электростатический анализатор – специальная камера, состоящая из двух полусферических электродов радиусами R_1 и R_2 (рис. 3.24) с контролируемой разностью потенциалов между ними и детектора, расположенного за щелью. Таким образом, на детектор попадают только те электроны, энергия которых равна

$$E \approx e\Delta U / (R_2/R_1 - R_1/R_2), \quad (3.5)$$

где ΔU – разность потенциалов между полусферами. Электроны с энергиями, значительно отличающимися от энергии, определяемой соотношением (3.5), попадают на проводящий электрод и не регистрируются детектором.

Обычно данные РФЭС представляют в виде зависимости интенсивности фотоэлектронного пучка от энергии связи электрона. Использование РФЭС позволяет обнаруживать большинство элементов – от лития до урана (предел обнаружения приблизительно 0,1 ат. %) и определять их concentra-

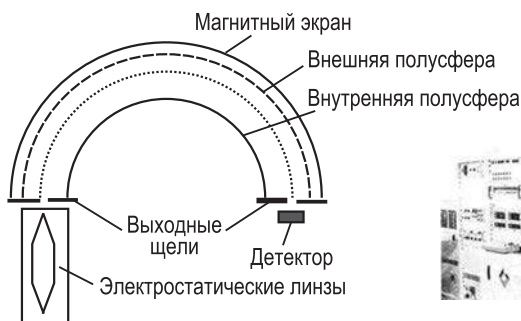


Рис. 3.24. Схема электростатического анализатора и внешний вид современного РФЭС-спектрометра

цию в образце (точность $\pm 5\%$). Кроме того, с помощью этого метода можно определить состояние элемента по химическим сдвигам, наблюдаемым в спектре, и оценить соотношение атомов элемента, находящихся в различных степенях окисления.

Существенным ограничением метода РФЭС является малая длина пробега электрона в материале, что позволяет исследовать только приповерхностный слой образца. В зависимости от энергии фотоэлектрона толщина этого слоя может составлять от 0,5...2,5 нм для металлов до нескольких десятков нанометров для органических соединений и полимеров.

Возможность определения соотношения элементов, находящихся в различных состояниях в приповерхностном слое, делает данный метод уникальным для исследования тонких пленок, гетероструктур и наноструктур (двумерные массивы наночастиц, квантовые точки, квантовые нити и т.д.), а также процессов, происходящих на поверхности материалов (например, физической и химической сорбции, окисления, гетерогенного катализа).

Несмотря на принципиальное физическое различие процессов, происходящих при фотоионизации и Оже-переходах, схемы методов, а также характер данных, получаемых в результате исследования, остаются одинаковыми.

В отличие от РФЭС в рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) регистрируются не фотоэлектроны, а излучение, испускаемое в процессе переходов электронов с внешних заполненных уровней на основные уровни (с которых был выбит электрон). Преимуществом данного метода является от-

сутствие требования к монохроматичности возбуждающего излучения, что позволяет проводить эксперимент как на компактных источниках рентгеновского излучения, так и на «белом» синхротронном излучении. Анализ спектра, получаемого при использовании РФС (зависимость интенсивности от энергии испускаемых квантов) дает возможность с высокой чувствительностью определять элементный состав и исследовать электронное строение наносистем ниже уровня Ферми.

3.4.5. Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровская спектроскопия (спектроскопия ядерного гамма-резонанса) значительно отличается от приведенных выше спектроскопических методов исследования веществ, поскольку она основана на взаимодействии не с электронными оболочками атомов, а непосредственно с ядрами. В основе метода лежит изучение переходов с изменением спина ядра. Для мессбауэровской спектроскопии используется излучение γ -квантов, генерируемое в процессе распада радиоактивных изотопов. Изменение энергии кванта происходит за счет эффекта Доплера при движении источника. Существенным ограничением метода является малое количество пар элементов (исследуемый элемент – источник излучения), на которых наблюдается эффект Мессбауэра.

Данные мессбауэровской спектроскопии представляют собой зависимость поглощения излучения от энергии γ -квантов. Анализ такого спектра позволяет получить информацию о структуре ближайших координационных сфер. Так, сдвиг полосы резонансного поглощения (химический или изомерный сдвиг) дает информацию о степени окисления мессбауэровских атомов, их координационном числе и типе химической связи. Помимо сдвига полосы поглощения возможно наблюдение расщепления пиков, что свидетельствует о нарушении симметрии заряда на ядре (квадрупольное расщепление) или сверхтонком магнитном расщеплении Зеемана (магнитное расщепление). Квадрупольное расщепление, так же как и химический сдвиг, является следствием влияния ближайшего окружения и степени окисления атома. В отличие от других эффектов, магнитное расщепление дает информацию о некоторых магнитных свойствах, в частности о типе магнитного упорядочения.

3.5. Дифракционные методы исследования

Дифракционные методы – совокупность методов исследования атомного строения вещества, основанных на явлениях интерференции и дифракции фотонов, рентгеновского, синхротронного и γ -излучения, электронов или нейтронов, упругорассеиваемых исследуемым объектом. Обычно в дифракционных методах исследуют зависимость интенсивности рассеянного излучения от направления, т.е. функцию $I(\varphi, \theta)$. Для получения информации о структуре материала дифракционные методы оперируют обратным векторным пространством. Теория, описывающая связь картины упругого рассеяния с пространственным расположением рассеивающих центров, одинакова для всех излучений, однако из-за различной природы взаимодействия излучений разного рода с веществом конкретный вид и особенности дифракционной картины определяются разными характеристиками атомов. Методы РФА (рентгенофазового анализа), РСА (рентгеноструктурного анализа), электроно- и нейтронографии, МУРПИ (малоуглового рассеяния рентгеновского излучения), МУРН (малоуглового рассеяния нейтронов), относящиеся к этой категории методов, применимы к относительно большим количествам образца ($\sim 1 \text{ мм}^3$). Также известен метод мессбауэрографии, в котором используется дифракция γ -квантов. Краткие характеристики дифракционных методов исследования вещества приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Краткие характеристики дифракционных методов исследования

Метод исследования	Принцип действия	Получаемая информация	Объекты исследования	Размер образца
1	2	3	4	5
Рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, дифракция синхротронного излучения	Упругое рассеяние рентгеновских лучей на электронной плотности	Усредненная информация о структуре материалов с дальним порядком, некристаллографическое атомное упорядочение в образце, координаты атомов, распределение электронной плотности	Кристаллические вещества, нанокластеры и наночастицы диаметром от 2 нм	Более 1 мм^3

1	2	3	4	5
Дифракция нейтронов	Упругое рассеяние нейтронов на атомных ядрах	Усредненная информация о структуре материалов с дальним порядком, некристаллографическое атомное упорядочение в образце, координаты атомов в трехмерном пространстве кристаллических веществ, упорядочение магнитных моментов	Кристаллические вещества, нанокластеры и наночастицы диаметром от 2 нм	Около 1 см ³
Электронोगрафия	Упругое или неупругое рассеяние электронов на электронной плотности	Геометрия свободных молекул в газах, распределение электронной плотности, межатомные расстояния	Молекулярные соединения, нанокластеры	Около 1 мм ³
Нейтронोगрафия	Упругое или неупругое рассеяние нейтронов на ядрах	Сведения об атомной и магнитной структуре материала, тепловые колебания атомов в молекулах и кристаллах (неупругое рассеяние)	Кристаллические вещества, нанокластеры и наночастицы диаметром от 2 нм	Около 1 см ³
МУРРИ	Упругое рассеяние рентгеновских лучей на малых углах	Размер и форма наночастиц, размер доменов, параметры упаковки для организованных наноструктур	Макромолекулы, белковые структуры, коллоидные растворы и сверхрешетки наночастиц диаметром до 1 мкм	Около 1 см ³

Окончание табл. 3.3

1	2	3	4	5
МУРН	Упругое рассеяние нейтронов на малых углах	Размер и форма наночастиц, размер доменов, параметры упаковки для организованных наноструктур, упорядочение магнитных моментов	Макромолекулы, белковые структуры, коллоидные растворы и сверхрешетки наночастиц	Около 1 см^3

В основе дифракционных методов лежит простое соотношение для длины волны и расстояния между рассеивающими атомами. Все они основаны на упругом рассеянии излучения, а следовательно, требуют достаточно монохроматического и коллимированного исходного пучка. В настоящее время синхротронные и нейтронные источники, характеризующиеся высокой интенсивностью и яркостью сигнала, сплошным энергетическим спектром в сочетании с эффективной и гибкой оптической системой (зеркала, монохроматоры, щели), обеспечивают достаточно монохроматические пучки рентгеновских лучей или нейтронов, позволяющие к тому же варьировать их энергию.

ГЛАВА 4. КОНСТРУКЦИОННЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1. Наночастицы и нанопорошки

Мир наночастиц велик и разнообразен. Они могут быть изолированными или окруженными газообразной, жидкой или твердой средой; иметь равноосную форму, близкую к сфере или многограннику; форму чешуек, стержней, колец и различных комбинаций этих структур. Их находят в космосе, во льдах Гренландии, минералах, органических и биологических материалах и живых организмах. Они могут непреднамеренно образовываться в результате производственной деятельности (при сжигании топлива, в электродуговой и лазерной сварке, в химико-технологических и биотехнологических процессах и др.) или создаваться и производиться человеком специально.

Все известные способы создания наночастиц и нанопорошков можно разбить на три группы: физические, химические и биохимические. Иногда используют и комбинации этих методов.

Среди *физических* наибольшую популярность получили методы распыления струи расплава жидкостью или газом, испарение сырья с последующей конденсацией на подложку и механическое измельчение в различных мельницах.

Наиболее просты и производительны *методы распыления* струи расплава жидкостью или газом. Реализовано множество схем с соосными потоками расплава и распыляющей среды, направленными под углом друг к другу, с центробежным распылением вращающимися головками и электродами (рис. 4.1). В качестве диспергирующих сред применяют малоактивные или инертные газы, такие как азот, аргон, либо жидкости: воду, спирты, ацетон и т.д. Этими методами обычно получают порошки металлов и сплавов с размерами частиц около 100 нм. При необходимости получения частиц с размерами в единицы и десятки нанометров используют метод двойного распыления, в котором расплав сначала насыщают под высоким давлением растворимым газом, а затем разбрызгивают его и диспергируют нерастворимым газом. Быстрое охлаждение капелек приводит к взрывообразному выделению растворенного в них газа и разрушению на более мелкие частицы.

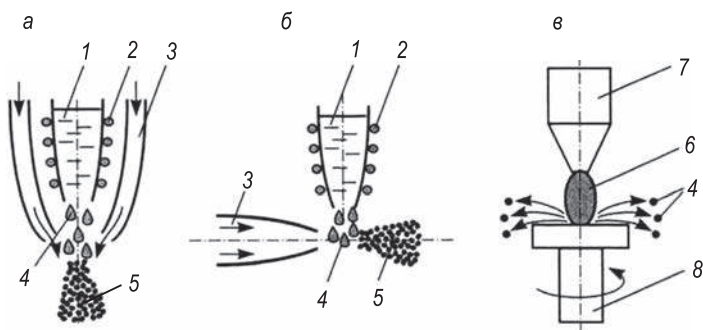


Рис. 4.1. Схемы получения нанопорошков методом распыления жидкого расплава соосным потоком инертного газа (а), перпендикулярным потоком (б), в электрической дуге на вращающемся электроде (в):

1 – расплав; 2 – нагреватель; 3 – инертный газ; 4 – капли расплава; 5 – диспергированный материал; 6 – электрическая дуга; 7 – неподвижный электрод; 8 – вращающийся электрод

Другой популярный метод – *испарение – конденсация* материала (рис. 4.2). Интенсивный нагрев и испарение могут обеспечиваться плазменной струей, лазерным пучком, электрической дугой, электрическим взрывом проводника. Охлаждение и конденсация пара с образованием наночастиц может происходить в вакууме, в среде инертного газа, а также на твердой

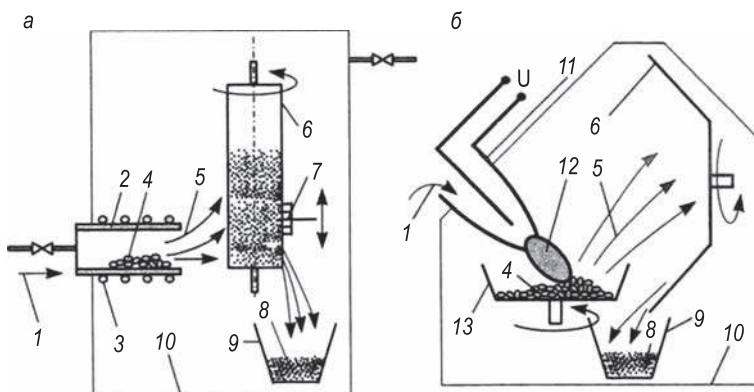


Рис. 4.2. Схемы установок для получения нанопорошков методом испарения-конденсации: с электропечью сопротивления (а) и с электродуговой печью (б):

1 – инертный газ; 2 – электропечь; 3 – нагреватель; 4 – сырье; 5 – поток пара; 6 – охлаждаемый вращающийся барабан; 7 – скребок; 8 – нанопорошок; 9 – контейнер; 10 – корпус; 11 – плазматрон; 12 – струя плазмы; 13 – вращающаяся тарелка

или жидкой подложке. В зависимости от конкретной реализации и режимов получают порошки различных металлов и сплавов с размерами частиц от единиц до сотен нанометров.

Общими достоинствами перечисленных выше физических методов являются высокая производительность, широкий диапазон материалов, которые могут быть диспергированы, а недостатками – загрязненность продукта (особенно кислородом), большой разброс в размерах получаемых частиц и необходимость применения специального оборудования. Отчасти эти недостатки устранены в вакуум-сублимационной технологии, заключающейся в растворении обрабатываемого вещества в подходящем растворителе, замораживании раствора и последующей его возгонке в вакууме. В результате получают гранулы из слабосвязанных наночастиц растворенного вещества.

Не менее распространены *методы механического измельчения* твердых тел. Они осуществляются в мельницах различных типов: шаровых, планетарных, струйных, вихревых, вибрационных, дезинтеграторах, атриторах (рис. 4.3). Часто процесс тонкого помола сочетается с механохимическим син-

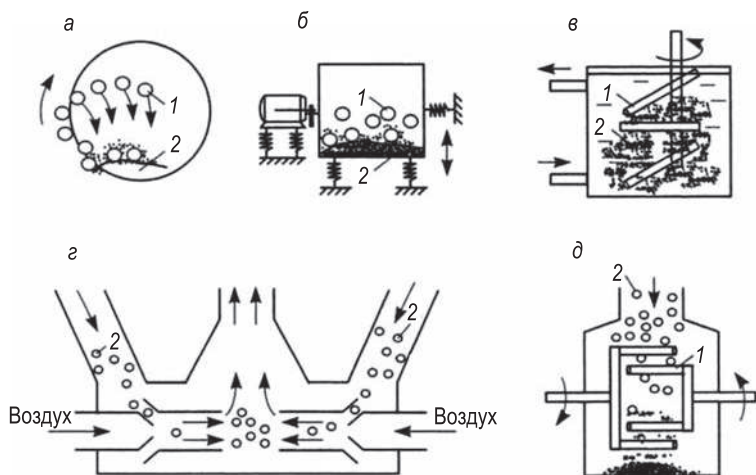


Рис. 4.3. Схемы мельниц для тонкого механического измельчения сырья:

а – вращающаяся шаровая мельница, размалывающая продукт падающими шарами; б – вибромельница, размалывающая продукт пульсирующими шарами; в – атритор, истирающий продукт вращающимися «пальцами»; г – струйная мельница, измельчающая продукт «во встречных пучках»; д – дезинтегратор, измельчающий продукт вращающимися навстречу друг другу «пальцами»; 1 – мелющие шары или «пальцы»; 2 – сырье

тезом нового материала из нескольких загружаемых компонентов. Процессы, происходящие при интенсивном размоле, нельзя считать чисто механическими, так как они сопровождаются электрическими явлениями, атомарным перемешиванием и химическими реакциями как внутри отдельных частиц, так и между ними, а в ряде случаев – сильнейшей физико-химической модификацией свойств их поверхности – механоактивацией. В связи с этим часто ультратонкий помол многокомпонентных субстанций называют *механическим сплавлением*. Данными методами можно получить порошки металлов с размерами частиц в десятки нанометров, оксидов металлов с размерами в единицы нанометров, диспергировать полимеры, компоненты керамики и др.

Простота и универсальность снижали методам тонкого помола большую популярность в химической технологии, машиностроении, фармакологии, строительной и горнорудной промышленности. Однако загрязнение продукта материалом смалывающих тел и большой разброс по размерам и форме получающихся частиц ограничивают применение механических методов для получения высокочистых и монодисперсных продуктов.

Разновидностью механических способов можно считать обработку сырья *детонационной волной*. Таким методом удается получать нанопорошки оксидов алюминия, титана, циркония и других твердых материалов, включая частицы алмаза с размерами менее 10 нм.

Более глубокую и комплексную переработку сырья обеспечивают *физико-химические методы*, меняющие не только размеры и внутреннюю структуру частиц, но и их химический состав. Наиболее часто используют золь-гель-метод, методы осаждения из раствора, электрохимическое осаждение, сублимационную сушку, методы восстановления оксидов металлов газами (водородом, монооксидом углерода), гидролиз и термическую диссоциацию солей органических кислот, каталитический пиролиз газов с последующим синтезом необходимых наночастиц и т.п.

В *золь-гель-технологиях* реализован один из старейших подходов к получению наночастиц и наносистем. Он заключается в синтезе коллоидных частиц нанометрового размера в веществах, способных к последующей поликонденсации с образованием геля – желеобразного вещества со сложной пространственной молекулярной структурой. Высушивание геля

(удаление растворителя) приводит к образованию слабосвязанных агрегатов, состоящих из наночастиц.

Наиболее экономичны и экологичны методы *биохимического синтеза*, протекающие при низких температурах. С их помощью извлекают металлы из растворов, синтезируют органические наночастицы и супрамолекулярные соединения, искусственные белки, мицеллярные наноконтейнеры и многое другое.

Свойства наночастиц и нанопорошков имеют ряд особенностей. Высокая удельная поверхность (отношение площади свободной поверхности к массе), достигающая приблизительно до величины $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$, предопределяет их высокую химическую и каталитическую активность. В связи с этим помимо применения их в качестве сырья для дальнейшего производства наноструктурированных объемных материалов они часто используются как высокоэффективные катализаторы и реагенты для химических реакций, компонентов косметических и фармакологических средств.

Высокая химическая активность – полезное свойство наночастиц для многих приложений. Вместе с тем она порождает серьезные проблемы при транспортировке, хранении и производстве нанопорошков. Возникает задача управляемой пассивации и иммобилизации наночастиц до начала их использования – защиты от механических и химических воздействий и изменений. Одним из средств решения данной задачи является создание различных оболочек, например из ПАВ. В жидкой фазе это приводит к формированию так называемой *мицеллярной структуры*, в которой каждая частица заключена в мицеллу, т.е. окружена слоем полярных молекул. Обращенные мицеллы (в данном случае полярные группы молекул ПАВ обращены внутрь) могут использоваться и как наноконтейнеры, и как своеобразные нанореакторы.

Подобно атомам и молекулам, наночастицы могут образовывать объемные (с размерностью 3D), поверхностные (2D), линейные (1D) и фрактальные (с нецелочисленной размерностью) системы со сложной структурной иерархией. Возможность варьирования свойств вещества простым изменением размеров и формы частиц дает дополнительную степень свободы для конструирования принципиально новых функциональных материалов и устройств (рис. 4.4).

В настоящее время производство наночастиц и продуктов на их основе – самый крупный сектор наноиндустрии (и в массовом, и в денежном выражении). Основными потребите-

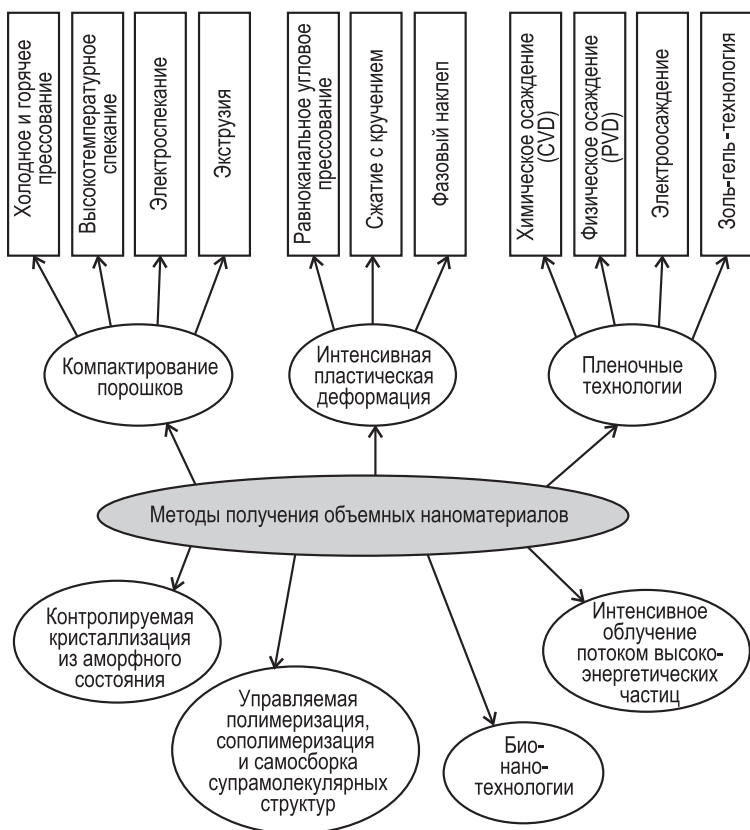


Рис. 4.4. Основные методы получения объемных наноматериалов

лями его продукции являются микроэлектроника (суспензии для полировки кремниевых шайб) и косметика (солнцезащитные кремы с наполнителями из частиц оксида цинка и диоксида титана). Другие важные сферы применения нанопорошков – автомобилестроение (катализаторы для очистки выхлопных газов, лакокрасочные композиции), медицина и фармацевтика (лекарственные средства в наноструктурном состоянии, импланты с гидроксиапатитовым покрытием), электроника (нанопорошки для магнитных систем памяти, дисплеев и др.), смазочно-охлаждающие жидкости.

4.2. Тонкопленочные структуры

Квазидвумерные структуры находят применение и в строительных, и в конструкционных, и в функциональных материалах. Создание тонких пленок и покрытий на поверхности материала позволяет значительно изменить его свойства, не затрагивая объема, или объединить свойства двух и более материалов. Покрытия и тонкие пленки наносят с самыми различными целями. Наиболее распространенными являются:

- повышение износо-, термо- и коррозионной стойкости конструкционных, инструментальных и других материалов;
- создание планарных островковых однослойных, многослойных пленок и гетероструктур для микро-, нано-, электро-, оптоэлектроники и сенсорики;
- изменение оптических характеристик поверхности (фотохромные стекла, линзы, зеркала);
- создание магнитных и оптических сред для записи и хранения информации;
- создание поглотителей, сепараторов газовых смесей, катализаторов, химически модифицированных мембран.

Существует два принципиально различающихся подхода к улучшению служебных характеристик поверхности: модификация приповерхностных слоев имеющегося материала соответствующей обработкой (химической, термической, механической, радиационной или их комбинацией) и нанесение дополнительных слоев чужеродных атомов.

Среди большого разнообразия методов нанесения покрытий можно выделить несколько наиболее популярных, объединяемых обычно в две группы: *физическое осаждение из паровой фазы* (PVD) и *химическое осаждение из паровой фазы* (CVD).

При первом методе процесс осуществляют в вакуумированной камере, в которой создается небольшое давление (0,1...10 Па) технологического газа (азота, кислорода, ацетилен, аргон). В PVD-методах используют в основном три способа доставки нового материала к подложке:

- испарением;
- распылением;
- ионным осаждением и имплантацией.

При первом способе осаждаемый материал помещают в испаритель, который нагревается электрическим током, индуктором, электронно-лучевой пушкой или лазером. Испарившиеся атомы

осаждаются на обрабатываемую поверхность (обычно подогреваемую для более качественного сцепления покрытия с подложкой).

При втором способе наносимый материал распыляют потоком ускоренных ионов (например, серебра), передающих свою энергию выбиваемым атомам. Распыляемый материал располагают на катоде, а подложку, на которую наносят покрытие, – напротив катода.

Наиболее популярно и лучше всего исследовано так называемое *магнетронное распыление*. Основные элементы процесса состоят в следующем: электроны, испускаемые термоэмиссионным катодом, движутся в скрещенных электрическом и магнитном полях по сложным криволинейным траекториям. При этом они периодически сталкиваются с атомами рабочего газа (как правило, аргона) и ионизируют их. Образовавшиеся ионы подхватываются электрическим полем и падают на катод, распыляя наносимый материал. В результате интенсивной ионизации атомов рабочего газа преодолевается основной недостаток методов распыления – низкая производительность при гораздо более высоком качестве осажденной пленки. Сообщалось о высоких скоростях осаждения, достигнутых этим методом (> 1000 нм/мин). В ионном осаждении и имплантации на подложку падают не атомы, а ускоренные полем ионы наносимого вещества. В результате достигаются хорошее сцепление покрытия с подложкой при низких температурах последней и глубокое проникновение осаждаемых ионов под поверхность образца (на десятки и сотни нанометров).

PVD-методами наносят износо- и жаростойкие покрытия из карбида, нитрида и цианида титана, оксидов титана и алюминия и других соединений. Общими преимуществами PVD-методов (в частности, перед плазменным напылением, CVD-методами, электроосаждением) являются:

- большое разнообразие составов осаждаемого материала (металлы, сплавы, тугоплавкие соединения и даже некоторые полимеры);
- возможность получения качественных покрытий в широком диапазоне температур подложки;
- высокая чистота наносимого материала при хорошем сцеплении с подложкой;
- отсутствие существенного изменения размеров детали и качества ее поверхности, что в подавляющем большинстве случаев позволяет обходиться без последующей обработки ее поверхности.

В *CVD-методах* твердые продукты на подложке растут в результате химической реакции с участием атомов окружающей среды. В качестве источников энергии используют плазму, лазерное излучение и др.

Следует отметить, что *CVD-технологии* еще более разнообразны, чем *PVD-технологии*, и служат не только для создания тонких пленок и покрытий, но и для наработки нанопорошков, которые затем удаляются с поверхности подложки и используются в различных целях. Методами *CVD* получено множество покрытий самого разного назначения и состава: SiC , TiC , TiC-VC , Ti-Si-C , W_2C , ZrC , AlN , BN , CrN , $(\text{Si,Al})\text{N}$, NiN , $(\text{Ti,V})\text{N}$, Z_2N , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MoB , NbB_2 , TiB , WB , Ta , Al и др.

Достоинствами *CVD-технологий* являются:

- гибкость и большое разнообразие, позволяющие осаждать покрытия на подложках самой разной природы и формы (на пластинах, волокнах, порошках и др.);
- простота необходимого оборудования, легкая автоматизируемость процесса;
- большой выбор химических реакций и веществ, пригодных к использованию;
- регулируемость и контролируемость структуры покрытия, толщины, размера зерен и т.п.

Наноструктурированные карбидные, нитридные, боридные, хромалмазные покрытия толщиной около 1 мкм успешно используют в качестве износостойких слоев на металлорежущем инструменте, штампах, фильерах и др. В ряде случаев это увеличивает стойкость инструмента в десятки раз.

Дополнительные возможности заключены в методах модификации поверхности путем создания многослойных покрытий со слоями нанометровой толщины.

В качестве примера на рис. 4.5 показано соотношение между износостойкостью немодифицированной быстрорежущей стали и покрытой однослойной и многослойной карбидонитридной пленками.

Большую роль в производстве твердотельной электроники играют слои и пленки, полученные *методами молекулярно-лучевой эпитаксии*. При эпитаксиальном росте кристаллографические особенности пленки повторяют те, которые имеет подложка (если разница в постоянных решетки материала пленки и субстрата не превышает нескольких процентов).

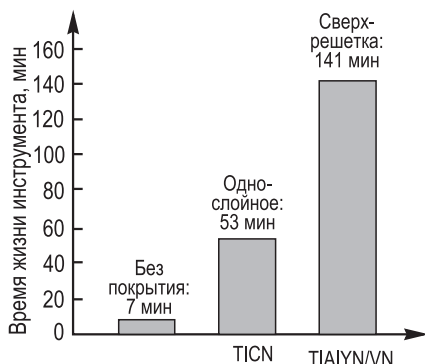


Рис. 4.5. Увеличение стойкости фрезы путем нанесения сверхтвердых покрытий

Эпитаксиальный рост возможен не только из газовой, но и из жидкой и твердой фаз. Он позволяет выращивать пленки толщиной от нескольких атомных слоев до единиц микрометров, многослойные структуры и гетероструктуры (Ga-Al-As/Ga-As/In-Ga-As/In-P) с квантовыми ямами, точками и др., используемыми в дизайне СВЧ- и оптоэлектронных приборов, лазеров, сенсоров и т.п.

Различают три основных механизма роста эпитаксиальных пленок (рис. 4.6). Их эффективность определяется соотношением сил взаимодействия атомов напыляемой пленки с атомами подложки и между собой, величиной внутренних напряжений, температурой и другими факторами. Если напыляемый материал смачивает подложку (т.е. суммарная энергия свободной поверхности осаждаемого материала и образующегося интерфейса между ним и подложкой меньше поверхностной энергии чистой подложки), то реализуется режим двумерного послойного роста

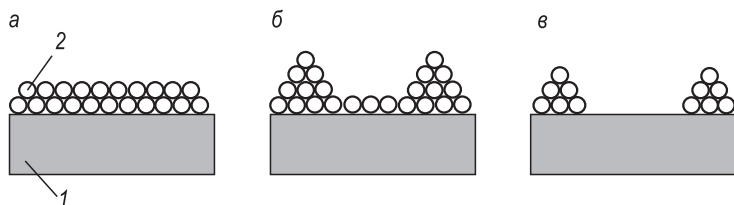


Рис. 4.6. Схематическое изображение трех основных режимов эпитаксиального роста кристаллов (2) на подложке (1):

а – по Франку – Ван-дер-Мерве; б – по Странски – Крастанову; в – по Вольмеру – Веберу

Франка – Ван-дер-Мерве (рис. 4.6, а). В противном случае образуются изолированные островки, растущие до некоторых пор самостоятельно (рис. 4.6, в).

По мере увеличения толщины пленки при послойном росте упругая энергия из-за несоответствия решеток двух материалов тоже увеличивается, и для ее уменьшения системе может стать выгодно формировать островки на уже образовавшейся сплошной пленке даже для смачивающихся пар. Такой промежуточный режим называется ростом по Странски – Крастанову (рис. 4.6, б). Характерный размер островков в этом режиме и расстояние между ними определяются минимумом *свободной энергии* (с учетом упругой энергии подложки и пленки). *Манипулирование* этими силами и режимами роста позволяет создавать упорядоченные системы островков с шагом в десятки нанометров. Такие самоорганизующиеся системы квантовых точек чрезвычайно перспективны для создания новых типов лазеров, сенсоров, управляемых оптических элементов световодов и др.

4.3. Конструкционные материалы

Главное назначение конструкционных материалов – быть силовой основой различных устройств, машин, сооружений и т.п. Это означает, что такие материалы должны выдерживать механическую нагрузку, нужное время в заданных условиях эксплуатации и удовлетворять требованиям функциональности, надежности, экономичности при минимально возможной массе конструкции.

Основными характеристиками конструкционных материалов являются модуль Юнга, предел текучести, предел прочности, предел усталости при колебательной нагрузке, вязкость разрушения (критический коэффициент интенсивности напряженной для острых концентраторов и трещин). В отличие от модуля Юнга, который слабо зависит от структуры материала, все остальные характеристики являются структурочувствительными, т.е. могут управляться посредством целенаправленного изменения микроструктуры, в частности изменением типа и концентрации структурных дефектов, размером пор, микротрещин отдельных фаз, зерен, ячеек и других субструктурных единиц.

Предел текучести σ_y и предел прочности σ_b – важнейшие механические характеристики материалов, которые конструкторы, создающие мосты, ракеты, самолеты, автомобили, бронированные

боевые машины и т. д., принимают во внимание в первую очередь. Напомним, что σ_y и σ_b измеряются отношением силы, доводящей материал до необратимой (пластической) деформации или разрушения соответственно, отнесенной к площади поверхности, по которой они распределены. В общем случае такое отношение называется *механическим напряжением*. Обычно конструктор сначала определяет необходимую для безопасной эксплуатации площадь поперечного сечения S детали из материала с известными значениями σ_y и σ_b (балки, троса, вала, панели). Для этого он пользуется соотношением типа $S = k_y F / \sigma_y$ или $S = k_b F / \sigma_b$, где k_y и k_b – коэффициенты запаса прочности при данной нагрузке; F – нагрузка (сила), прилагаемая к детали. При этом масса детали, пропорциональная S , получается обратно пропорциональной величине σ_y или σ_b . Отсюда ясно – эти характеристики решающим образом влияют на массогабаритные показатели изделия в целом, что очень важно, например, для космонавтики, авиации, автомобильного транспорта, индивидуальных средств защиты в бою, спортивного инвентаря. Увеличение прочности материалов помимо улучшения функциональных характеристик изделия позволяет снижать материалоемкость, увеличивать полезную нагрузку и экономить топливо на транспорте, строить очень высокие здания, мосты с более длинными пролетами и т.п.

Каков же естественный предел увеличения прочности материалов? Он был определен еще в 30-е гг. XX в. и назван *теоретическим пределом прочности идеальных твердых тел*. Его величина измеряется в долях модуля Юнга E материала и в разных моделях составляет $\sigma_{th} = (0,1 \dots 0,15)E$. Это огромная величина, которая превышает реальную прочность широко применяемых технических материалов (сталей, цветных сплавов, пластиков) в десятки, а иногда и в сотни раз! Другими словами, мы производим и расходует конструкционных материалов в десятки раз больше, чем могли бы, если бы приблизились к теоретически возможной прочности. В чем же причина столь неэффективного использования материалов? Тонкие исследования их атомарной структуры показывают, что она далека от идеальной, бездефектной, которая принимается в расчете теоретической прочности. Всему виной большое количество дефектов структуры разного масштабного уровня, всегда имеющихся в технических материалах.

Типичная обобщенная зависимость прочностных показателей от концентрации структурных дефектов показана на рис. 4.7. Она имеет вид кривой с минимумом в области, где, к сожалению,



Рис. 4.7. Схематическая зависимость прочности материалов от концентрации атомарных дефектов, демонстрирующая два принципиально возможных пути улучшения прочностных характеристик: за счет уменьшения и за счет увеличения количества дефектов структуры

нию, располагается большинство традиционных конструкционных материалов (стали, чугуны, бронзы, алюминиевые, титановые, хромоникелевые сплавы и т.д.). Из этого следует, что для улучшения их физико-механических характеристик можно использовать обе восходящие ветви данной зависимости, т.е. или резко уменьшать число атомарных дефектов в решетке, приближаясь к идеальному порядку (монокристаллы, висеры, НТ), или, напротив, увеличивать их число, стремясь к нанокристаллическому или аморфному состоянию материала.

Другая возможность достичь высокой прочности заключается в уменьшении характерных размеров R^* морфологических единиц материала (зерен, фаз, двойников, упрочняющих частиц, армирующих элементов и т.п.) или отдельных компонентов, деталей конструкции (диаметра проволоки, волокна в тросе, сечения отдельной несущей балочки, стержня, пятна контакта и др.). Схематически зависимость предела текучести, твердости, прочности кристаллических материалов от R^* показана на рис. 4.8. Из нее видно, что по мере уменьшения R^* прочностные характеристики растут и приближаются к теоретическому пределу. Одно из объяснений этому размерному эффекту состоит в том, что в наномасштабном нагруженном объеме количество структурных дефектов мало, а

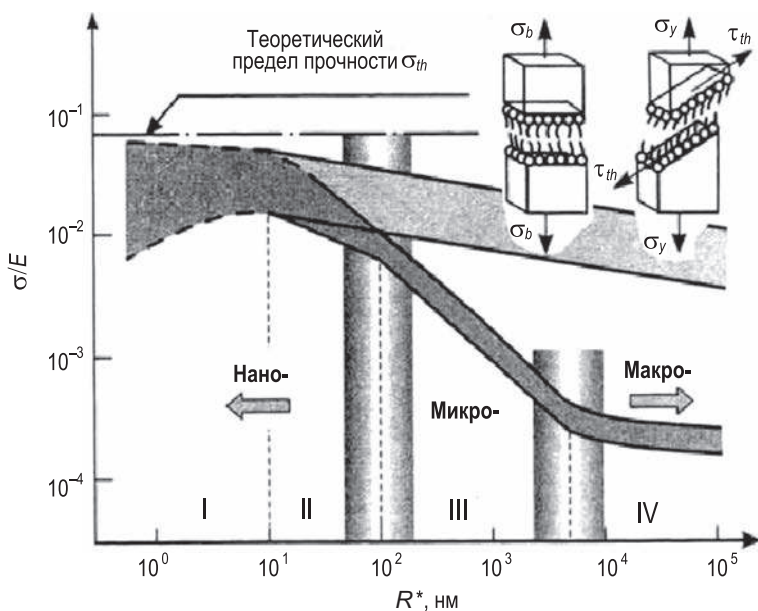


Рис. 4.8. Схематическое изображение зависимости механических характеристик твердых тел от определяющего размера объекта. Верхние значения соответствуют зависимости твердости, предела прочности σ_b от поперечных размеров образца или области локального деформирования монокристаллических материалов, нижние — отвечают зависимости предела текучести σ_y от размеров зерна поликристаллических или гетерофазных материалов:

I — плохо исследованная область с $R^* \leq 10$ нм; II — область наномасштаба; III — микро-масштабная область действия закона Холла – Петча; IV — область проявления статистических масштабных эффектов, согласующаяся с теорией Вейбулла; E — модуль Юнга; σ — нормальное напряжение. В верхнем правом углу показаны схемы определения теоретических пределов прочности на растяжение σ_{th} и сдвиг τ_{th}

традиционные механизмы зарождения дислокационных петель, новых фаз, двойников и подобного блокируются. В связи с этим деформации подвергается практически бездефектная область материала, которая и демонстрирует прочность, близкую к теоретической. Размерные зависимости механических свойств аморфных материалов проявляются гораздо слабее, по-видимому, ввиду отсутствия крупномасштабных структур, способных стать эффективными носителями пластической деформации.

Повышение пределов текучести и прочности обычно приводит к охрупчиванию материала, т.е. к снижению вязкости разрушения или деформации до разрушения. В связи с этим основ-

ная задача разработки нового материала – обеспечение одновременно высоких характеристик прочности и трещиностойкости (рис. 4.9). Наноструктурные материалы как раз и могут обеспечить оптимальное сочетание данных свойств. Причем положительный эффект достигается не за счет дорогостоящих легирующих компонентов, а только за счет изменения структуры, что приводит к улучшению многих технико-экономических показателей изделия одновременно.

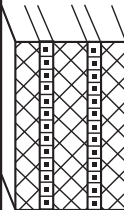
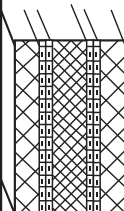
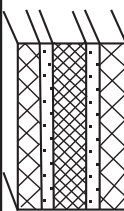
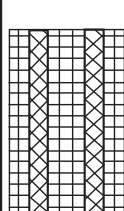

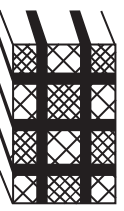
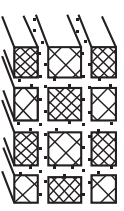
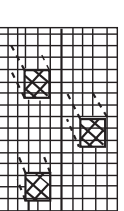
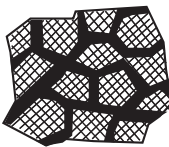
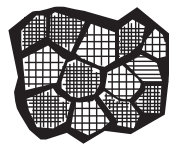
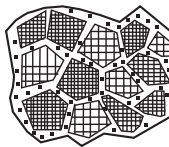
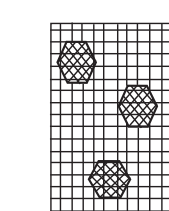


Рис. 4.9. Схематическое соотношение между прочностью и пластичностью различных материалов и основные направления их совершенствования

Классификация наноматериалов, учитывающая структурное состояние, представлена в табл. 4.1.

В случаях когда масса конструкции имеет определяющее значение, целесообразно использовать удельные механические характеристики, нормированные на плотность материала. Анализируя по этим показателям рис. 4.10, построенный в соответствующих координатах, можно заметить, что все усилия по созданию высокопрочных и вместе с тем легких материалов пока не привели к радикальному превосходству синтезированных материалов над природными (за исключением НТ).

Таблица 4.1. Классификация наноматериалов, учитывающая состав, распределение и форму структурных составляющих

Форма	Химический состав				
	Однофазные наноматериалы	Многофазные наноматериалы			Матричное распределение
		Статистическое распределение			
		Идентичные границы	Неидентичные границы		
Пластиначатая					
Столбчатая					
Равноосная					

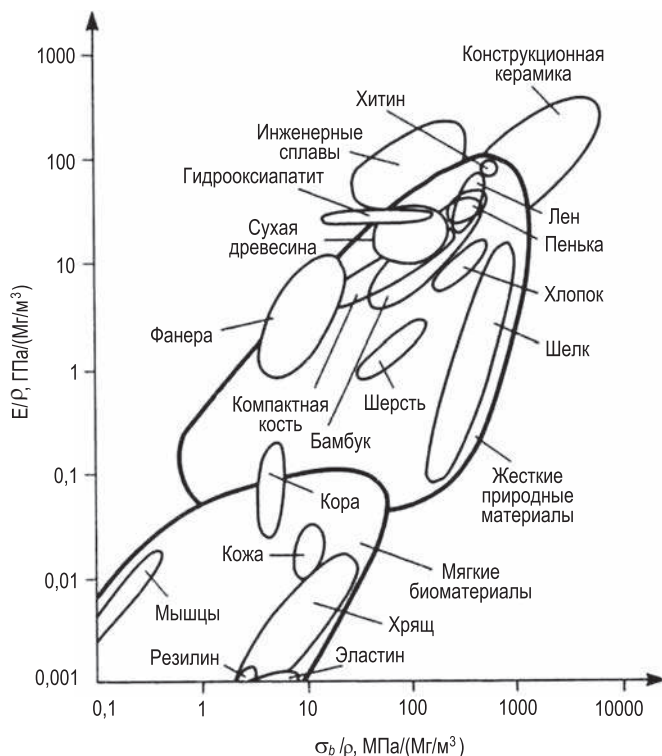


Рис. 4.10. Сопоставление модуля Юнга E и прочности σ_y природных и синтетических материалов, нормированных на их плотность ρ

Заметим, что одно только уменьшение размеров зерна в технических металлах и сплавах с обычных единиц-десятков микрометров до десятков нанометров должно обеспечить увеличение их прочности на порядок (с учетом действия закона Холла – Петча в этой области размеров) (рис. 4.11). Реально легко достигается упрочнение в 5–6, а иногда и до 10 раз. При этом, как правило, растет хрупкость и уменьшается термическая стабильность, что требует принятия специальных мер. Однако только уменьшение размеров зерен не может повышать прочность до бесконечности, и, действительно, в области $d < 30...50$ нм в реальных НМ начинают проявляться заметные отклонения от закона Холла – Петча (рис. 4.12, 4.13). Они обусловлены нарастающим ростом влияния границ и тройных стыков зерен, а также другими не всегда понятными причинами.

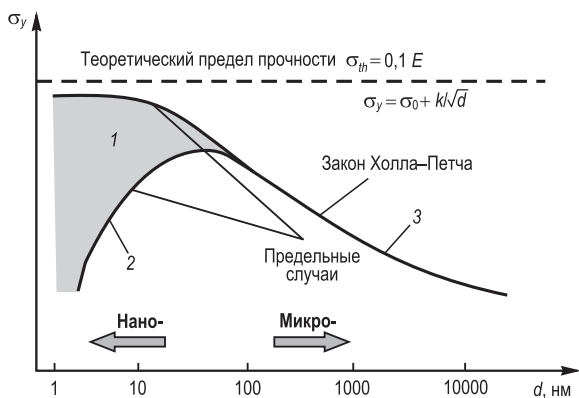


Рис. 4.11. Зависимость предела текучести σ_y от размера зерна d в материале: 1, 2 – экспериментальные зависимости для различных материалов в области нарушения закона Холла – Петча (3); σ_0 и k – константы материала

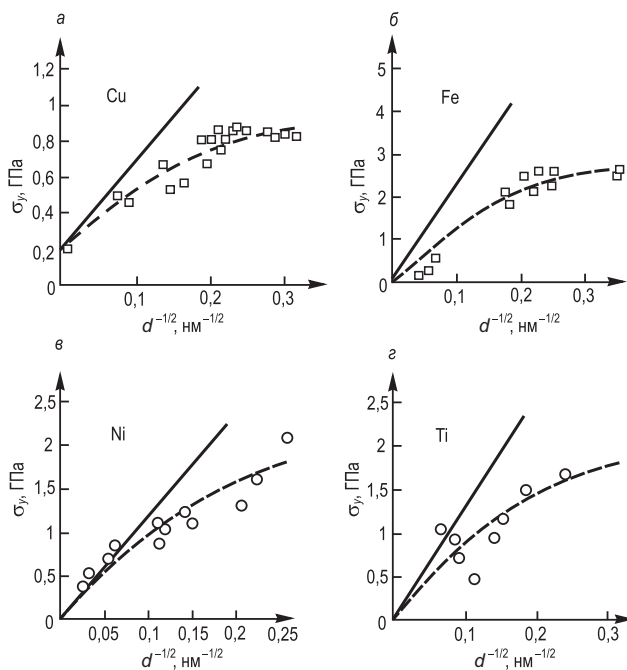


Рис. 4.12. Отклонения от соотношения Холла – Петча (сплошная линия), наблюдаемые в монокристаллических образцах меди (а), железа (б), никеля (в) и титана (г)

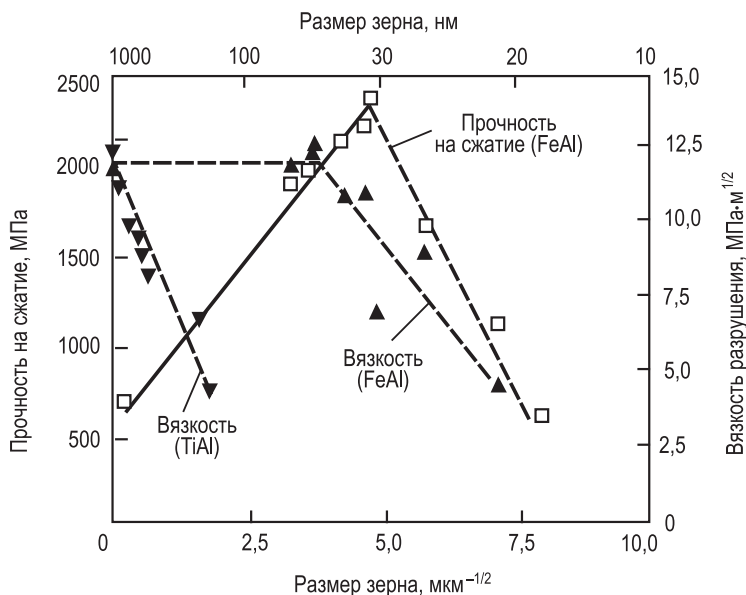


Рис. 4.13. Изменение прочности на сжатие сплавов FeAl и вязкости разрушения FeAl и TiAl в зависимости от величины зерна (образцы изготовлены горячим изостатическим прессованием размолотых порошков)

4.4. Нанокристаллические материалы

Центральное место в любой классификации неорганических НМ занимают *нанокристаллические материалы* (НКрМ). Впервые они были получены в начале 80-х гг. XX в. Однако массовые исследования НКрМ начались в 1990-х гг.

Главной особенностью НКрМ является большая удельная поверхность межзеренных границ и соответственно доля атомов, находящихся в границах зерен. Электронная микроскопия высокого разрешения, структурный анализ, компьютерное моделирование и другие данные свидетельствуют о том, что межзеренные границы в НКрМ очень разупорядочены, имеют большую толщину δ и свободный объем, т.е. атомы, находящиеся в них, не образуют кристаллических структур и фактически представляют отдельную фазу.

В предположении равноосной зеренной структуры объемная доля этой фазы f (а значит, и доля атомов, которые в ней находятся)

может быть оценена как $f = 3\delta/d$. При типичных значениях $\delta = 1 \dots 1,5$ нм величина $f = 0,5$ соответствует структуре с зернами диаметром 6...9 нм. Стремление уменьшать размер зерна в НКрМ вызывают два обстоятельства:

- в соответствии с соотношением Холла – Петча можно ожидать сильного упрочнения материала без легирования дорогостоящими компонентами;
- сверхпластическое течение, привлекательное для технологий обработки давлением, может осуществляться с тем большей скоростью и низкой температурой, чем мельче зерно.

Упрочняющее действие наночастиц было обнаружено еще в начале XX в. в исследованиях сплавов из алюминия, меди, магния и марганца. Первоначально природа упрочнения была неизвестна, однако впоследствии различными методами показано, что выпадение из твердого раствора преципитатов – частиц второй фазы диаметром в десятки и толщиной в единицы нанометров (зоны Гинье – Престона) – и есть истинная причина такого упрочнения. Однако дисперсионно-упрочняющиеся сплавы представляют собой весьма узкий круг материалов, и наночастицы занимают в нем очень малую долю объема. В связи с этим они могут называться наноматериалами лишь с большой натяжкой.

Из-за необычно большой толщины (~ 1 нм) межзеренных прослоек с пониженной плотностью материала в них, высокими внутренними напряжениями и сильной термодинамической неравновесностью их можно считать особой фазой. Тройные стыки границ зерен тоже часто рассматривают как самостоятельные объекты, которые способны сильно (на порядки величин) ускорять диффузию, облегчать образование зародышей новой фазы, дислокаций и др. Отжиг таких структур приводит к росту зерен (рекристаллизации), снижению внутренних напряжений и уменьшению толщины границ. В результате при повышенных температурах НКрМ склонны превращаться в субмикроструктурные.

Рассмотрим несколько наиболее распространенных методов получения НКрМ.

Компактирование нанопорошков прессованием под действием статического, динамического или взрывного давления получило большое распространение ввиду своей универсаль-

ности и простоты осуществления. Применяют как одноосное, так и всестороннее сжатие при комнатной или повышенной температуре, прокатку в оболочке и без нее, экструзию и другие методы (рис. 4.14). Безусловным достоинством этих методов является универсальность – возможность получать самые разнообразные одно-, двух- и многофазные материалы. Основной недостаток (с точки зрения механических свойств) – высокая остаточная пористость. Она понижает все механические свойства: модуль Юнга, предел текучести, вязкость разрушения и др. В связи с этим ее стараются уменьшить всеми возможными способами, не приводящими к сильному росту зерна. Повышение температуры и длительности прессования вызывает образование более плотных структур с меньшей пористостью. Однако в данном случае может происходить рекристаллизация и увеличение размеров исходных зерен в несколько раз. Таким образом, необходим компромисс между достигаемой плотностью и укрупнением зерен. Дополнительным спеканием при высокой температуре можно довести плотность до 98...99 % от теоретической для данного материала, но обычно – ценой существенного увеличения размеров зерна (типично от десятков нанометров в порошке до сотен нанометров в готовом изделии).

Импульсные (в частности, магнитно-импульсные, электро-токовые) методы прессования позволяют существенно подавить рост зерна в процессе компактирования за счет резкого сокращения времени процедуры и выделения дополнительного тепла, обусловленного быстрым проскальзыванием наночастиц относительно друг друга, и джоулевого тепловыделения в приконтактных областях.

Практически полностью исключить пористость в процессе приготовления НКрМ с размером зерен в несколько десятков и сотен нанометров позволяют методы, использующие *интенсивную пластическую деформацию* (ИПД) исходной заготовки до истинной степени деформации $\epsilon = 5...7$ (в английском варианте – Severe Plastic Deformation). Ряд авторитетных специалистов возражают против перевода английского термина *severe* прилагательным *интенсивная* и предпочитают называть

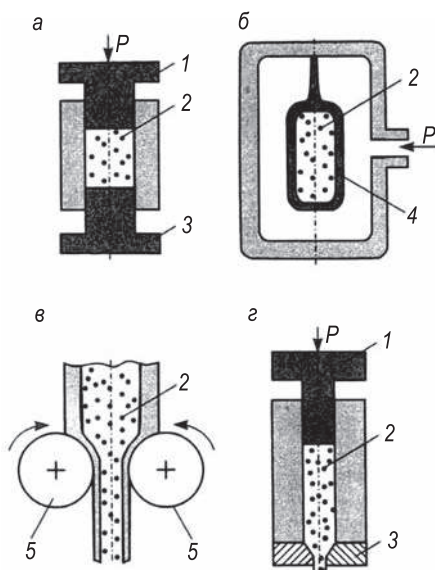


Рис. 4.14. Схемы процессов компактирования нанопорошков:

а – одноосное сжатие; *б* – всестороннее сжатие; *в* – прокатка; *г* – экструзия; 1 – пуансон; 2 – порошок; 3 – фильера; 4 – эластичная оболочка; 5 – вал прокатного стана

такие режимы обработки *мегапластической деформацией* (в противовес обычной макропластической деформации).

Упрочняющее действие сильной пластической деформации (особенно в холодном состоянии) известно очень давно. Этот метод применяли еще в средние века для упрочнения холодного оружия, орудий труда, деталей машин, не понимая механизма, просто интуитивно.

В настоящее время для формирования однородной нанокристаллической структуры применяют несколько специальных методов деформирования (рис. 4.15): кручение под квазигидростатическим давлением или одноосным сжатием, экструзия через различной формы фильеры, равноканальное угловое прессование (РКУП), всесторонняяковка.

Предпоследний метод наиболее привлекателен, хотя из названия менее очевиден, чем остальные. Он заключается в продавливании заготовки через канал неизменного поперечного сечения, испытывающий резкий поворот на угол, близкий к 90° . В резуль-

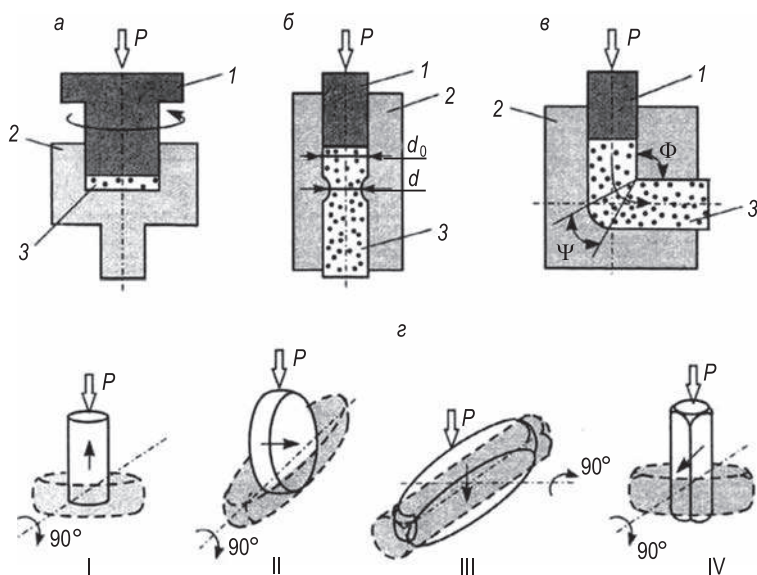


Рис. 4.15. Схемы интенсивной пластической деформации:

a – кручение под давлением; *б* – экструзия через фильеру; *в* – равноканальное угловое прессование; *г* – всесторонняя ковка (римскими цифрами обозначены стадии процесса; сплошной линией показано исходное состояние заготовки, штриховыми – после операции); 1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – обрабатываемый материал

тате в области изгиба канала происходит интенсивная деформация материала сдвигом и после нескольких проходов (обычно до 7–10) чистые металлы приобретают нанокристаллическую структуру с размером зерен 200...300 нм, а сплавы – с размером менее 100 нм. В последние годы предложено еще несколько новых перспективных методов ИПД (рис. 4.16).

Рассмотрим подробнее результаты наноструктурирования методом РКУП. Благодаря оптимальному сочетанию ИПД и термообработки в титане технической чистоты достигнут предел текучести 1,1 ГПа, а предел прочности составил 1,25 ГПа при вполне приемлемой деформации до разрушения 14 % (рис. 4.17). Одновременно с этим наблюдалось почти двукратное увеличение предела выносливости (с 230 МПа до 450 МПа).

Описанные выше особенности структуры НКрМ, полученных ИПД, позволяют упрочнять материал в несколько раз, сохраняя на достаточном уровне вязкость разрушения и уста-

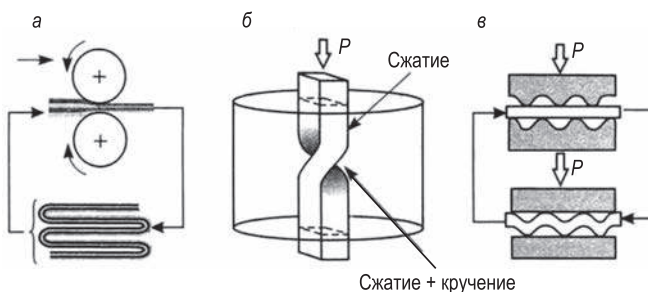


Рис. 4.16. Схемы интенсивной пластической деформации, предложенные в последнее время:

а – многократная прокатка, аккумулирующая деформацию; *б* – экструзия через фильеру с винтовым сечением; *в* – многократное гофрирование – распрямление

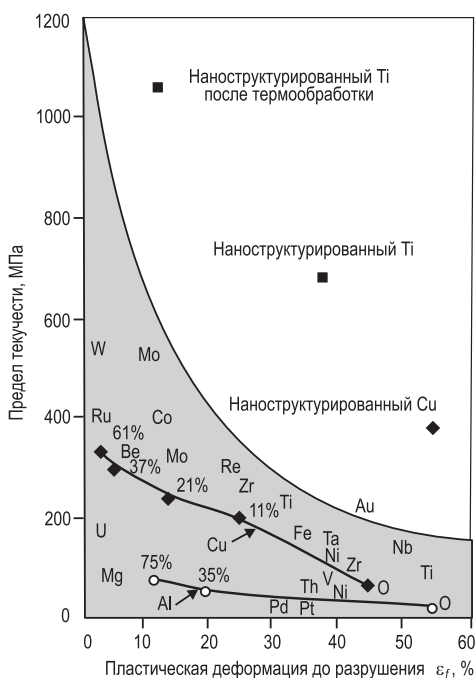


Рис. 4.17. Показатели прочности наноструктурированных Ti и Cu в сравнении с другими металлами в обычном поликристаллическом состоянии. Цифры перед процентом (%) над точками означают степень предварительной деформации Al и Cu, реализованной традиционными методами. Затемненная область соответствует материалам, прошедшим традиционную обработку

лостную прочность. В связи с этим НКрМ имеют большой потенциал применения в тех сегментах промышленности, где к материалам предъявляются жесткие требования по удельной прочности (отношению механических характеристик к плотности материала), – в аэрокосмической и оборонной промышленности, автотранспорте, трансплантологии, спорте и др.

К сожалению, высокотехнологичные методы ИПД (в частности, РКУП), как правило, не могут обеспечить получение нанокристаллической структуры с размером зерна существенно меньше 100 нм. Данное обстоятельство не позволяет использовать все потенциальные возможности, кроющиеся в переводе материала в нанокристаллическое состояние; поэтому ниже будут рассмотрены и другие методы получения НМ.

Некоторые объемные наноструктуры создают путем выращивания нанокристаллических слоев и пленок на поверхности подложки. Варьирование температуры подложки и режимов роста позволяет получать различные структуры с характерными размерами от долей нанометров до сотен микрометров.

4.5. Наноконпозиционные материалы

К композитам отнесем такие материалы, которые содержат две или более различные фазы, *приготавливаются раздельно и соединяются друг с другом* в процессе роста, пропитки, смешивания, компактирования мелкодисперсных фракций и других подобных операций. Провести четкую границу между наноконпозиатами и многофазными объемными наноструктурированными материалами, обсуждавшимися ранее, довольно затруднительно. И те, и другие получают схожими методами. Большую роль и в тех, и в других играют структура межфазных границ, сила сцепления между отдельными морфологическими единицами, степень термодинамической устойчивости и др. Природа широко использует конпозиционные материалы (стволы деревьев, кости животных и т.д.). Человек также давно освоил производство конпозиатов (са-мана, железобетона, стекло- и углепластиков).

Матрица, в которой размещается наполнитель, может быть жидкой или твердой. Наноструктурированные жидкости (коллоиды, гели, взвеси, полимерные конпозиции) используют в качестве смазочно-охлаждающих сред, герметиков, сред с управляемыми внешними полями физическими свойствами (например, вязкость

под действием магнитного поля в гидромуфтах, коэффициенты преломления света или поворота плоскости его поляризации под действием электрических и магнитных полей в жидкокристаллических индикаторах и дисплеях). Интересно отметить, что наиболее распространенная на Земле и поэтому чрезвычайно важная жидкость – вода – может в разных температурных интервалах образовывать различные ассоциаты нанометровых размеров из нескольких молекул, что отражается на ее свойствах, функционировании биообъектов и живых организмов.

Однако традиционно материаловедение занимается преимущественно твердыми средами. Сконцентрируемся на нанокompозитах с твердой основой. В соответствии с природой основы различают *металлические, керамические, полимерные и биокompозиты*. Как и в любых других простых классификациях, некоторые объекты, занимающие промежуточное положение, могут быть отнесены как к одному, так и к другому классу. Например, металлические композиты могут быть получены по «керамической» технологии, т.е. путем прессования порошкового сырья и последующего спекания. Однако в соответствии с установившейся традицией будем все-таки понимать под керамикой неметаллические материалы на основе оксидов, силикатов, глин и других минеральных компонентов. Обычная классификация нанокompозитов по морфологическим признакам приведена на рис. 4.18.

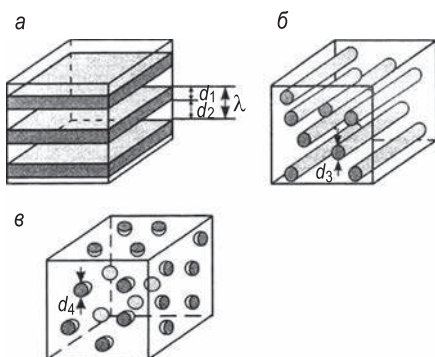


Рис. 4.18. Три основных типа композитных материалов, содержащих наноразмерные компоненты:

а – нанослоистые; *б* – нановолокнистые; *в* – со сферическими включениями; λ – периодичность чередования слоев; d_n – характерные размеры отдельных морфологических единиц

Для того чтобы отнести композит к наноматериалам, необходимо, чтобы хотя бы одна фаза, как минимум, в одном измерении имела нанометровые размеры (обычно не более 100 нм). Наноразмерная фаза может располагаться внутри более крупных зерен матрицы, по границам зерен либо и внутри, и по границам. В предельном случае все компоненты композита могут иметь нанометровые размеры.

При конструировании и эксплуатации любого композита необходимо принимать во внимание, что наряду с *размерами* и *характеристиками частиц* каждой фазы не меньшую роль в формировании всего комплекса свойств играют *силы сцеплений между ними*. В связи с этим в технологии должно быть уделено равное внимание как приготовлению отдельных компонентов, так и их смешиванию и консолидации.

Некоторые авторы относят к композитам дисперсно-упрочненные сплавы. Упрочнение в них достигается путем искусственного старения материала, предварительно гомогенизированного закалкой из области твердого раствора. В результате распада пересыщенного раствора выделяются дисперсные частицы, блокирующие процессы образования и перемещения дислокаций. Классические примеры подобных материалов – дуралюмины и жаропрочные хромоникелевые сплавы с добавками молибдена, вольфрама и бора.

Подходы к синтезу металлических и керамических композитов весьма похожи, поэтому технологии их производства рассмотрим в одном параграфе. Во многом они подобны или даже совпадают с методами производства объемных наноструктурированных материалов, не относящихся к классу композитов и обсуждавшихся выше (в частности, тонкий помол и механическое сплавление, распыление из расплава и др.).

Помол и механическое сплавление хорошо подходят для тонкого измельчения, перемешивания, а зачастую и проведения механохимического синтеза. Эти процессы подготавливают исходное сырье перед спеканием его в композит. Достаточно высокая производительность и универсальность метода делают его удобным для производства материалов в промышленных количествах. Однако однородность и качество продукта не всегда бывают удовлетворительными. Таким методом можно добиваться упрочнения металлов и сплавов, вводя в состав наночастицы оксидов, нитридов, карбидов и т.п. Аналогично нановключениями вязких металлов пытаются преодолеть ос-

новной недостаток керамики – высокую хрупкость (низкое значение вязкости разрушения).

Высокопроизводительными методами золь-гель-технологии также можно получать нанокомпозиты различного состава с высокой однородностью и малым разбросом размеров частиц. Нанокомпоненты могут быть введены в распыляемый гель как до высушивания, так и после него. В основном таким способом приготавливают композиты на основе SiO_2 -геля, но в принципе могут быть использованы и другие оксиды (например, Al_2O_3). Содержание кремния, углерода или переходных металлов в геле может варьироваться в широких пределах, что обеспечивает различный конечный состав продукта и его дисперсность.

Большое распространение получили методы пропитки наполнителя жидкими или вязкоэластичными компонентами с последующей экструзией смеси через фильеры необходимого сечения. Такой способ позволяет упорядочить и сориентировать компоненты с высоким аспектным отношением (длины к поперечному размеру) вдоль одного направления (армированные нанокомпозиты). Во многих случаях это позволяет добиться необходимой анизотропии свойств и высокой прочности материала в направлении действия наибольших механических напряжений в конструкции. Волокнистые композиты с армирующими элементами из нитевидных кристаллов (вискеров), углеродных, борных, стеклянных, кремнеземных и карбидокремниевых волокон получили значительное распространение в аэрокосмической отрасли, в транспортном машиностроении и других областях задолго до пришествия эры нанотехнологий. Они применялись в качестве конструкционных, теплоизолирующих, экранирующих от разных воздействий, а также фрикционных материалов. Теперь на смену им пришли еще более прочные нанокомпозиты, армированные нановолокнами и НТ.

Важнейшая задача при создании конструкционных композитов – обеспечение передачи нагрузки с матрицы на упрочняющие элементы. Для улучшения сцепления углеродных волокон с матрицей в композите часто применяют их покрытие дополнительной оболочкой кремния, толщиной в несколько атомных слоев. Обеспечение хорошей связи армирующих элементов с матрицей еще более актуально для упрочнения композита НТ. Для того чтобы передать высокие напряжения в НТ (или нановолокне) на матрицу или, наоборот, с матрицы на волокно, структура должна иметь длину, превышающую неко-

торую критическую величину l_c . Последняя может быть оценена из выражения $l_c \approx R\sigma_b\tau_c$, где R – радиус; σ_b – предел прочности на разрыв армирующего элемента; τ_c – предельно допустимое напряжение сдвига на границе. Например, если принять для одностенной нанотрубки $\sigma_b = 100$ ГПа, а для полимерной матрицы $\tau_c = 50$ МПа, то $l/2R \approx 10^4$. В этом случае для использования всего прочностного ресурса трубки диаметром 1 нм ее длина не должна быть меньше, чем приблизительно 10 мкм, что вполне реально обеспечить.

Наноккомпозиты и нанокерамика на основе оксидов, карбидов, боридов и других неорганических соединений привлекают большое внимание материаловедов по причине почти безграничных возможностей в комбинации и соединении самых различных компонентов для поиска материалов с уникальными характеристиками. За последние пять лет созданы десятки композиций на основе ZrO_2 , TiO_2 , $BaTiO_3$, SiC , Mn_3O_4 , CeO_2 , MgO , $PbTiO_3$, иттрий-алюминиевых гранатов, перовскита, $BaSnO_3$, гидроксиапатита, TiB_2 , TiC и др. В качестве основы наноккомпозитов наиболее часто используют первые четыре с дисперсностью от 5 до 100 нм. Для этого применяют самые различные технологии: спекание, химическое и физическое осаждение, горячее прессование, механическое сплавление, золь-гель-технологии и др.

Одной из привлекательных особенностей нанокристаллической керамики является возможность ее получения в режиме сверхпластичности при значительно более высоких скоростях деформации, чем в случае нанокристаллических металлов. В частности, уменьшение размера зерна с 300 нм до 80 нм в керамике на основе диоксида циркония ZrO_2 позволяет увеличить скорость сверхпластической деформации на полтора порядка. В циркониевых керамиках, легированных иттрием, добиваются высоких значений вязкости разрушения K_{Ic} (до $17 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) при размерах зерна около 100 нм.

Для аэрокосмических и других отраслей, нуждающихся в легких высокопрочных материалах, большую перспективу имеют полимерные наноккомпозиты. Оценки показывают, что оптимально устроенные композиты на основе НТ могут обеспечить фантастические показатели: прочность порядка 50...100 ГПа, жесткость около 1000 ГПа и деформацию при разрушении не менее 20 %. Помимо рекордной удельной прочности (например, предельных разрушающих нагрузок,

отнесенных к весу) они могут иметь ряд других полезных особенностей:

- высокую степень самоупорядочения частиц наполнителя при его низкой объемной доле Φ ($\Phi \leq 10^{-3}$);
- большую плотность частиц ($n = 10^6 \dots 10^8 \text{ мкм}^{-3}$);
- низкий перколяционный предел (при $\Phi \approx 10^{-3}$);
- большую удельную площадь границ ($10^3 \dots 10^4 \text{ м}^2/\text{см}^3$);
- малые расстояния между частицами наполнителя ($10 \dots 50 \text{ нм}$ при $\Phi = 10^{-2} \dots 10^{-1}$);
- сравнимые размеры самих частиц наполнителя, расстояний между ними и релаксационных радиусов в полимерной цепи.

Все это вместе взятое позволяет создавать уникальные конструкционные и функциональные наноккомпозиты, не имеющие аналогов среди других классов материалов.

4.6. Функциональные материалы

Конструкционные материалы были традиционным и центральным объектом забот материаловедов на протяжении многих веков. Однако быстрое развитие электроники, вычислительной и телекоммуникационной техники, космонавтики, медицины и других отраслей выдвинуло в разряд актуальных проблем создание новых материалов с определенными, наперед заданными магнитными, электрическими, оптическими, теплофизическими, пьезоэлектрическими, сверхпроводящими и другими свойствами или комплексами свойств. В дополнение к перечисленным выше материалам можно упомянуть проводящие и магнитоупорядочивающиеся полимеры для электроники, биосовместимые материалы для хирургии и имплантации, сплавы с памятью формы, теплозащитные и экранирующие от электромагнитного и ионизирующего излучения материалы, ионные проводники, адсорбенты, катализаторы, ядерные и расщепляющиеся материалы и многие другие. Такие материалы принято называть *функциональными*. В них механические характеристики не являются определяющими, хотя они и остаются существенными как на стадии производства, так и на стадии эксплуатации готовых изделий.





В последние годы в материаловедении формируется новая концепция — конструирование так называемых *интеллектуальных* или *умных материалов* (intelligence или smart materials), ко-

которые могут адаптироваться к изменяющимся внешним условиям и менять свои свойства в заданном направлении сами, без участия человека или управляющих воздействий.

Рассмотрим лишь несколько характерных примеров из этой области, дающих представление о принципиальных подходах к дизайну функциональных материалов и их возможностях.

Чисто формально нанопористые материалы можно рассматривать как нанокомпозиционные, в которых поры играют роль второй фазы, случайно или закономерно распределенной в матрице (табл. 4.2). Однако есть несколько физических причин для того, чтобы выделить их в отдельный класс материалов.

Таблица 4.2. Основные типы нанопористых материалов

Нанопористые материалы	Упорядоченные	Неупорядоченные
С несквозными порами		
Со сквозными порами		

Наличие большого числа мелких пор или каналов (их поперечный размер может колебаться от 0,3... 0,4 нм до единиц микронетров) придает нанопористым материалам ряд особых физических свойств, благодаря которым эти материалы находят широкое применение в катализе, химических технологиях, очистке и фильтрации жидких и газообразных сред, в биотехнологиях, наноэлектронике и других областях. «Поверхностное» объяснение такой специфики состоит в том, что свободная и доступная для взаимодействия с газами и жидкостями поверхность может превышать таковую в сплошных твердых телах на порядки величин и достигать приблизительно 1000 м²/г. Это благоприятно сказывается на протекании гетерофазных химических и каталитических реакций, способствует росту сорбционной емкости и т.п. Однако простое увеличение удельной поверхности далеко не исчерпывает причин повышения подобной активности нанопористых материалов.

Большое относительное число атомов, находящихся на поверхности и в приповерхностных слоях с высокой кривизной, может радикально изменить свойства самого материала, как и свойства атомов и молекул, адсорбированных порами из окружающей среды.

Другая важная характеристика пористых тел – проницаемость для газовых и жидких сред. При нанометровых поперечных размерах пор она может стать различной для молекул разных форм и размеров, и нанопористые материалы могут использоваться в селективных молекулярных ситах и фильтрах (рис. 4.19). Они применяются в противогазах, системах автономного жизнеобеспечения на подводных лодках и обитаемых космических станциях, могут использоваться в фильтрах для тонкой очистки воздуха и воды от загрязнений (в том числе от химических и бактериологических отравляющих веществ). Для их эффективной работы важно превзойти *перколяционный предел*, за которым не связанные между собой поры и каналы начинают образовывать сквозные проходы для пропускания текучей среды. В подобных приложениях особую ценность приобретают материалы со сквозными каналами правильной геометрической формы и одинаковыми размерами, поскольку чем меньше разброс последних, тем лучше селективные свойства фильтра. Важными дополнительными характеристиками нанопористых материалов (как, впрочем, и других НМ) являются температурная и химическая стабильность, механическая прочность, стоимость, технологичность.

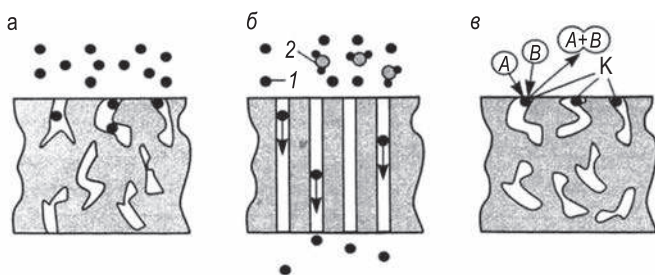


Рис. 4.19. Три основных вида взаимодействия нанопористых материалов с окружающей средой:

а – адсорбция; б – фильтрация, разделение смесей; в – катализ; 1 – маленькие молекулы; 2 – большие молекулы; К – наночастицы катализатора; А, В – исходные реагенты; А + В – синтезируемый продукт

Что касается основного материала или технологии, которые используются в производстве нанопористых материалов, то их можно разделить на керамические, металлические, полупроводниковые, полимерные и биологические.

В химической, металлургической, биотехнологической промышленности одним из наиболее популярных типов используемых нанопористых материалов являются *цеолиты* – алюмосиликаты, которые получают из особых глин. После специальной термообработки в них формируются поры с размерами примерно от 0,1 до 10 нм, создающие трехмерную структуру со сквозными каналами. Размер пор зависит от числа атомов кислорода в циклических структурах, образующих цеолиты, что позволяет легко «настраивать» материал на поглощение определенных молекул или разделение их смесей в мембранных фильтрах. В начале 1990-х гг. фирма *Mobile Oil* сообщила о завершившейся разработке нового класса алюмосиликатов (МСМ-41 и др.), содержащих упорядоченные цилиндрические поры диаметром от 2 до 10 нм с малой дисперсией размеров и, следовательно, обладающих высокой селективностью.

Разработаны высокомолекулярные аналоги цеолитов – замещенные полиацетиленовые, фталоцианиновые и порфириновые сетчатые полимеры с удельной поверхностью более 1000 м²/г. Они уже используются в качестве эффективных сорбентов фенолов из сточных вод, селективных мембран для разделения компонентов в растворах, субстратов для катализаторов и др.

Наряду с цеолитами весьма интенсивно исследуются мезопористые кварциты, пористый кремний и родственные структуры, имеющие многочисленные применения. Особый класс составляют нанопористые мембраны искусственного и естественного (биологического) происхождения.

Другим традиционным пористым материалом является *активированный уголь*. Огромную перспективу разнообразных приложений в промышленности, на транспорте, в медицине, энергетике, защите окружающей среды и так далее имеют углеродные нанопористые материалы на основе фуллеритов и НТ. В частности, их высокая сорбционная способность по отношению к водороду позволяет надеяться на создание высокоэффективных топливных элементов для экологически чистой и не зависящей от нефти водородной энергетики. Интен-

сивно обсуждаются возможности создания и селективных мембран из НТ.

Еще одной интересной и перспективной областью приложения нанопористых сред является создание на их основе *новых магнитных материалов* с уникальными свойствами путем заполнения пор магнитными наночастицами. Интерес к магнитным наноструктурам вызывает желание создать высокоплотные, терабитные носители информации (в перспективе с плотностью около 1 Тб/см^2 (Терабит на квадратный сантиметр), что примерно на 2–3 порядка превышает таковую в существующих сейчас коммерческих системах записи и хранения информации). Матрицей для размещения нанокристалликов, несущих 1 бит информации каждый, могут служить цеолиты, пористый кремний, нанопористые полимеры и др.

Большой интерес вызвало открытие в 1990 г. люминесценции *пористого кремния* в области видимого диапазона света, которая отсутствует у обычного монокристаллического кремния (в нем, как известно, наблюдается лишь слабая флюоресценция в инфракрасной области спектра с энергией квантов около 1,0...1,2 эВ, близкой к ширине запрещенной зоны). Помимо фотолюминесценции пористый кремний демонстрирует также катодолюминесценцию и электролюминесценцию (т.е. испускание видимого света под действием приложенного напряжения или падающих на его поверхность электронов). Возможность использования пористого кремния для создания оптоэлектронных пар, дисплеев, индикаторов, фотопреобразователей и подобного весьма привлекательна, поскольку при этом предполагается взять за основу хорошо освоенную промышленностью планарную «кремниевую» технологию.

Самостоятельным направлением можно считать развитие методов интеркаляции (внедрения) чужеродных атомов, молекул, наночастиц в пористые и слоистые структуры. В качестве сред-хозяев используются *различные неорганические оксиды* (чаще всего *силикаты*) и *халькогениды металлов*. Нанообъекты могут внедряться или адсорбироваться в готовом виде извне (хотя свойства их и не остаются прежними, а сильно модифицируются под влиянием окружения), а могут и выращиваться в каналах, порах, межслоевых полостях. Наконец, такие структуры могут быть получены методами самосборки. Интеркалированные и хорошо упорядоченные компоненты таких нанокompозитов (*наносэндвичей*) представляют боль-

шой интерес для многих отраслей производства: наноэлектроники, оптоэлектроники, медицины и др.

В 1986 г. Й.Г. Беднорцем и К.А. Мюллером открыто явление высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в сложных купратах. Первоначально оно было обнаружено в соединениях типа $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, а затем и в других купратах: $\text{La}_x\text{Cu}_x\text{S}_x\text{O}_x$, $\text{Y}_x\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Tl}_x\text{Ba}_x\text{Ca}_x\text{Cu}_x\text{O}_x$ и др. (δ означает небольшое отклонение от стехиометрического состава). После этого началось интенсивное исследование природы их уникальных свойств и методов химического синтеза. В результате за несколько лет удалось поднять критическую температуру T_c перехода в сверхпроводящее состояние до $T_c > 100 \text{ K}$ (а при высоких давлениях – и до $T_c > 160 \text{ K}$). В частности, были синтезированы ртутьсодержащие купраты вида $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ с рекордными значениями $T_c = 138 \text{ K}$. Нельзя сказать, что за двадцатилетнюю историю изучения ВТСП удалось решить все проблемы с их стабильностью во времени, технологичностью, наконец, с самой физикой данного явления, однако перспективы его использования во многих отраслях – микроэлектронике, вычислительной технике, медицине, энергетике – остаются очень обнадеживающими. Наиболее приоритетной задачей является раскрытие механизмов ВТСП и создание на этой основе материалов со сверхпроводящими свойствами при температурах, близких к комнатным.

В области материаловедения необходимо решить проблемы гарантированного получения и длительного сохранения заданных свойств вышеуказанных керамических материалов, улучшения их физико-механических характеристик и технологичности при обработке и применении в готовых изделиях. После решения таких задач ожидается широкое практическое использование ВТСП в мощных энергетических установках (машинных и магнитогидродинамических генераторах электроэнергии, трансформаторах, линиях электропередачи), в транспортных средствах на магнитных подушках, в магнитных системах термоядерных реакторов и ускорителей элементарных частиц, медицинских томографах, суперкомпьютерах и т.д.

Обычно под магнитными подразумевают вещества, испытывающие самопроизвольное упорядочение атомных магнитных моментов того или иного вида при определенных условиях. Наиболее известный класс таких магнитоупорядоченных веществ называется *ферромагнетиками*. Магнитное упорядочение происходит в пределах некоторой области, называемой *доменом*, что и определяет специфические свойства таких ма-

териалов. Ясно, что с уменьшением размеров частиц R^* или элементов структуры до характерных размеров доменов R_d магнитные характеристики вещества изменятся. Особенно сильные изменения возникают при $R^* \leq R_d$.

Изолированные или объединенные в кластеры однодоменные образования представляют большой интерес как для фундаментальной науки, так и для прикладной, в частности как среды для высокоплотной записи и хранения информации. Дальнейшее уменьшение размеров частички приводит к потере ферромагнитных свойств (обычно при $R^* \leq 10... 30$ нм в условиях комнатной температуры) и переходу ее сначала в суперпарамагнитное, а затем просто в парамагнитное состояние.

В качестве характерного примера приведем данные о влиянии размеров зерна на свойства современных магнитомягких материалов (рис. 4.20), из которых следует, что переход к наноструктурному состоянию резко уменьшает напряженность поля, необходимую для перемагничивания. Это сулит большие перспективы и экономию как в мощной энергетической электротехнике (трансформаторы, электродвигатели, генераторы), так и в информационных технологиях (магнитные головки для записи и считывания информации на магнитных

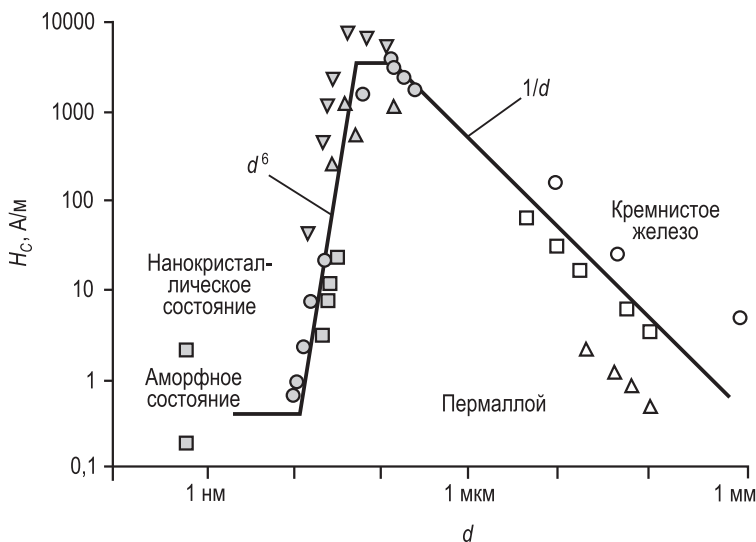


Рис. 4. 20. Влияние структуры и размеров зерна d на коэрцитивную силу H_c

носителях и т.п.). Наноструктурированные магнитомягкие материалы применяются для создания сильных постоянных магнитов, магнитных сред для записи и хранения данных, микро- и наноэлектромеханических систем.

В принципе, любые материалы меняют свое удельное электрическое сопротивление ρ под действием магнитного поля B на ту или иную величину $\delta\rho$. Так, в металлах под действием силы Лоренца траектории движения носителей заряда – свободных электронов – искривляются, в результате чего ρ растет (исключение составляют ферромагнетики, в которых оно падает с ростом поля). Эти изменения невелики: у типичных металлов $\delta\rho/\rho \approx 10^{-4}$ при $B = 1$ Тл.

В начале 90-х гг. XX в. в соединениях типа $\text{La}_{1-x}(\text{Ca,Ba})_x\text{MnO}_3$ со структурой перовскита (титаната кальция CaTiO_3) был открыт *эффект гигантского магнетосопротивления*, т.е. многократного изменения удельного сопротивления под действием умеренных магнитных полей. Наиболее сильно он проявляется в эпитаксиальных пленках и многослойных структурах. Физические причины эффекта состоят в следующем. В отсутствие магнитного поля спины носителей в соседних слоях этих многослойных структур ориентированы антипараллельно, как у антиферромагнетиков. При наложении магнитного поля все они ориентируются по полю, и рассеяние носителей на границах резко уменьшается. В некоторых манганитах (многокомпонентных соединениях на основе оксида марганца) эффект достигает восьми порядков величины, в связи с чем его стали называть *колоссальным*.

Потенциальные возможности таких материалов связывают с созданием магнитных сред для сверхплотных носителей информации, высокочувствительных датчиков магнитного поля, температуры, перемещений, инфракрасного излучения. Однако для широкого практического применения необходимо значительно снизить необходимые магнитные поля и повысить рабочую температуру, при которых этот эффект будет иметь еще достаточную величину.

Широко известны сплавы с памятью формы, т.е. способные восстанавливать исходную форму после пластической деформации в результате разгрузки или нагрева. Основным микроскопическим механизмом восстановления формы являются мартенситное превращение, при котором изменение взаимного расположения составляющих кристалл атомов происходит путем их упорядоченного перемещения, причем относительные смеще-

ния соседних атомов малы по сравнению с межуатомным расстоянием. Найдено довольно много двух- и многокомпонентных сплавов, обладающих этим свойством: Cu–Al–(Fe, Ni, Co, Mn), Au–Cd, Ag–Cd, Cu–Zn–Sn и др., но наиболее интересен для практических приложений сплав титана и никеля Ti–Ni. Установлено, что такой сплав, будучи наноструктурированным, обладает более высокими эксплуатационными характеристиками, чем обычный поликристаллический. Сплавы с памятью формы находят применение в конструкциях разворачивающихся антенн космических аппаратов, в термочувствительных силовых элементах, захватах, манипуляторах, разъемных и неразъемных соединениях, медицине, ортопедии и др.

Для точной механики и прецизионного приборостроения необходимы сплавы с низким коэффициентом температурного расширения. Традиционный материал для этих применений – инвары (сплавы на основе железа и никеля), которые имеют коэффициент линейного расширения $\alpha = (1...2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $T = 300 \text{ K}$ (против $\alpha = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ у обычной углеродистой стали).

Группа сотрудников Мичиганского университета (США) создала интерметаллический сплав иттербия, галлия и германия (Yb–Ga–Ge), демонстрирующий нулевой коэффициент линейного расширения в диапазоне температур от 100 до 350 K. Такое поведение объясняется перераспределением электронной плотности между разновалентными ионами иттербия при изменении температуры. При повышении температуры часть двухвалентных ионов иттербия превращается в трехвалентные, занимающие меньший объем. В результате объем элементарной ячейки при некотором соотношении галлия и германия остается неизменным.

Сверхтвердыми обычно считают материалы, которые обладают твердостью по Виккерсу $H_V \geq 40 \text{ ГПа}$. В дополнение к высокой твердости – способности противостоять вдавливанию или царапанию их другими материалами – такие материалы, как правило, обладают и другими выдающимися характеристиками – высокой прочностью на сжатие и на сдвиг, большими модулями упругости, высокой теплопроводностью и температурой плавления, химической инертностью и др. Этот набор свойств представляет большую ценность для многих приложений.

Согласно другому определению, *сверхтвердыми* называют синтетические материалы, у которых твердость сопоста-

вима с алмазом ($H_V = 115$ ГПа). Соответственно и синтез таких материалов проводят в условиях высоких давлений и повышенных температур, как при получении искусственных алмазов. Традиционно такие материалы создают на базе элементов, образующих короткие ковалентные связи (бора, углерода, азота) и обеспечивающих высокие объемные модули.

В течение многих лет одним из наиболее твердых соединений оставался нитрид бора кубической аллотропной модификации (рис. 4.21). Несмотря на большие затраченные усилия, синтезировать кубический нитрид углерода с такой же формой структуры $c\text{-C}_3\text{N}_4$, который, согласно теоретическим оценкам, должен иметь $K_0 = 496$ ГПа, превышающий модуль алмаза (446 ГПа) и очень высокую твердость, так пока и не удалось.

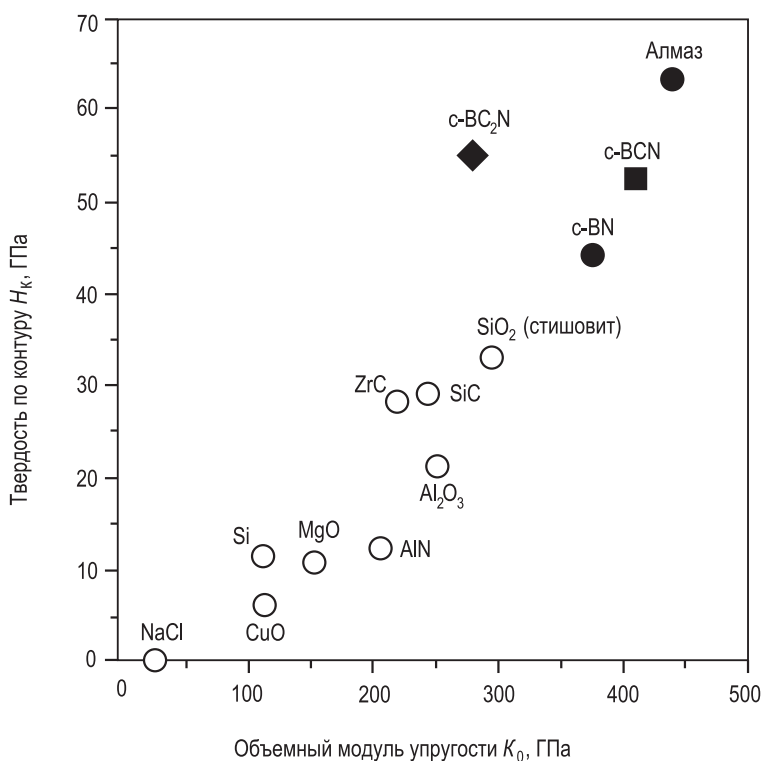


Рис. 4.21. Соотношение между твердостью и модулем упругости для ряда материалов

В последнее время появились сообщения о супертвердых покрытиях на основе модифицированных фуллеренов C_{60} и алмазоподобных углеродных пленок. Имеются даже сообщения о достижении твердости таких структур, превышающей твердость алмаза. Однако в целом идея создания синтетического объемного материала с твердостью выше, чем у алмаза, сейчас рассматривается более скептически, чем 10... 20 лет тому назад; исследователи сосредоточили внимание на улучшении свойств различных нитридов. В частности, предлагаются тройные алмазоподобные системы В – С – N. Альтернативой c-BN могут служить нитриды металлов (вольфрама, осмия, молибдена, платины). Нитриды переходных металлов могут обладать более высокими объемными модулями, чем сами металлы, благодаря большим координационным числам для направленных связей.

В основном получение сверхтвердых материалов осуществимо тремя методами: гидростатическим прессованием, импульсным прессованием и прессованием с лазерным нагревом исходного материала.

Для создания высокого статического давления (до 30 ГПа) используют ячейки, содержащие несколько пирамидальных наковален (чаще всего восемь) со слегка притупленными вершинами, которые симметрично расположены относительно образца. Температура в центре может достигать 3000 К и легче всего обеспечивается лазерным разогревом. Высокое импульсное давление и температуру создают в контейнерах, симметрично окруженных взрывчатым веществом. Максимальное давление достигает многих десятков гигапаскалей, температура – 3500 К, после чего происходит быстрое (со скоростью $\sim 10^8$ К/с) охлаждение и фиксация вновь образовавшихся фаз. Этими методами в последние годы получены алмазоподобные тройные системы В – С – N с твердостью и другими механическими характеристиками, превышающими аналогичные параметры кубического нитрида бора (см. рис. 4.21).

Азот образует очень прочные ковалентные связи, поэтому представляет интерес синтез нитридов различных металлов, например платины и палладия. Немногочисленные имеющиеся данные свидетельствуют о том, что их нитриды должны иметь объемные модули выше, чем чистые металлы. Так, для нитрида платины объемный модуль $K_0 = 372 \pm 5$ ГПа, что сопоставимо с модулем для c-BN и на 100 ГПа выше, чем у платины. Считается, что рост обусловлен образованием строго

направленных ковалентных связей между атомами платины и азота. Это подтверждается появлением у нового материала электрических свойств полупроводникового кристалла.

Описанное выше представляет собой традиционный путь увеличения макротвердости путем синтеза новых материалов с более прочными атомарными связями и улучшенной микроструктурой. Использование размерных эффектов в наномасштабе предоставляет альтернативные возможности без изменения состава материала. Так, в условиях наноконтактного взаимодействия, широко распространенного как в наномасштабных устройствах (атомно-силовых микроскопах, нанопинцетах, наносенсорах, диспергаторах и др.), так и в природе (сухое трение микрошероховатых поверхностей, абразивный и эрозионный износ) твердость и прочность могут вплотную приблизиться к теоретически предельным значениям. Это позволяет создавать в наномасштабе машины и приборы с уникальными функциональными характеристиками.

Разработана технология получения *сверхпрочного текстильного волокна*, состоящего из большого числа НТ, скрепленных между собой полимерным наполнителем. Предполагается, что оно будет использовано в производстве тканей для военного обмундирования, пуленепробиваемых жилетов, спортивного инвентаря и т.п. Разрабатываются ткани, которые одновременно будут обладать гигроскопичностью и воздухопроницаемостью, они будут поддерживать комфортную температуру тела и оказывать лечебное и бактерицидное действия. В одежду из таких тканей могут быть вмонтированы тонкопленочные датчики, регистрирующие температуру тела, пульс, частоту дыхания, кровяное давление, содержание кислорода в крови и т.п. Эта информация может записываться в память чипа или передаваться на командный пункт по радиоканалу, что позволит контролировать состояние спортсмена, бойца, ликвидатора аварии и других и своевременно принимать соответствующие меры.

Созданы льняные ткани, пропитанные наночастицами с заданными свойствами. Оболочка из наночастиц на каждом волокне делает ткань немнущейся и водоотталкивающей. Да и само льняное волокно обладает уникальными гигиеническими и медикаментозными свойствами благодаря наличию в нем специфических наноструктур, как выяснилось совсем недавно.

Под *интеллектуальными материалами* подразумевают материалы, обладающие свойствами целых устройств и способностями оценивать текущее состояние (сенсорная функция), принимать решение (обрабатывать поступающую информацию – процессорная функция) и изменять свои характеристики (эффektorная функция). Материалов, в полной мере отвечающих этим критериям, пока не существует, но ряд функций уже реализован на различных наноструктурах.

Все интеллектуальные материалы можно разделить на два класса.

Материалы, принадлежащие к первому классу, меняют свои свойства (химические, механические, электрические, магнитные) под действием внешних факторов и окружающей среды. Например, фотохромные стекла меняют цвет, прозрачность, другие характеристики под действием света. Родственные материалы меняют цвет в результате влияния тепла, механического и электрического напряжения.

Материалы второго класса преобразовывают энергию одного вида в другой и используют фотовольтаический, термоэлектрический, пьезоэлектрический, магнитострикционный, фотолюминесцентный эффекты. Они могут применяться при создании сенсоров, преобразователей, актуаторов, интегрированных электромеханических систем.

В частности, созданы стекла и полимеры, меняющие свою прозрачность, окраску и другие характеристики под действием света, тепла, механических факторов, электрических полей и т.д. Разработаны сплавы с памятью формы, изделия из которых способны значительно изменять размеры и форму в результате небольшого изменения температуры.

Одной из наиболее перспективных стратегий в разработке интеллектуальных материалов является приближение их по функциональным возможностям к тканям живых организмов. В качестве структурных элементов могут быть использованы нановолокна, НТ, фуллерены, полимерные нанокомпозиции, многослойные покрытия из нанослоев и т.п.

4.7. Физико-механические свойства наноматериалов

Первые наблюдения относительно влияния размеров объекта на его конструкционную прочность относятся к началу

XVI в. и принадлежат Леонардо да Винчи. Он обнаружил, что при равном сечении та веревка прочнее, которая короче. Через полтора века Э. Мариотт уточнил: короткие и длинные канаты равного сечения способны выдержать одинаковый максимальный груз, но последние рвутся чаще. Другими словами, он установил рост *вероятности* разрушения по мере увеличения размеров изделия.

В конце 30-х гг. XX в. вероятностный подход к описанию прочности материалов был обобщен шведским инженером В. Вейбуллом в соответствующей статистической теории, учитывающей рост вероятности появления «слабого звена» с увеличением объема образца V . В теории Вейбулла размерные эффекты в прочности учитываются косвенно из-за вхождения в основные соотношения величины V и нет указаний на физические причины наблюдаемых размерных эффектов (РЭ). Также отсутствует описание взаимосвязи размерных параметров теории с линейными размерами элементов структуры, которые реально и определяют пластичность и прочность материала. Обычно статистические теории прочности и пластичности, подобные вейбулловской, используют для учета небольшого падения прочности с ростом размеров образца в области макромасштабов. В микро- и наномасштабах они также применимы, но их вклад маскируется гораздо более сильными теориями.

Первую теорию прочности, учитывающую наличие дефектов структуры, в частности микротрещин, и роль концентрации напряжений на них, разработал А. Гриффитс в начале XX в. В ней критическое напряжение разрушения σ_c обратно пропорционально полудлине l наибольшей трещины, расположенной перпендикулярно к растягивающим напряжениям.

В масштабах от 1 до 100 мкм существенный вклад в РЭ вносят и другие структурные характеристики материала. В качестве масштабирующего фактора в данном случае могут выступать (наряду с внешними размерами образца) характерные размеры внутренней структуры (средний размер зерна в поликристаллах или частиц отдельных фаз в керамических и композиционных материалах, ячеек в дислокационной структуре; толщина пленки или период сверхрешетки мультислойного покрытия на поверхности подложки и др.). Для описания РЭ в этой области широкое распространение получило соотношение Холла – Петча: $\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-n}$, где σ_0 , k и n – константы для данного материала; d – характерный размер зерна. В про-

стейших теориях $n = 0,5$, что качественно (а зачастую и количественно) согласуется с экспериментом. Это соотношение обычно хорошо аппроксимирует экспериментальные данные в диапазоне $100 \text{ нм} \leq d \leq 100 \text{ мкм}$ и может быть обосновано простыми соображениями, вытекающими из дислокационной теории пластичности материалов. Однако в области $10 \text{ нм} \leq d \leq 100 \text{ нм}$, как правило, наблюдаются сильные отклонения от закона Холла – Петча, а при $d \leq 10 \text{ нм}$ ход зависимости $\sigma_y(d)$ может поменяться радикально еще раз.

Естественными ограничителями роста σ_y , σ_b , H и других прочностных характеристик являются теоретические пределы прочности на разрыв σ_{th} и на сдвиг τ_{th} , которые многократно оценивались для идеальной кристаллической решетки как в классическом, так и в квантовом приближении. В различных моделях величины σ_{th} и τ_{th} составляют от 0,06 до 0,15 от модуля Юнга E или модуля сдвига G данного материала соответственно. Эксперимент подтверждает прямую взаимосвязь прочности и модуля упругости для широкого круга материалов. В то же время из этих данных следует, что прочность реальных материалов далека от теоретической (за исключением бездефектных ОСНТ и в меньшей степени – высокодисперсной керамики и аморфных сплавов).

Обсуждая пластические характеристики НМ, следует иметь в виду, что пластическая деформация – кинетический процесс. Подобно другим явлениям переноса, в нем должны быть задействованы элементарные носители, направленно перемещающиеся по материалу под действием движущей силы. В качестве последней при деформировании выступают механические напряжения, а носителями могут быть точечные дефекты, дислокации, их ансамбли, двойники и другие структурные дефекты.

Общая и до конца нерешенная проблема теории пластической деформации заключается в том, что в реальных условиях несколько элементарных механизмов течения, обусловленных зарождением и движением различных носителей деформации, могут реализовываться одновременно (параллельно, последовательно или параллельно-последовательно). Эти механизмы конкурируют, активируя или блокируя друг друга, так что суммарная скорость деформации $\dot{\epsilon}_\Sigma$ определяется мгновенной суммой вкладов каждого i -го процесса $\dot{\epsilon}_i$, т.е. $\dot{\epsilon}_\Sigma = \sum \dot{\epsilon}_i$. По мере изменения условий деформирования (температуры, действующих напряжений и скорости их приложения, электро-

магнитных и радиационных полей, характерных размеров нагруженной области и др.) соотношения между $\dot{\epsilon}_i$ меняются, что лишает процесс автомодельности, т.е. возможности описывать его в рамках одного механизма. Эта особенность пластической деформации делает данный вид переноса гораздо более сложным, чем, скажем, электропроводность или теплопроводность, в которых носителями являются вполне определенные (в данных условиях) объекты (например, электроны, дырки, куперовские пары, фононы).

При сильном уменьшении размеров одни носители деформации получают преимущества, другие блокируются или вообще перестают зарождаться, в результате чего может произойти полная смена механизмов течения и их лимитирующих стадий. Это и является предметом рассмотрения в описании РЭ в прочности и пластичности твердых тел, а еще шире – в создании и освоении новых представлений о путях создания перспективных материалов с уникальными свойствами. Несмотря на то что многие детали атомных механизмов деформации неясны, ряд принципиально важных моментов уже установлен.

1. Дислокации в наноструктурных материалах не могут играть такой большой роли в механическом поведении, как в крупнозернистых, по ряду причин. Границы зерен с малым поперечным размером d блокируют работу дислокационных источников, начиная с $d \leq 10...30$ нм.

2. В несколько более крупных зернах малое возможное число дислокаций не позволяет образовывать значительных скоплений, обеспечивающих повышение напряжений вблизи головной дислокации, застопорившейся на крупном препятствии, и последующий прорыв скопления через него. Критическое равновесное расстояние между одноименными дислокациями в скоплении имеет тот же порядок, что и критический размер источников дислокаций l_c (например, источников Франка – Рида, для которых справедливо выражение $l_c \sim Gb/\tau$, где G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса дислокации; τ – сдвиговое напряжение). При максимально возможных напряжениях $\tau = 0,1G$ величина $l_c = 10b$, так что при $d = 5...10$ нм в зерне не может находиться больше одной или двух дислокаций.

3. Большое число толстых разрыхленных границ в нанокристаллических материалах облегчает диффузионные механизмы пластичности, проскальзывание и поворот зерен относительно друг друга, в результате чего они становятся конку-

рентоспособными по отношению к дислокационным модам при $d < 50\text{...}100$ нм.

4. Частичная релаксация и аннигиляция межзеренных границ под нагрузкой способствуют образованию зерен, вытянутых в направлении действующих напряжений, что может внести свой вклад в деформацию.

5. Для крупнокристаллических ГЦК-металлов типично понижение вероятности двойникования при уменьшении размеров зерна и скорости деформирования, а также увеличении энергии дефекта упаковки и температуры, что приводит к доминированию скольжения при квазистатическом испытании. Однако в области $d \leq 100$ нм снова начинает наблюдаться деформация двойникованием. Этот неожиданный эффект не находит пока исчерпывающего объяснения. Тем не менее его уже используют.

6. Границы зерен и тройные стыки играют большую, а зачастую определяющую роль в формировании свойств нанокристаллических материалов. Они могут иметь большую толщину, быть очень разупорядоченными и неравновесными. Однако представления об их высокой специфичности и больших отличиях от межзеренных границ в крупнозернистых материалах, которые возникли около 10 лет тому назад, оказались сильно преувеличенными.

Подводя итоги, отметим, что общей тенденцией при уменьшении размеров зерна в нанокристаллических материалах является смена преимущественно дислокационных механизмов пластичности на преимущественно недислокационные, особенно ярко выраженная в металлах с ГЦК-решеткой. При этом возрастает роль точечных дефектов, поворотов и проскальзывания зерен, а в некоторых случаях – и двойникования.

Важным аспектом науки о НМ является обеспечение стабильности их структуры и свойств во времени. Очевидно, что большая доля атомов, находящихся в границах зерен и тройных стыках, неравновесное распределение примесей и элементов в сплавах, существование метастабильных фаз, большие внутренние напряжения и микроискажения, избыточная концентрация точечных дефектов сильно увеличивают свободную энергию Гиббса. Нагрев, деформирование, радиационные воздействия и другие физико-химические факторы ведут к релаксации структуры, рекристаллизации, ускорению диффузии, к фазовым переходам, твердотельным квазихими-

ческим реакциям и т.д. Это может вызвать (хотя и не обязательно) частичное или полное исчезновение свойств, обусловленных наноструктурным состоянием материала. Подобные явления необходимо учитывать в конструкционных и функциональных материалах, изделиях на их основе, в катализаторах, биомедицинских субстанциях и др. Тем более это актуально при проектировании и создании новых НМ.

Перечисленные выше релаксационные явления могут происходить и в традиционных материалах, но в нанокристаллических они имеют свою специфику и влияют на свойства гораздо сильнее. Наиболее изученным проявлением временной и термической нестабильности НМ являются рекристаллизация и рост зерен, которые происходят тем быстрее, чем выше температура. В случае очень мелких зерен ($d \leq 10$ нм) заметное увеличение d может происходить за несколько суток даже при комнатной температуре. В связи с этим часто для стабилизации НКрМ их подвергают отжигу или старению.

Вместе с ростом зерен может происходить упорядочение и уменьшение толщины границ и микроискажений, что влечет за собой изменение физико-механических свойств материала. Поскольку классическое соотношение Холла – Петча обычно теряет силу в диапазоне $d = 20...50$ нм, рост зерен в этой области зачастую не сопровождается ухудшением механических свойств. Напротив, имеются многочисленные примеры, когда отжиг существенно улучшает прочностные характеристики.

Относительно немного данных существует об особенностях фазовых превращений в НКрМ. Однако ясно, что большая удельная поверхность неравновесных границ, наличие пересыщенных твердых растворов, внутренних напряжений и других подобных факторов могут сильно изменить условия существования фаз, положение линий равновесия на фазовых диаграммах и в целом стабильность и присутствие в материале тех или иных фаз. В связи с этим в процессе отжига или старения в НКрМ могут происходить аномальные (с точки зрения термодинамики крупнозернистых материалов) изменения их фазового состава. Внешние механические напряжения способствуют ускорению релаксации и росту зерен, что требует отдельного учета, но эти процессы пока мало изучены на наноуровне.

Еще меньше информации о стабильности НКрМ в условиях действия других физико-химических факторов (магнитных и радиационных полей, внешней среды и др.). Однако

большой резервуар свободной энергии Гиббса, который ассоциирован с НКрМ, дает много возможностей для проведения релаксационных процессов нетрадиционными методами по траекториям, не реализующимся в обычных технологиях создания и обработки материалов. В частности, известно, что низкоинтенсивные и малодозовые радиационные, магнитные, а также различные комбинированные воздействия могут селективно стимулировать такие твердотельные квазихимические реакции и каналы релаксации структуры, которые не активируются термической обработкой. Все это открывает принципиально новые пути получения материалов и их состояний посредством создания неравновесной нанокристаллической структуры с последующим переводом ее в более стабильное состояние немеханическими и нетепловыми воздействиями.

ГЛАВА 5. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Эра нанотехнологии как всеобщий и системный подход к решению самых трудных технических задач в огромной степени была стимулирована беспрецедентными темпами развития микроэлектроники. Она и остается одной из важнейших и крупнейших сфер приложения нанопарадигмы. В связи с этим большинство достижений в нанонауке в первую очередь оцениваются с точки зрения перспективности их использования в компьютерной технике, средствах связи, электронике промышленного и бытового назначения.

Наноэлектроника – безусловно, приоритетная область нанонауки и нанотехнологии, поскольку перед ней стоят наиболее амбициозные, сложные, многофакторные и многокомпонентные задачи, которые могут быть решены только комплексно путем объединения усилий физиков, химиков, биологов, материаловедов, инженеров-электронщиков, системотехников, программистов.

В электронике принято выделять три основные разновидности: вакуумную, твердотельную и квантовую (лазерную). Главным предметом настоящей главы будет полупроводниковая твердотельная электроника, хотя время от времени мы будем обращаться и к двум другим разновидностям.

5.1. Закон Мура и основные функции наноэлектроники

После изобретения в 1959 г. планарной технологии создания на поверхности очень чистого монокристаллического кремния интегральных схем и ее промышленного освоения в последующие годы, темпы совершенствования элементной базы твердотельной электроники были исключительно высокими: динамика улучшения всех существенных параметров больших интегральных схем (БИС) описывается экспоненциальным законом. Так, количество элементов в микропроцессорах и блоках динамической памяти на протяжении почти полувека удваивается приблизительно каждые полтора года. Такую динамику более 40 лет тому назад предсказал Г. Мур – один из основателей компании *Intel*. До сих пор развитие микроэлектроники следует этому прогнозу. В соответствии с ним происходит неуклонное уменьшение характерных размеров отдельных элементов R^* , увеличение быстродействия, снижение энергопотребления и стоимости (рис. 5.1).

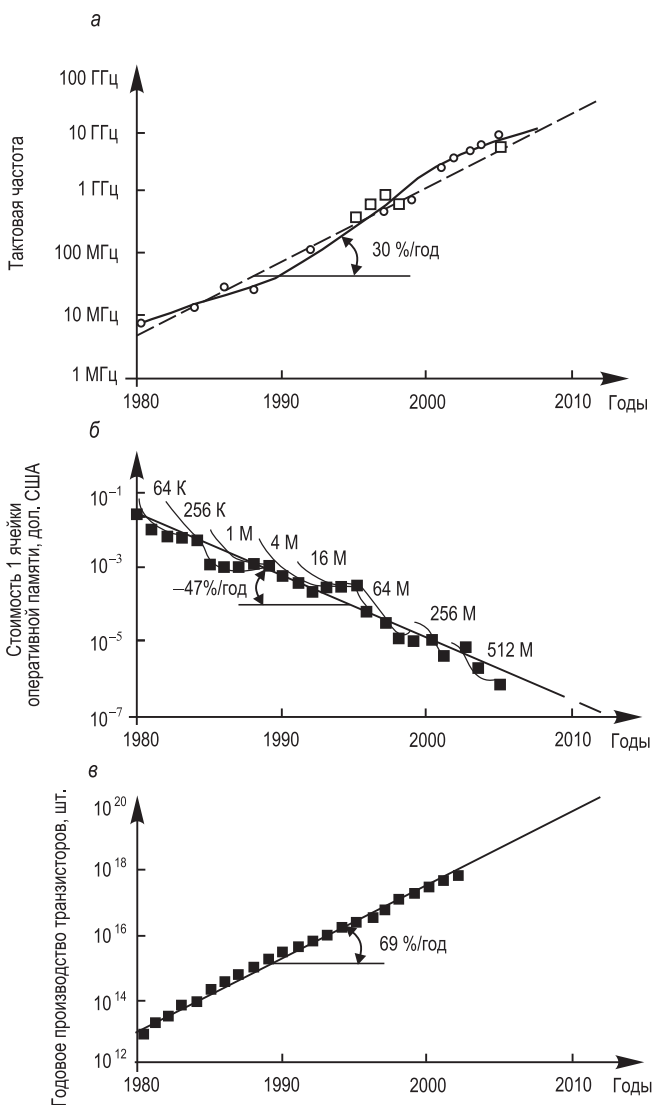


Рис. 5.1. Динамика развития твердотельной микроэлектроники, проиллюстрированная на некоторых показателях:

а – тактовая частота процессоров (различные типы выпускавшихся процессоров обозначены разными точками); *б* – стоимость одной ячейки оперативной памяти в зависимости от емкости микросхемы DRAM; *в* – суммарное количество транзисторов, произведенное в мире за год

Экспоненциальный рост числа элементов, из которых состоит микросхема (в первую очередь транзисторов), в течение нескольких десятков лет привел к тому, что суммарно в 2005 г. было произведено около 10^{19} транзисторов (примерно по 1 млрд штук на каждого жителя Земли), что на 3 порядка превышает число зерен пшеницы, производимых в мире ежегодно. При этом за каждое из зерен сейчас можно купить 1000 транзисторов. А мощность, рассеиваемая на затворах транзисторов за одно переключение, уменьшилась за последние 40 лет более чем в 10^5 раз.

Очень коротко историю такого выдающегося достижения человеческой мысли можно представить следующим образом (рис. 5.2). В 1947 г. изобретен первый полупроводниковый (биполярный) транзистор (Дж. Бардин, У. Браттейн, У. Шокли, Нобелевская премия 1956 г.). В 1959 г. предложена концепция создания интегральных схем (Дж. Килби, Нобелевская премия 2000 г.) В начале 1960-х гг. на поверхности монокристаллического кремния были сформированы первые приборы типа металл-оксид-полупроводниковые (МОП) полевые транзисторы. В этих структурах роль диэлектрического слоя между пленкой металла и массивной полупроводниковой подложкой играет оксид кремния, получаемый контролируемым окислением полированной поверхности кремния. В отечественной терминологии иногда

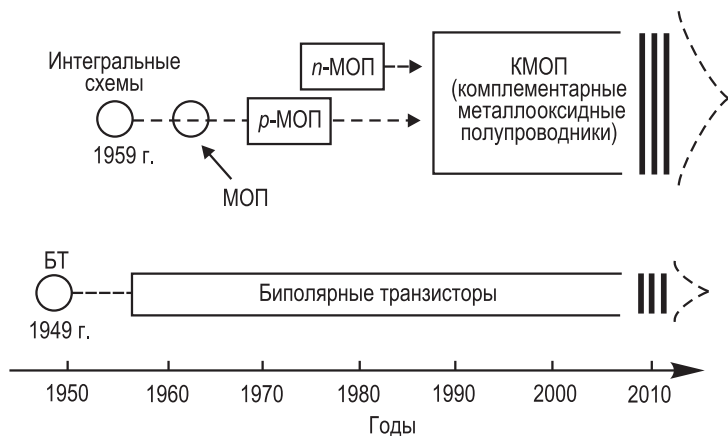


Рис. 5.2. Основные этапы и хронология развития твердотельной электроники. Кругами обозначено время изобретения, а прямоугольниками – время промышленного освоения и производства

употребляют также термин *металл-диэлектрик-полупроводниковая* (МДП) структура, поскольку в качестве диэлектрика может быть использован не только оксид кремния, но и другие материалы: оксид алюминия, нитрид кремния и т.п.

В конце 1960-х гг. была разработана технология изготовления *p*-МОП-транзисторов и несколько позже – *n*-МОП-транзисторов. В этих технологиях были применены соответственно дырочный *p*- и электронный *n*-типы проводимости в канале. После их объединения образовался прибор, называемый комплементарным МОП-транзистором (КМОП), который и в настоящее время является основным в схемотехнике. По сравнению с двумя предыдущими вариантами он обладает тем преимуществом, что почти не потребляет энергию в режиме ожидания (за исключением очень маленького тока утечки).

В начале 80-х гг. XX в. были созданы первые оптоэлектронные приборы на квантовых ямах (пленках нанометровой толщины), впоследствии нашедшие широкое применение в информационных технологиях и компьютерной технике.

Таким образом, на протяжении почти полувека электроника стремительно развивалась под лозунгом: «Компактнее, быстрее, лучше, дешевле» (имеются в виду характерные размеры отдельных элементов, быстродействие, соотношение цена/качество). Для того чтобы поддерживать эти беспрецедентные в истории цивилизации темпы роста ключевых параметров выпускаемой продукции и в дальнейшем, необходимо уменьшить технологический шаг при производстве БИС приблизительно до 10 нм (против 32 нм, достигнутых в 2010 г.). Некоторого прогресса можно ожидать от совершенствования существующих подходов. Однако, по общему мнению специалистов, имеющиеся в промышленности «кремниевые» технологии не смогут обеспечить такой рывок, поскольку в значительной мере они уже исчерпали свои возможности эволюционного совершенствования, и улучшение параметров начинает отставать от закона Мура. Освоение 10-нанометрового диапазона потребует создания принципиально новых физических основ и технологий производства элементной базы, которые в общих чертах просматриваются уже сейчас. Интервал от 1 до 10 нм – пока поле деятельности для фундаментальных исследований, хотя лабораторные образцы некоторых устройств уже созданы и испытаны.

Обзоры по нанoeлектронике можно найти в монографиях.

Хотя нано(микро)электроника не есть абсолютный синоним компьютерно-информационной техники (первое понятие

несколько шире второго), с небольшими оговорками можно согласиться с почти полной эквивалентностью этих понятий в настоящее время. Такое соглашение позволяет схематически представить основные функции и соответствующие устройства современной микроэлектроники через призму потребностей компьютерной техники так, как это изображено на рис. 5.3. Следуя ему, выделим пять основных функций информационных систем и кратко опишем их.

Обработка информации. Одна из центральных задач любого компьютера или информационной системы – *процессинг*, т.е. быстрая обработка поступающей информации и выдача решений и управляющих команд. Часто ее жизненно необходимо (или, по

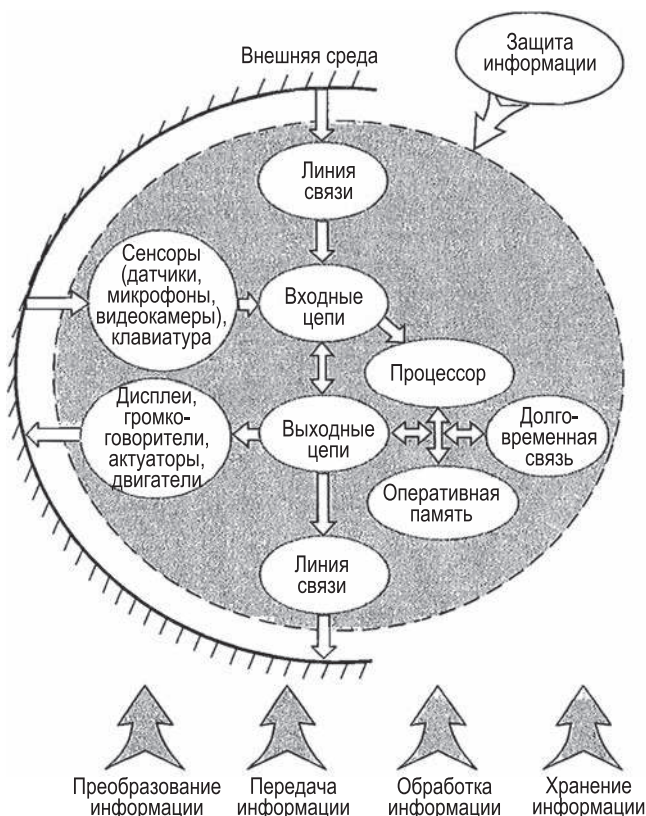


Рис. 5.3. Основные функции и узлы компьютерно-ориентированной электроники

меньшей мере, крайне желательно) проводить в режиме *онлайн* (управление летательными и космическими аппаратами, атомными электростанциями, сложными энергетическими и технологическими установками, системами вооружения и т.п.). Для этого в любом компьютере имеется микропроцессор (или группа связанных микропроцессоров) и средства оперативной памяти, с которыми процессор во время работы периодически обменивается информацией. В настоящее время они – наиболее сложные и дорогостоящие узлы информационных систем (компьютеров), в значительной мере определяющих их возможности.

Хранение информации. Имеется в виду долговременное энергонезависимое сохранение больших объемов информации, к которой время от времени может обращаться информационная система. Соответствующие устройства не обязаны быть такими же быстродействующими, как блоки оперативной памяти, но они должны обладать большой емкостью и надежностью для безусловного сохранения информации в течение, по крайней мере, нескольких лет без энергопотребления и обновляющей перезаписи. Вместе с тем они должны позволять записывать новую информацию и удалять ненужную.

Передача информации. Уже сейчас большая часть компьютеров, телефонов, телевизоров, технологической электроники работает в сетях во взаимодействии с другими устройствами, т.е. они должны быть соединены друг с другом линиями связи. Существуют и внутренние связи внутри компьютера, локального информационного или технологического модуля, каждой отдельной микросхемы. Очевидно, в будущем степень интегрированности на всех уровнях иерархии электронных систем (в микросхеме, компьютере, локальных и глобальных сетях) будет только нарастать и определять функциональность, надежность, себестоимость процесса и другие важные характеристики. В принципе, возможна как гальваническая связь посредством проводников, так и бесконтактная с помощью электромагнитных волн СВЧ или оптического диапазона.

Преобразование информации. Предполагает получение информации из внешней среды и ее трансформацию в электрический сигнал (другие виды преобразований обсудим позже). Физически это осуществляется различными сенсорами, датчиками, микрофонами, видеокамерами и др. Вторая сторона данной функции – обратное преобразование закодированной информации в звуковые и зрительные образы, команды, исполнительные действия (механическое перемещение, силовое, тепловое или оптическое воздействие, технологическая обработка и т.п.). Здесь нарушается однородность системы и приходится переходить от одних физических процессов

(механических, акустических, оптических, тепловых, химических и т.д.) к другим – электрическим, и наоборот – преобразовывать электрические сигналы в действия и образы с помощью актуаторов, двигателей, инструментов, дисплеев, индикаторов, громкоговорителей и др. Зачастую в англоязычной литературе для краткости все устройства, преобразующие информацию об окружающей среде в электрический сигнал, называют *сенсорами*, а выполняющие обратное преобразование – *актуаторами*. Поскольку практически все современные вычислительные машины работают с дискретной (оцифрованной информацией, а сенсоры и актуаторы – с аналоговой, для их взаимодействия необходимы аналого-цифровые и цифроаналоговые преобразователи, которые можно интегрировать в одном корпусе с соответствующим прибором или смонтировать на единой плате сбора и первичной обработки данных.

Защита информации. Наконец, последняя (но не по значимости в ответственных случаях) функция – защита информации от несанкционированного доступа, использования, искажения, стирания и т.п. Она должна осуществляться как на физическом, так и на программном и организационно-правовом уровнях.

Заметим, что при таком широком толковании функций нано- и микроэлектроники практически все важные сферы ее применения и соответствующие устройства оказываются вовлеченными в рассмотрение.

Состояние проблемы и перспективы развития каждой из перечисленных функций и функций электроники целесообразно обсудить отдельно, поскольку перед ними стоят несколько различающиеся задачи. Однако есть и общие требования: повышение функциональности и интеллектуальности изделий, технологичности производства, надежности, быстродействия, пропускной способности, объема памяти при одновременном снижении материалоемкости, энергопотребления, себестоимости, сложности пользования.

С точки зрения новизны и радикальности подходов (а следовательно, и необходимых для реализации материально-экономических ресурсов и затрат времени) можно обозначить три основные парадигмы:

- развитие наноэлектроники путем эволюционного совершенствования существующих «кремниевых» планарных технологий (изготовление плоских, поверхностных полупроводниковых устройств и микросхем, включая технологию литографии);
- более глубокое модифицирование планарной технологии и распространение ее на другие материалы и ситуации;

- создание принципиально новой электроники следующих поколений на основе «некремниевых» устройств и физических принципов.

Эти революционные идеи предполагают использование квантовых сверхпроводящих компонентов, НТ, фуллеренов, графена и их производных, оптоэлектроники, биоэлектроники, квантового распределенного компьютеринга, одноэлектроники (устройств, работающих посредством управления единичными электронами), спинтроники (устройств, работающих на основе манипулирования спином электрона) и др.

В англоязычной литературе эти три направления для краткости иногда называют «в будущее вместе с кремнием», «рядом с кремнием» и «без кремния». В настоящее время возможности кремниевых технологий до конца не исчерпаны (рис. 5.4), и при наличии больших производственных мощностей, отлаженного производства, специалистов, инфраструктуры, «разогретых» рынков сбыта данное направление еще долго будет занимать на рынке доминирующие позиции. Однако серьезные принципиальные ограничения, имеющиеся на

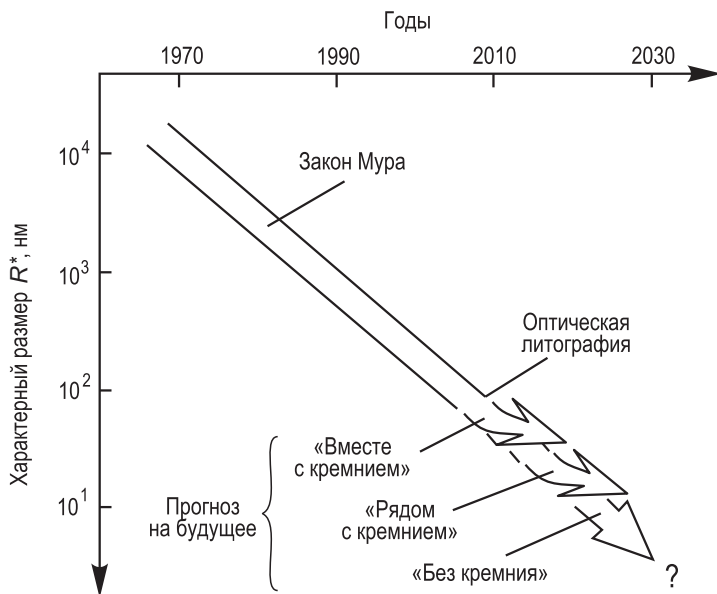


Рис. 5.4. Три возможных сценария развития микро- и нанoeлектроники в ближайшем и отдаленном будущем

пути, заставляют думать и над альтернативами. Более близким и прогнозируемым экспертам представляется направление «рядом с кремнием». Однако, скорее всего, – это паллиатив, и революционные преобразования информационной техники ждут нас за пределами «кремниевой» идеологии.

Обсудим кратко роль нанотехнологий в ожидаемом прогрессе электроники.

На каждом направлении развития нанoeлектроники существует несколько групп предложений различной степени новизны и трудности осуществления. В первую очередь целесообразно представить себе, каковы фундаментальные пределы миниатюризации и чем они обусловлены. Можно выделить три группы принципиальных причин, накладывающих ограничения на дальнейшее уменьшение размеров отдельных элементов в БИС (рис. 5.5):

- термодинамические;
- электродинамические;
- квантово-механические.

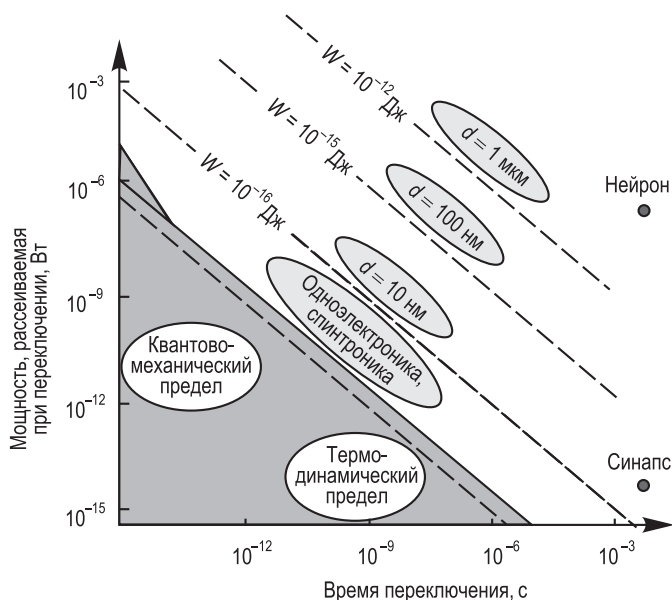


Рис. 5.5. Фундаментальные пределы миниатюризации электроники:

d – характерный размер элемента; W – энергия, рассеиваемая при одном переключении (для сравнения показаны характеристики нейрона и синапса человека)

Термодинамические ограничения обусловлены конечной температурой объектов, условиями теплообмена, нагреванием вследствие протекания тока (джоулевым тепловыделением и условиями теплоотвода), действием первого и второго начал термодинамики (в частности, стремлением к росту энтропии и потере информации в системе), особенностями обратимых и необратимых процессов в нанообъектах и др.

Электродинамические ограничения вызваны инерционностью емкостей и индуктивностей в схеме, что препятствует быстрому изменению напряжений и токов при переходе от одного состояния к другому (например, при работе логических ключей в микропроцессоре или ячеек динамической памяти). Конечная скорость распространения электромагнитных волн, движения носителей заряда, перемагничивания ферромагнетиков или переполяризации диэлектриков накладывают дополнительные ограничения на быстродействие.

Квантово-механические ограничения проявляются при уменьшении характерных размеров объекта R^* до атомарных масштабов. При этом становится заметной атомная и электронная дискретность в явлениях переноса, взаимодействия частиц и т.п. (см. гл. 2). Приближение R^* к длине волны де Бройля для электронов приводит к качественному изменению и дискретизации электронных спектров, что влечет за собой изменения электрических, магнитных и оптических свойств вещества. Снижение массы, а следовательно, импульса p и энергии E наночастицы, приводит к росту неопределенности ее положения в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга: $\delta p_x \cdot \delta x \geq \hbar/2$ и $\delta E \cdot \delta t \geq \hbar/2$, где \hbar – постоянная Планка; δx – неопределенность положения частицы вдоль координаты x ; δt – длительность существования состояния с неопределенностью энергии δE .

Итак, как уже отмечалось, все стратегии совершенствования и развития нанoeлектроники можно разбить на три группы подходов и условно обозначить их: «в будущее вместе с кремнием», «рядом с кремнием» и «без кремния». Ниже кратко рассмотрены основные идеи и пути реализации этих стратегий.

5.2. Совершенствование традиционной «кремниевой» электроники

Из рис. 5.5 видно, что до принципиальных пределов совершенствования электроники, положенных Природой, еще

очень далеко. Реально сейчас необходимо бороться с различными практическими затруднениями и проблемами, которые можно объединить в несколько групп:

- создание и выбор эффективных материалов, технологий их производства, обработки и применения;
- разработка новых принципов действия отдельных компонентов и технологий их приготовления в промышленных масштабах;
- оптимизация электрических схем на уровне схемотехники;
- совершенствование системной архитектуры сложных устройств или комплексов.

Рассмотрим их несколько подробнее.

Основные процессы, используемые в производстве наноэлектроники на базе кремния, могут быть объединены в три класса: модифицирующие, удаляющие и добавляющие новый материал (рис. 5.6). Каждый из них, в свою очередь, разбивается на несколько групп. За редким исключением почти все перечисленные на рис. 5.6 технологии уже применяются в промышленных масштабах, но при переходе на новый масштабный уровень (менее 32 нм) потребуют серьезного совершенствования.

Для того чтобы создать БИС на поверхности полупроводника, необходимо сформировать на ней в соответствии с заданной электрической схемой области с проводящими, диэлектрическими и полупроводниковыми свойствами. Вкратце суть данной планарной технологии состоит в том, что сначала чистую поверхность кремния окисляют в потоке кислорода и образуют на ней тонкий слой диоксида кремния, обладающий хорошими диэлектрическими свойствами. Затем в этом слое тем или иным способом вскрывают окна (обычно методом химического травления) для легирования кремниевой подложки и нанесения на такие места других необходимых материалов. Наносимые слои с проводящими, диэлектрическими или полупроводниковыми свойствами имеют субмикронные толщины и, чередуясь, могут образовывать отдельные компоненты, связанные в заданную электрическую схему. Совокупность процессов формирования на поверхности кремния необходимых структур и составляет основу современных планарных технологий. Одно из основных преимуществ такой техноло-

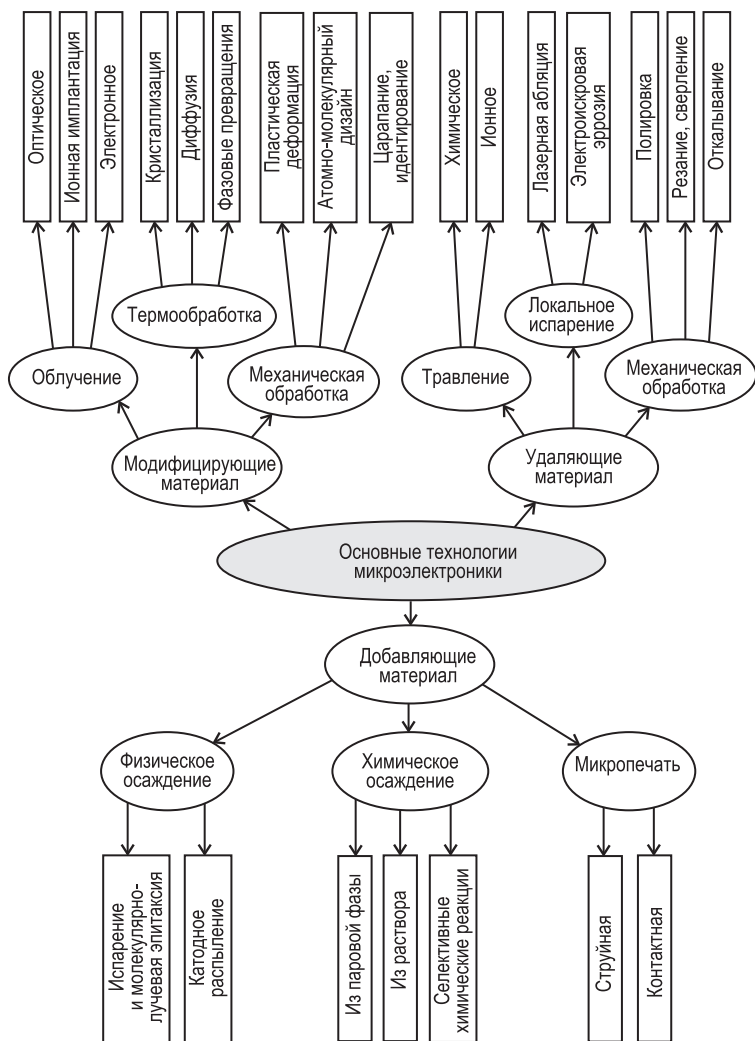


Рис. 5.6. Три типа технологий, применяемых в производстве микрoeлектроники

гии – одновременное создание на поверхности чипа структуры, состоящей из огромного числа элементов (в настоящее время приблизительно до 10^9 элементов, из них около 10^8 – транзисторы).

Одно из узких мест в производстве микроэлектроники, лимитирующее дальнейшую миниатюризацию, – перенос чертежа электрической схемы устройства на подложку – поверхность кремниевой пластины. По установившейся традиции она называется *литографией* (от двух греческих корней, означающих письмо на камне). Помимо ускоренного совершенствования хорошо освоенной лучевой литографии нанотехнологии предлагают несколько новых подходов, позволяющих осуществлять процесс с гораздо более высоким разрешением и производительностью при меньших затратах.

Другие составные части современной технологии производства БИС – разрезка слитка кремния на шайбы, их полировка, различные виды термообработок, формирование тонкопленочных структур, сборка и контроль качества (пооперационный и финишный). На всех этапах, кроме литографии, не возникает особых затруднений при уменьшении масштабов технологической сетки (характерных размеров элементов), поэтому не будем рассматривать их подробно. Заметим лишь, что каждый из них вносит несколько меньший, но сопоставимый с литографией вклад в производственные затраты (рис. 5.7).

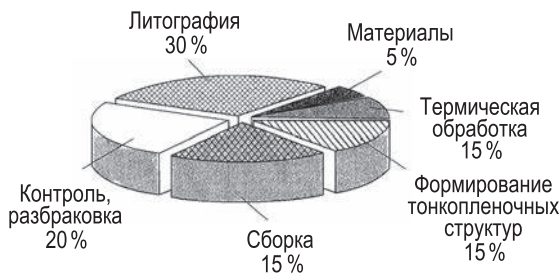


Рис. 5.7. Ориентировочная структура затрат на производство интегральной микроэлектроники

5.2.1. Нанолитография

Остановимся подробнее на ключевой стадии производства БИС – лучевой литографии, которая предшествует собственно созданию на поверхности пластин кремния электрической цепи. Словом «литография» первоначально обозначали способ печатания

изображений: рисунок сначала наносили на плоскую поверхность камня, а затем делали оттиск с него на другом материале. Во второй половине XX в. им стали называть и процессы переноса рисунков электрических схем в производстве микроэлектроники. Ее смысл и главная цель заключаются в переносе трассировки электрической схемы устройства на кремниевую (в подавляющем большинстве случаев) подложку. После этого различными физико-химическими средствами осуществляется поэтапное формирование необходимых структур и их соединений. Обычно требуется несколько десятков операций, итогом которых является готовая интегральная электрическая схема или микроэлектромеханическая система (МЭМС).

Современная промышленная микро- и нанолитография использует, главным образом, оптический способ переноса рисунка с шаблона на поверхность подложки, в связи с чем сам процесс часто называют *фотолитографией* (рис. 5.8). Существенной частью этого процесса является изготовление фотошаблона с необходимым рисунком и нанесение на поверх-

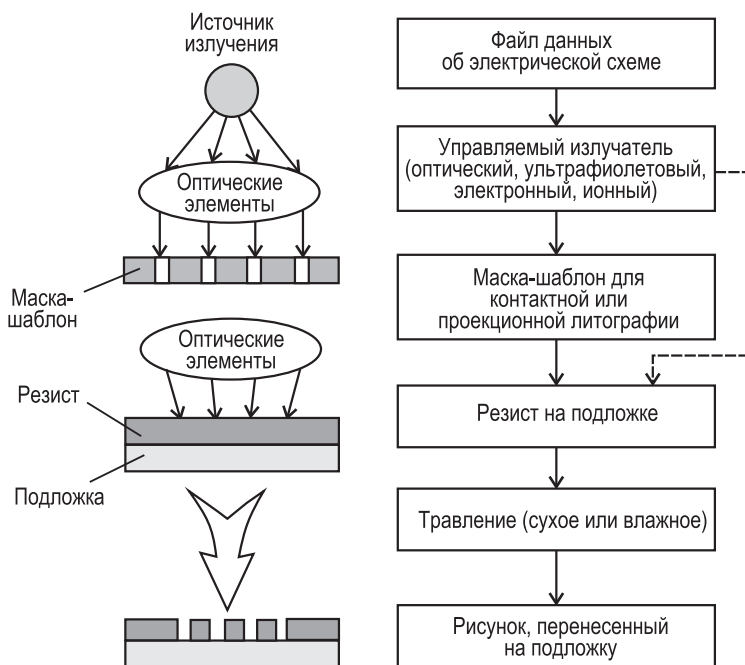


Рис. 5.8. Оптическая нанолитография

ность пластины кремния фоточувствительного слоя – резиста (от лат. корня *resist* – сопротивляться). С помощью ультрафиолетового, рентгеновского или другого источника электромагнитного излучения резист экспонируется через фотошаблон. Последний может лежать на поверхности резиста (контактная печать) или находиться на расстоянии от него (проекционная печать). Во втором случае изображение фотошаблона проектируется на поверхность резиста с уменьшением в несколько раз с помощью оптической системы. При этом размеры всех элементов на фотошаблоне могут быть в 4–5 раз больше, чем на изготавливаемой микросхеме, и требования к точности изготовления шаблона существенно снижаются. Далее на фоторезист действуют селективным химическим травителем. Прозэкспонированные участки резиста стравливаются со скоростью, во много раз отличающейся от неэкспонированной (если с большей – то получается позитивное изображение шаблона, если с меньшей – негативное). При длительном травлении рисунок начинает вытравливаться и на подложке (кремний, диоксид кремния, металл и др.). В этой связи становится понятным, почему пленка, наносимая на поверхность подложки, называется резистом.

Показанная на рис. 5.8 схема оптической литографии сильно упрощена. Реальный процесс содержит гораздо больше стадий (операции нанесения и закрепления резиста на окисленной поверхности кремния, тщательное позиционирование трафаретов, различные виды обработок резиста и оксидного слоя после фотоэкспозиции и т.д.). Но они не имеют принципиального значения для нашего обсуждения, поскольку не лимитируют дальнейшее снижение размеров рисунка изготавливаемой микросхемы.

Использование оптического (наиболее удобного и освоенного) способа литографии предопределяет физический предел миниатюризации до нескольких десятков нанометров (да и то, только в случае экспонирования резиста коротковолновым ультрафиолетовым источником). Для дальнейшего повышения разрешения необходимо или применять более жесткое излучение (рентгеновское, электронное, ионное), или переходить к альтернативным технологиям.

Общими задачами при разработке альтернативных методов нанолитографии являются:

- высокая производительность;
- высокая точность установки и совмещения масок-шаблонов для каждого слоя создаваемой многослойной структуры;

- мощные источники излучения, монохроматичные, стабильные во времени;

- необходимость для каждого отдельного изображения (а их для производства одной БИС требуется до нескольких десятков) своей маски, причем в областях пропускания она должна передавать излучение без искажений, а в областях поглощения излучения не должна сильно нагреваться, деформироваться и искажать переносимый на подложку рисунок;

- подбор высокочувствительного (чтобы позволить установить меньшую экспозицию при облучении) и контрастного (для обеспечения высокого разрешения) резиста.

Поскольку производство микроэлектроники – одно из самых высокотехнологичных и капиталоемких, экономические вопросы стоят всегда очень остро и, по существу, являются определяющими при выборе технологии. Достаточно сказать, что одна литографическая система обходится в десятки миллионов долларов, и ее стоимость составляет около половины стоимости всего предприятия (типовое предприятие стоит несколько миллиардов долларов), более того, имеет тенденцию к росту. Последний тезис иллюстрирует рис. 5.7, из которого видно, что затраты на литографию в производстве микроэлектроники превышают любые другие.

Итак, одно из узких мест на пути дальнейшей интеграции и миниатюризации БИС – литография со все большим разрешением. Как уже обсуждалось в гл. 3, основной путь повышения пространственного разрешения оптических устройств – применение источников излучения с меньшей величиной длины волны λ . В оптическом диапазоне для этого можно использовать *g*-линию излучения ртутной лампы ($\lambda = 436$ нм), а в ближнем ультрафиолетовом диапазоне – *i*-линию той же лампы (365 нм) или излучение *эксимерных лазеров* (так называют газовые лазеры, работающие на электронных переходах молекул, кратковременно существующих в условиях электрического разряда) на криптоне ($\lambda = 248$ нм), фториде аргона ($\lambda = 193$ нм), фторе ($\lambda = 157$ нм) и аргоне ($\lambda = 126$ нм). Следует учесть, что воздух сильно поглощает излучение с $\lambda \leq 200$ нм, следовательно, для работы в данном диапазоне необходим вакуум. Это дополнительно и усложняет литографическую установку, и повышает ее стоимость.

Рассмотрим имеющиеся предложения и разработки, направленные на дальнейшее улучшение разрешения в нанолитографических процессах.

Электронно-лучевая литография. Она может быть реализована двумя способами: *проекционным*, с помощью расфокусированного пучка, облучающего всю подложку сразу, и *точечным*, посредством хорошо сфокусированного пучка. В первом случае необходима маска-шаблон (как и в проекционной оптической литографии), а во втором – нет (пунктирная стрелка справа на рис. 5.8). При этом достигнутое к настоящему времени разрешение составляет около 32 и 10 нм соответственно. Однако несмотря на большее разрешение, безмасочная литография обладает серьезным недостатком – низкой производительностью, поскольку объект обрабатывается последовательно, от точки к точке. Из-за этого она может применяться лишь в производстве высокоточных масок, которые затем используют многократно. Ряд эффектов препятствует дальнейшему увеличению разрешения: кулоновское отталкивание электронов в пучке, дробовой шум (следствие дискретности потока электронов, становящееся заметным при малых токах в пучке нанометрового диаметра), рассеяние электронов в резисте и др. Такие явления приводят к размытию формируемого изображения, т.е. к понижению разрешения.

Ионно-лучевая литография. В целом она весьма похожа на электронно-лучевую. Однако благодаря гораздо меньшей эквивалентной длине волны (для ионов гелия $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ нм при ускоряющем напряжении $U = 100$ кВ, в то время как для электронов $\lambda = 4 \cdot 10^{-3}$ нм при том же напряжении) дает возможность работать при значительно меньшей апертуре. Это позволяет создавать большую глубину резкости изображения и экспонировать за один прием большую площадь (~ 1 см²) при проекционной литографии с возможностью уменьшения изображения в 3–4 раза. Вместе с тем проекционная печать требует двух комплиментарных масок на каждый рисунок, которые должны позиционироваться с очень высокой точностью относительно друг друга (порядка нескольких нанометров). Ионно-лучевая литография может быть осуществлена и сфокусированным пучком ионов диаметром 5...10 нм. Отметим более высокую чувствительность резистов к ионным пучкам, нежели к электронным, а также возможность работы прямо по поверхности кремния без нанесения резиста (прямым распылением подложки). К недостаткам ионно-лучевой литографии можно отнести опасность возникновения радиационных повреждений подложки. Эти и другие трудности делают ионную литографию менее развитой, чем электронная.

Рентгеновская литография. Она может быть осуществлена с помощью пучка фотонов с $\lambda \leq 1$ нм. Препятствием для быстрой

массовой реализации является необходимость использования мощного и весьма громоздкого источника излучения (например, синхротрона), а также предварительного изготовления высокоточных масок в масштабе 1:1. Последнее условие является следствием невозможности сфокусировать рентгеновский пучок аналогично оптическому, электронному или ионному. В результате отсутствует возможность получать на кремниевой подложке значительно уменьшенное (относительно масштаба шаблона-матрицы) изображение и добиваться дополнительной миниатюризации за счет этого.

Литография в жестком ультрафиолетовом излучении. В качестве источника такового предлагается использовать плазму газового разряда. Основные проблемы – создание высокоточных, бездефектных масок и мощных источников ультрафиолетового излучения.

При требуемой длине волны $\lambda \approx 10$ нм необходимая мощность излучения составляет около 100 Вт в полосе $\delta\lambda \approx 0,25$ нм.

Рассмотрим также альтернативные (нелучевые) методы нанолитографии.

Микроконтактная печать. Этот метод весьма похож на типографскую печать со свинцовых матриц. Однако он требует высокоточных шаблонов, специфических полимерных материалов для перенесения рисунка с матрицы на подложку, покрытую золотом или серебром, и пока имеет невысокое разрешение (~ 100 нм).

Зондовые методы. Зондовые методы, принципы которых описаны в гл. 3, потенциально обладают очень высоким разрешением (1...10 нм), относительной простотой осуществления и требуемого оборудования. Однако производительность такого «писья нанопером» ограничивается максимально допустимой скоростью латерального движения зонда (~ 100 мкм/с), т.е. приблизительно 10^3 элементов в секунду. Значительно увеличить производительность можно с помощью матриц, содержащих 10^3 – 10^4 зондов, работающих одновременно. Подобные системы разрабатываются рядом корпораций (в частности *IBM*) для последующего использования в устройствах энергозависимой памяти большой емкости. В них планируется достичь величину плотности записи информации (в виде наноотпечатков на поверхности носителя) 1 ТБ/см² при продолжительности ее надежного сохранения в течение многих тысяч лет.

Наноимпринтинг. Способ считается самым перспективным из нелучевых методов нанолитографии. По своей идее он напоминает технологию производства грампластинок на ви-

ниловых дисках времен середины прошлого века. Она заключалась во вдавливании металлической матрицы в разогретую поверхность полимера. Предложено несколько вариантов осуществления данного процесса в наномасштабе (рис. 5.9). Это может быть и буквальное воспроизведение старой технологии на новом техническом уровне (рис. 5.9, а), и ряд модификаций, две из которых показаны на рис. 5.9, б, в.

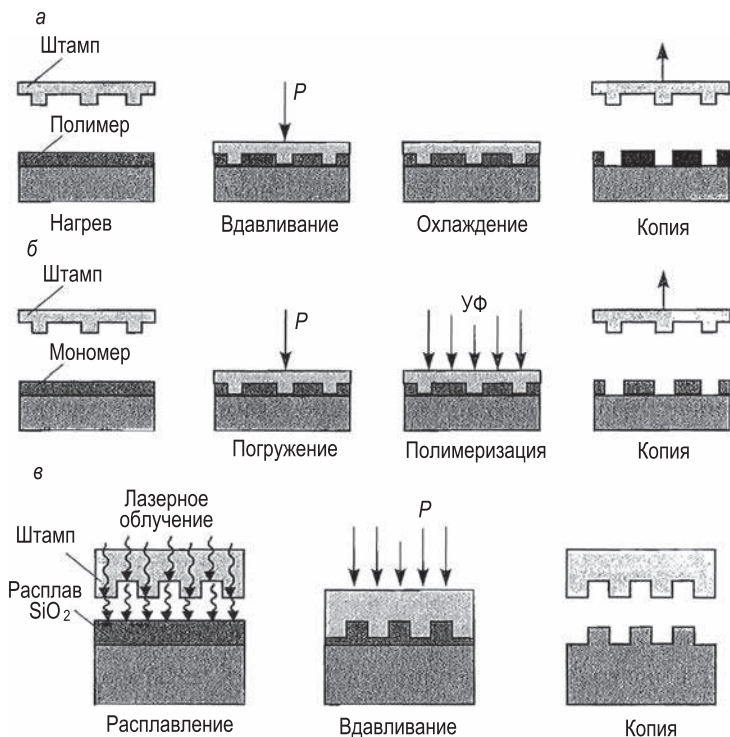


Рис. 5.9. Три варианта наноимпринтинга

В массовом производстве (не опытно-лабораторном) определяющую роль в выборе конкретной технологии играют экономические соображения, в частности себестоимость продукта, стоимость и сложность оборудования, оснастки (например, масок-шаблонов), их надежность, стойкость (для масок — число циклов печати, которые они выдерживают), стабильность получаемых результатов и т.п.

Очень приблизительное, оценочное по порядкам величин сравнение различных характеристик обсуждавшихся способов нанолитографии приведено в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Сравнение различных технологий нанолитографии

Характеристика	Технология						
	Промышленная	Существующие		Разрабатываемые			
	Оптическая*	Электронно-лучевая (проекционная)	Электронно-лучевая (точечная)	Ионно-лучевая (точечная)	Жесткий ультрафиолет	Зондовая	Наноимпринтинг
Разрешение, нм	100	50	20	30	30	10	10
Точность совмещения масок, нм	20	10	2	3	3	1	100
Производительность, элементы/с	10^{10}	10^{10}	10^4	10^1-10^2	10^{11}	До 10^3 на 1 зонд	10^{12}
Стоимость оборудования, дол. США	10^7	10^7	10^6	10^6	$5 \cdot 10^7$	10^5	10^5

* Используется в промышленных масштабах.

5.2.2. Основные компоненты микросхем

Ключевую роль в любой микросхеме играют активные элементы – диоды и транзисторы. Опуская описание биполярных транзисторов, которые не нашли большого применения в БИС, рассмотрим устройство и принцип действия полевых (или *униполярных*) транзисторов. Однако перед этим укажем себе другой элемент, являющийся основным компонентом такого транзистора и важный сам по себе, – конденсатор на поверхности кремниевой пластины (рис. 5.10). В большинстве случаев диэлектриком является тонкий слой диоксида кремния, который создают путем пропускания над разогретой пла-

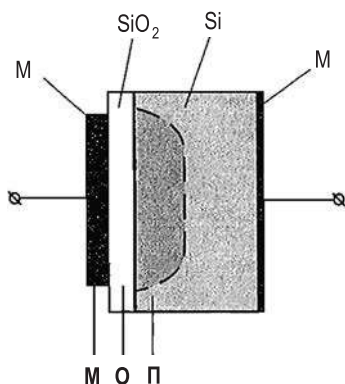


Рис. 5.10. Металлооксидный конденсатор на поверхности кремния

стиной потока сухого или влажного кислорода. Такая технология называется *сухим* или *влажным термическим окислением* соответственно. Существуют и другие методы, но они не получили большого распространения из-за менее качественной структуры оксидного слоя.

Пленка оксида кремния обладает высокими диэлектрическими свойствами и может служить как в качестве материала маски, через которую напыляют последующие структуры,

так и в качестве изоляции между отдельными элементами схемы. Ее обычная толщина в современных БИС – несколько нанометров, но по мере уменьшения всех размеров прибора она должна стать меньше 1 нм. С уменьшением толщины пленки начинают сказываться квантовые эффекты туннелирования, что является фундаментальным препятствием миниатюризации таких приборов, поскольку туннелирование приводит к резкому увеличению тока утечки. Для борьбы с этим эффектом предлагается применять материалы с очень высокой диэлектрической проницаемостью ϵ (от нескольких десятков до нескольких сотен – при том, что для большинства твердых или жидких диэлектриков величина ϵ лежит в диапазоне от 2 до 8): оксиды алюминия, цинка, гадолиния, титанат стронция и оксиды других редкоземельных металлов.

При малых напряжениях оксидные конденсаторы проявляют сильную нелинейность – зависимость емкости от приложенного напряжения. Она возникает из-за обеднения носителями заряда слоя кремния, прилегающего снизу к слою оксида кремния (см. рис. 5.10). В результате проводимость данного слоя кремния резко падает, и эквивалентная толщина диэлектрического зазора между металлическим слоем и проводящей кремниевой подложкой существенно возрастает. Эти эффекты, интересные сами по себе, позволяют формировать конденсаторы, емкость которых управляется приложенным напряжением. Еще большее применение они находят в металлооксид-полупроводниковых (МОП) транзисторах.

Схема, поясняющая устройство и принцип работы полевого транзистора (другое название – МОП- или МДП-транзистора), показана на рис. 5.11. В центре под слоем диэлектрика в кремниевой подложке располагается проводящий канал (например, с проводимостью p -типа), управляемый электрическим полем конденсатора (отсюда и название – «полевой»). С двух сторон от него создают области с другим типом проводимости, нежели в подложке (в данном примере – n -типа), которые называются *исток* и *сток*. На них напыляют металлические контакты для подведения разности потенциалов к транспортному каналу. Электрод, нанесенный в центральной области на слой диэлектрика над каналом, называется *затвором*. Поскольку исток и сток вместе с материалом подложки образуют два p - n -перехода, включенных навстречу друг другу, при любой полярности приложенного к ним напряжения ток в канале практически отсутствует. Подача положительного напряжения на затвор вызывает сначала отеснение дырок от поверхности раздела «кремний – оксид кремния», т.е. обеднение этой зоны основными носителями и обогащение неосновными – электронами.

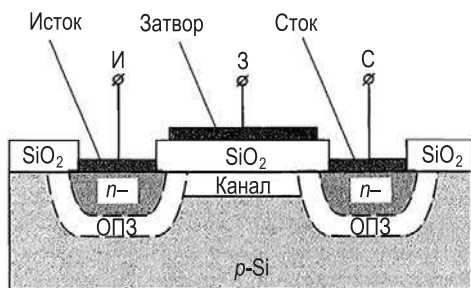


Рис. 5.11. Схема устройства полевого МОП-транзистора на поверхности кремниевой пластины:

ОПЗ – область пространственного заряда, обедненная основными носителями

Дальнейший рост напряжения приводит к притягиванию еще большего количества электронов. При некотором критическом значении напряжения на затворе возникает проводящий канал с тем же типом проводимости (n -), что и в области истока и стока. Теперь ничего не мешает электронам течь в этом тонком (единицы – десятки нанометров) канале, индуцированном поперечным полем; транзистор открывается. Повышение напряжения на затворе приводит к росту проводимости канала, что и обеспечивает управление выходным током тран-

зистора. Существуют также транзисторы с встроенным каналом, а не индуцированным электрическим полем затвора.

В последнее время между пленками металла на затворе и оксидом кремния создают слой сильнолегированного поликристаллического кремния. Это дает возможность уменьшения размеров транзистора и дополнительного управления свойствами затвора. Нанесение дополнительных слоев диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью позволяет уменьшить скорость утечки заряда через затвор и улучшить другие характеристики прибора. Дальнейшее уменьшение размеров полевых транзисторов возможно за счет изменения его конструкции, установки двух затворов, вытянутых в вертикальном направлении, использования механически напряженных слоев кремния и др.

Интересно проанализировать, как будут меняться основные характеристики прибора при изменении масштаба технологической сетки. Обычно принимают концепцию постоянства величины напряженности электрического поля. Из табл. 5.2 видно, что в этих условиях при пропорциональном уменьшении размеров МОП-транзистора во всех трех направлениях улучшаются практически все важные параметры прибора, причем многие из них – не в первой, а во второй и даже в третьей степени от величины характерного размера. Однако, как уже не раз отмечалось выше, неограниченное механическое уменьшение масштабов МОП-структур невозможно по ряду причин принципиального и практического характера. Поэтому в дальнейшем будет рассмотрено несколько альтернативных направлений развития микроэлектроники, предполагающих использование принципиально новых подходов.

Таблица 5.2. Характер изменения параметров МОП-структур при уменьшении их размеров в a раз

Параметры	Зависимость от a
1	2
Сделанные предположения	
Размеры прибора	$1/a$
Концентрация лигатуры	a
Прикладываемое напряжение	$1/a$
Возможные последствия	
Электрическое поле	1

1	2
Емкость	$1/a$
Подвижность носителей	1
Токовый дрейф	$1/a$
Время переключения	$1/a$
Мощность, рассеиваемая в одном цикле	$1/a^2$
Энергия, рассеиваемая в одном цикле	$1/a^3$
Плотность монтажа	$1/a^2$
Плотность тепловыделения	1

5.2.3. Логические и запоминающие ячейки

Подавляющее большинство современных вычислительных машин для осуществления логически-арифметических операций и запоминания информации использует двоичный код. С этой целью необходимо создавать большое количество однотипных ячеек, реализующих два хорошо различимых состояния (бистабильность). Условно им приписывают значения «0» и «1». Поскольку такие приборы, как правило, управляются изменением электрического напряжения, это означает, что в пределах рабочего диапазона существует два интервала напряжений, которые соответствуют нулю и единице. Для надежного распознавания они должны быть разделены интервалом недопустимых значений. Соотношение между упомянутыми выше интервалами определяет помехоустойчивость прибора. Смысл «0» и «1» может быть придан также сигналам неизменной амплитуды, но различной длительности, например, коротким импульсам приписывают значение «0», а более длительным – «1». Такой «широотно-импульсный» принцип кодирования информации чрезвычайно распространен в живой природе, в частности используется при формировании и передаче возбуждения в нервных сетях высших животных и человека.

Для поддержания заданного отношения сигнал/шум в длинной многозвенной цепи выходной сигнал каждой ячейки должен иметь меньший разброс, чем входной. Следовательно, ячейка должна обладать нелинейными свойствами (например, усиливать сигнал в определенном интервале амплитуд). Второе требование к ячейке – она должна усиливать сигнал и по мощности, так как любое переключение неизбежно связано с

рассеянием энергии. Крайне желательно, чтобы выходной сигнал имел ту же природу, что и входной (например, электрическое напряжение). В противном случае будет необходим конвертор для преобразования, например, оптического сигнала в электрический или наоборот. Наконец, любая операция с ячейкой (обращение к ней, переключение и т.д.) должна занимать как можно меньше времени, поскольку оно определяет быстродействие и производительность устройства, состоящего из большого числа таких ячеек.

Схемы некоторых конкретных реализаций логических ячеек на полевых транзисторах показаны на рис. 5.12. Управление логическими воротами электрическим полем может быть организовано не только в кремниевых, но и на основе бинарных соединений элементов III и V групп Периодической системы Менделеева (обозначаемых общей формулой $A^{III}B^V$), кремний-германиевых соединений SiGe, HT и других полупроводниковых структур.

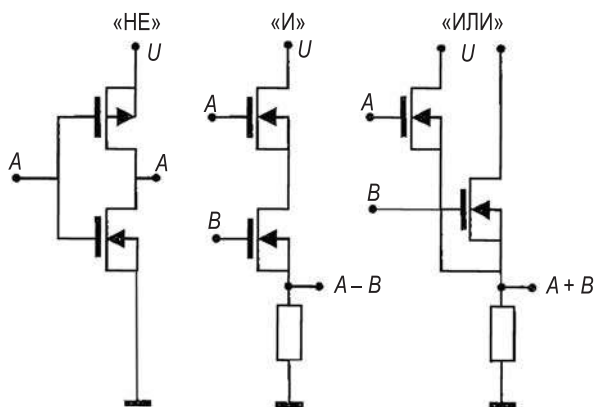


Рис. 5.12. Схемы логических ячеек «не», «и», «или» на полевых транзисторах

Искусственная память обычно тоже создается на базе систем, обладающих свойством бистабильности. Их поведение можно описать с помощью двухъямного потенциала (рис. 5.13), в котором локальные минимумы разделены барьером достаточной высоты, чтобы заданное состояние не разрушалось тепловыми колебаниями, помехами и т.п. Энергетический профиль может быть симметричным (рис. 5.13, *а*) или асимметричным (рис. 5.13, *б*). В первом случае система может бесконечно долго находиться в любом из двух состояний. Во втором – поло-

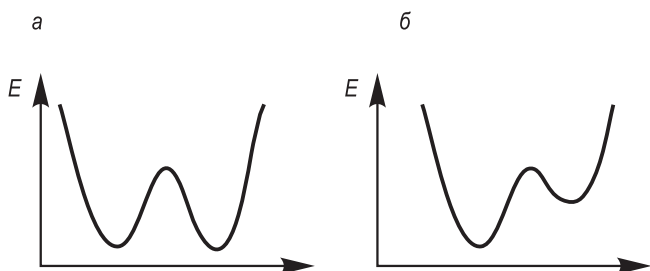


Рис. 5.13. Двухъямный потенциальный профиль ячеек памяти – симметричный (а) и несимметричный (б):

E – энергия; q – конфигурационная координата

жение в верхней яме метастабильно, т.е. может разрушиться под действием различных причин.

Наиболее распространенные представители первой группы – схемы на электронных ключах (например, триггеры), а второй – ячейки, использующие зарядание конденсаторов, намагничивание ферромагнетиков, поляризацию диэлектриков. Последовательно соединенные триггерные ячейки образуют счетчик импульсов.

В современных персональных компьютерах применяют исключительно блоки динамической памяти с прямым (произвольным) доступом к любой ячейке (*DRAM – Dynamic Random Access Memory*). Динамической она называется потому, что ячейка после запоминания бита информации находится не в метастабильном, а в лабильном состоянии, т.е. на склоне холма потенциального профиля, и постепенно сползает в долину. Иными словами, ее состояние «заморожено» кинетически. Вследствие этого записанную информацию приходится периодически «освежать» – перезаписывать каждые несколько десятков миллисекунд. Наиболее распространены ячейки памяти, использующие управляемый заряд – разряд емкости через полевой транзистор (рис. 5.14).

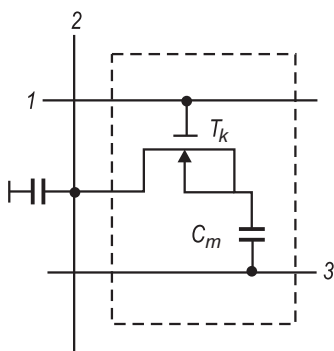


Рис. 5.14. Схема ячейки памяти на конденсаторе C_m , заряжаемом через полевой транзистор T_k :
1, 2 и 3 – шины записи, считывания и стирания информации

В настоящее время помимо традиционных полупроводниковых логических ячеек, оперирующих напряжениями, токами, зарядами, интенсивно обсуждаются устройства и на других физических принципах (рис. 5.15). В них может использоваться массоперенос, изменение геометрии или химической структуры молекул, магнитного состояния, фазы электромагнитной волны и др. (см. соответствующие параграфы настоящей главы).

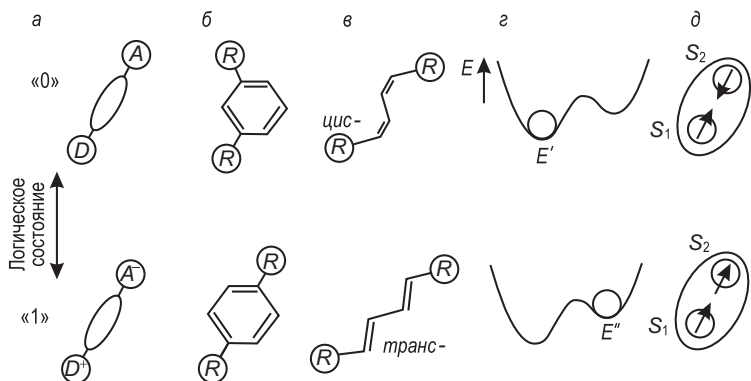


Рис. 5.15. Примеры бистабильных молекулярных систем и процессов в них, потенциально пригодных для конструирования ячеек памяти:

а – окисление–восстановление (А – акцептор, D – донор); б – изменение конфигурации молекулы; в – изменение конформации молекулы; г – электронное возбуждение (E' – основное состояние, E'' – возбужденное состояние); д – изменение взаимной ориентации спинов S₁ и S₂ (спиновая конверсия)

Существует также ряд идей по поводу объединения элементов логики и памяти в одном устройстве в ферромагнитной, ферроэлектрической или квантово-механической среде, пока не реализованных на практике.

С ростом степени интегрированности электроники и числа задействованных элементов растут и проблемы их взаимосвязи и взаимодействия в процессе функционирования. Значительная часть этих проблем имеет общий характер – на уровне как одной БИС, так и компьютера или информационной сети.

В общем случае соединения должны обеспечить:

- передачу информации без искажений за минимально возможное время;
- подвод мощности для компенсации потерь энергии в устройстве;

- отвод тепла, обусловленный диссипацией (потерями) энергии в устройстве;
- защиту от механических повреждений, действия окружающей среды, несанкционированного доступа.

Металлические проводники. Внутричиповые соединения создают в основном методами послойного напыления металлических (алюминиевых, медных, золотых) проводников, разделенных слоями диэлектрика. С ростом интеграции в БИС происходит уменьшение размеров всех элементов, в том числе и проводников. При этом необходимо заботиться о том, чтобы характерные значения времени релаксации $\tau_i = R_i C_i$ не возрастали, а уменьшались (здесь R_i – сопротивление проводника; C_i – его частичная емкость на общую шину). Несмотря на то что задержки в соединениях (время передачи сигнала с ячейки на ячейку) и электронных ключах (время переключения ячейки) неуклонно уменьшаются по мере совершенствования БИС, общая тенденция такова, что соотношение между ними растет в пользу первых (рис. 5.16). Один из методов снижения τ_i – постепенное вы-

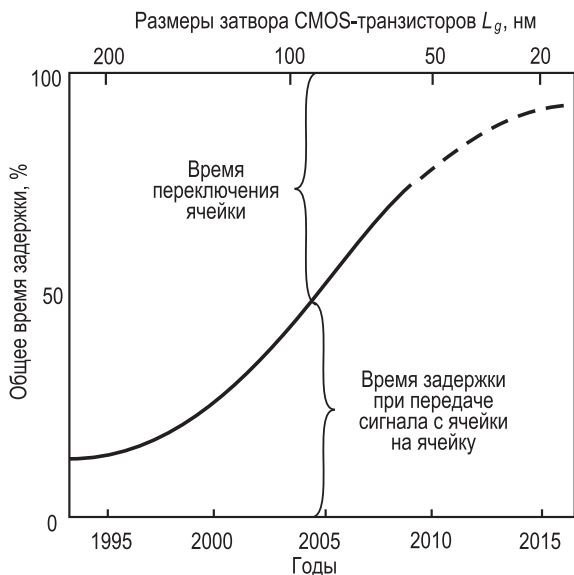


Рис. 5.16. Схематическое изображение соотношения между двумя источниками задержек, ограничивающих быстродействие больших интегральных схем по мере уменьшения размеров транзисторов (экстраполяция существующей тенденции в рамках традиционной планарной технологии)

теснение оксида кремния, используемого в качестве диэлектрика (диэлектрическая проницаемость SiO_2 $\epsilon \approx 4$), материалами с меньшим значением ϵ (нанопористые оксиды, полимеры и др.).

Оптоволокно. При необходимости передавать большие объемы информации с высокой производительностью на расстояния, превышающие несколько километров (а зачастую и несколько десятков метров) преимущества имеет оптоволоконная связь. Из-за гораздо большей несущей частоты (на 4–6 порядков выше, чем при радиосвязи в СВЧ-диапазоне) пропускная способность таких каналов на порядки величин больше, чем у традиционных радиотехнических. Существующие технологии позволяют создавать световолокна с чрезвычайно низкими коэффициентами затухания электромагнитных волн оптического диапазона. Это дает возможность передавать сигнал без промежуточного усиления на расстояния до 50...80 км и размещать множество информационных каналов в одном волокне (на разных несущих частотах). Для передачи сигнала на большие расстояния через каждые несколько десятков километров устанавливают промежуточные усилители (фотоприемник – электронный усилитель – лазер или квантовый оптический усилитель). Так, в трансатлантическом кабеле необходимо иметь около ста таких пунктов «подпитки» сигнала на каждом волокне.

Самым подходящим и наиболее широко применяемым материалом для световолокна в настоящее время является сверхчистый кварц (оксид кремния). Обычный диаметр нити – 125 мкм. Ее сердцевина (диаметром около 10 мкм) легирована диоксидом германия для создания радиального градиента коэффициента преломления и удержания луча вблизи центра волокна. Наименьшее затухание (потери информации) такое волокно имеет в ближнем инфракрасном диапазоне (при длине волны $\lambda = 1,3...1,6$ мкм).

Типичная скорость передачи данных по одному каналу составляет около 20 Гб/с, а с учетом размещения в одном волокне нескольких десятков таких каналов, работающих на разных частотах, – около 1 Тб/с на одно волокно. Для ориентира укажем, что в 30 томах Большой советской энциклопедии содержится всего несколько десятков гигабайт информации, которая будет передана по такому волокну менее чем за 0,1 с, а в кабеле может находиться до нескольких сотен отдельных световолокон. Преимущества оптоволоконной связи хорошо видны из сравнения ее основных характеристик с традиционными каналами связи (табл. 5.3).

Таблица 5.3. Основные характеристики линий связи

Характеристика	Средство связи		
	Витая телефонная пара	Коаксиальный кабель	Оптоволокно
Основной материал	Медь	Медь/полимер	Кварц
Диаметр, мм	2	10	0,2
Затухание, дБ/км	20	20	0,2
Полоса пропускемых частот (скорость передачи данных)	6 МГц	500 МГц	~ 10 ГГц на один канал, ~1 ТГц на одно волокно
Дистанция между промежуточными усилителями, км	1...2	1...2	50

Другим важным материалом оптоэлектроники является высокопрозрачный ферроэлектрический кристалл ниобата лития LiNbO_3 . Коэффициент преломления в нем может быть изменен приложением электрического поля. Это дает возможность модулировать и переключать оптический сигнал с помощью прикладываемого электрического напряжения. Еще одно ценное свойство ниобата лития – пьезоактивность, благодаря которому в нем можно генерировать акустические волны, действующие на проходящий свет как дифракционная решетка. Такой набор свойств позволяет создавать целое семейство оптоакустоэлектронных приборов и компонентов.

Большими преимуществами оптоволоконной связи являются отсутствие излучения во внешнюю среду, делающее ее более безопасной и защищенной от несанкционированного доступа, а также возможность экономии дорогостоящих цветных металлов.

Неотъемлемые компоненты оптоволоконной связи – лазеры, формирующие оптические сигналы, и фотоприемники, преобразующие их в электрические. В качестве активных сред для генерирования и усиления оптических сигналов обычно используют полупроводниковые гетероструктуры на базе арсенида галлия GaAs и других его соединений, включающих третий элемент (например, алюминий). Функцию фотодатчиков несут полупроводниковые фотодиоды, при этом необходимо обеспечить их высокую чувствительность в рабочей полосе частот и достаточное быстродействие.

Для переключений и перемаршрутизации (передачи сигнала с одного волокна на другое) используют микроэлектромеханические системы (*MEMS*), которые будут описаны в следующей главе.

Микроволновая связь. Альтернативой проводной и оптоволоконной связи, нуждающейся в материальном канале для передачи информации, является беспроводная связь с помощью радиоволн гигагерцевого (СВЧ) диапазона. Вся сотовая связь и значительная доля распространения телевизионного сигнала, навигационные, поисковые и спасательные работы осуществляются сейчас через радиоканалы и спутники связи, находящиеся на геостационарных орбитах.

Для создания СВЧ-техники, в частности резонаторов, необходимы материалы со специфическими характеристиками: проводники с низким поверхностным сопротивлением (вследствие скин-эффекта ток гигагерцевой частоты в металле течет в микрометровом приповерхностном слое; так, в меди толщина скин-слоя при частоте 10 ГГц равна 0,66 мкм) и диэлектрики с большим значением ϵ и малым затуханием (высокой добротностью). Хорошей заменой металлам могут стать высокотемпературные сверхпроводники, эквивалентное поверхностное сопротивление которых при частоте 10 ГГц в условиях сверхпроводимости примерно на 2 порядка ниже, чем у меди.

Монокристаллические высокочистые диэлектрики характеризуются очень низкими потерями. Так, сапфир в области температур 50...300 К имеет тангенс диэлектрических потерь (отношение рассеиваемой энергии к накопленной) 10^{-8} ... 10^{-5} при частоте 10 ГГц. Однако у него не очень высокая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon \approx 10$). Более привлекательные материалы, у которых величина ϵ составляет от нескольких десятков до нескольких сотен, пока не могут быть получены столь же чистыми химически и совершенными в микроструктурном отношении. Вследствие этого затухание в них значительно выше. Задача физиков и материаловедов заключается в создании теории рассеяния электромагнитной энергии различными структурными дефектами и разработке способов выращивания более совершенных монокристаллов.

5.2.4. Системы долговременной памяти

Целевой функцией устройств долговременной памяти является накопление и сохранение информации в течение длительного срока (годы) без обновления и энергопотребления. История та-

ких средств насчитывает тысячелетия и включает изобретение шумерами письменности на глиняных табличках, книгопечатного станка, фотографии, фонографа, грампластинок, магнитофона, магнитных и оптических дисков и многого другого.

Физические принципы современных средств энергонезависимого сохранения информации также многообразны. Их можно свести к шести основным группам (табл. 5.4). С точки зрения возможности записи и перезаписи пользователем, все системы хранения информации можно разбить на три класса:

- носители, формируемые производителем: книги, грампластинки, перезаписываемые компакт-диски;
- устройства и среды с возможностью однократной записи пользователем: фото пленка, перфокарты, компакт-диски;
- устройства и среды, допускающие многократные записи и перезапись: магнитофонная лента, дискеты, жесткий магнитный диск, перезаписываемые (RW) компакт-диски.

Таблица 5.4. Принципы и устройства энергонезависимого сохранения информации

Физический принцип действия	Примеры средств накопления и хранения информации
Механический	Грампластинки, перфокарты и перфоленты, наноотпечатки на подложке
Магнитный	Магнитная лента, магнитофон, дискеты, жесткие магнитные диски
Оптический	Фотография, голографическая запись; магнито-оптические компакт-диски, компакт-диски с носителями на фазовых превращениях твердого тела (аморфное/кристаллическое состояние)
Электрический	Выплавление током проводящих дорожек. Захват носителей глубокими ловушками в запрещенной зоне, устройства с ферроэлектрическим носителем
Молекулярный	Изменение зарядового состояния, структуры или конформации молекулы*
Спиновый	Изменение спинового состояния объекта (спинтроника)

* Находятся на стадии разработки.

Первоначально использовались преимущественно одномерные схемы энергонезависимого хранения информации и доступа к ней (перфолента, магнитная лента). Однако все современные средства имеют более быстрый двумерный доступ. В них носитель выполнен в форме диска, а записывающая или считывающая головка может быстро перемещаться вдоль его радиуса. Такая схема значительно сокращает время доступа к необходимому фрагменту записи (до единиц миллисекунд против многих секунд в одномерных системах). Голографический принцип записи, предусматривающий трехмерную форму хранения информации, пока не получил широкого практического применения.

Многомерные схемы записи и доступа к информации обуславливают необходимость комбинировать электрические, магнитные, оптические компоненты в соответствующих устройствах с прецизионными механическими приводами и актуаторами. Достаточно сказать, что расстояние между отдельными элементами записи (битами) в *CD*-диске составляет около 0,8 мкм, а в *DVD*-диске – 0,4 мкм. При этом диски диаметром 120 мм имеют объем памяти 650 Мб и 4,7 Гб соответственно. Нет никаких сомнений, что и в ближайшем будущем плотность записи будет нарастать (рис. 5.17), размеры, занимаемые одним битом на носителе, будут уменьшаться, а требования к точности позиционирования отдельных компонентов системы – увеличиваться.

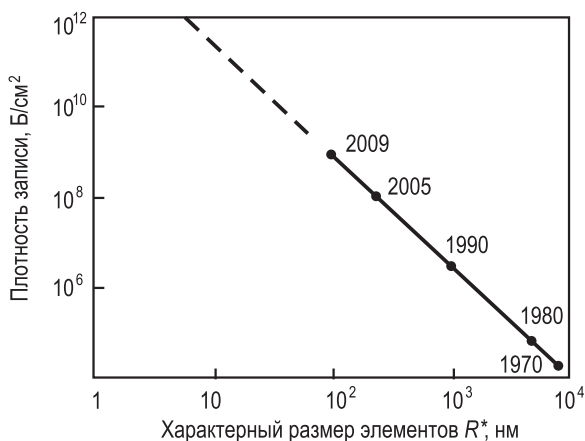


Рис. 5.17. Динамика изменения параметров средств записи и энергонезависимого хранения информации

Среди многих важных аспектов и проблем дальнейшего повышения плотности записи остановимся только на *ключевых* материалах-носителях и процессах, происходящих в них при записи (перезаписи) информации. Как видно из табл. 5.4, с позиций совершенствования систем накопления и хранения информации, наибольший интерес представляют магнитные, оптические, механические и структурно-фазовые характеристики сред, используемых для записи.

Магнитные средства хранения. Их конструктивной основой служит тонкая шайба из сплава алюминия и магния, покрытая для придания твердости и гладкости 10-микронным слоем стекла или аморфного фосфида никеля (рис. 5.18). На него напыляют слой хрома толщиной 20 нм, который служит подложкой для соб-

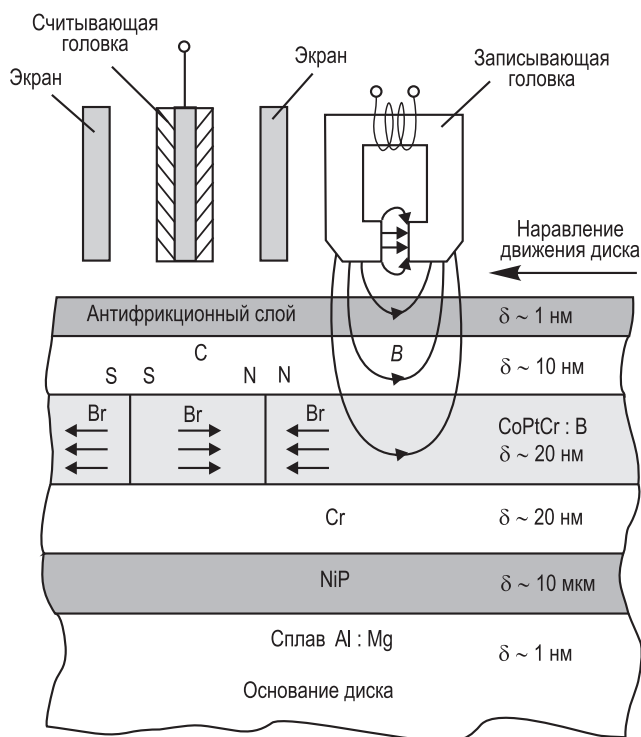


Рис. 5.18. Поперечное сечение жесткого магнитного диска с индукционной записывающей и считывающей магнитной головкой на эффекте гигантского магнетосопротивления (B — магнитное поле; масштабы и пропорции не соблюдены)

ственно магнитного носителя. Обычно им является слой магнитотвердого сплава кобальта, платины и хрома, легированного бором, толщиной 20 нм. Для придания необходимых трибологических свойств (снижения сил трения и износа) наружной поверхности диска и защиты магнитного слоя от механических повреждений, поверх последнего напыляют алмазоподобный углеродный слой (10 нм), а затем смазывающий (~ 1 нм).

Известно, что разрешение растет с уменьшением зазора между головкой и магнитным слоем и падением толщины последнего. В современных системах на жестких магнитных дисках оба размера приближаются к 10 нм.

Уменьшение поперечных размеров бита по мере уплотнения записи не может происходить до бесконечности, так как это приводит к резкому ухудшению отношения сигнал/шум. Шумовой компонент обусловлен в основном зеренной структурой магнитного слоя. Чем мельче зерно, тем ниже шум. Поэтому стремятся вырастить пористую структуру, представленную столбчатыми нанокристаллами. В современных жестких дисках на площади одного намагниченного бита умещается несколько сотен зерен размером около 10 нм. Иными словами, вклад одного зерна в общую намагниченность области, занимаемой битом, измеряется долями процента. Однако поддерживать данное соотношение по мере уменьшения размеров бита можно лишь до определенных пределов, поскольку устойчивость намагниченности к термическим флуктуациям падает с уменьшением размеров зерна. При некотором критическом значении последнего (зависящего от температуры T) ферромагнитные свойства исчезают и материал становится *парамагнитным* (эффект размерного суперпарамагнетизма). Для $T = 300$ К этот критический размер составляет несколько нанометров. При достигнутых к настоящему времени диаметру поперечного сечения зерна около 10 нм и $T = 300$ К время жизни намагниченного состояния оценивается величиной около 10 лет. Таким образом, в рамках существующей концепции предел миниатюризации записи на магнитном диске практически уже достигнут. Преодолеть барьер можно в искусственной магнитной среде, в которой отдельные зерна размером в несколько десятков нанометров будут разделены немагнитным веществом.

Уменьшение размеров бита потребует очень упорядоченного расположения магнитных областей в немагнитной матрице. Их можно создавать методами нанолитографии или контроли-

руемой самосборки. Уже имеются экспериментально осуществленные демонстрации эффективности такого подхода.

Магнитооптические системы. Принцип действия основан на магнитооптическом эффекте Керра, заключающемся в изменении плоскости поляризации плоскополяризованного света при взаимодействии с намагниченной поверхностью. (Плоскополяризованный свет – электромагнитные волны, у которых плоскости колебаний векторов магнитной индукции и напряженности электрического поля сохраняют определенную ориентацию в пространстве.) Средой, несущей информацию, является слой напыленного ферромагнетика, состоящего из железа, кобальта и тербия, толщиной около 25 нм (рис. 5.19). Поскольку он очень чувствителен к влаге, его с двух сторон защищают слоями нитрида кремния. Под нижним из них располагают отражающий слой алюминия с тем, чтобы свет дважды прошел через пленку ферромагнетика. Сигнал с фотодатчика появляется благодаря тому, что к опорному пучку, ответвленному оптическим расщепителем светового потока, добавляется отраженный луч с изменившейся плоскостью поляризации. Выходной сигнал через контроллер управляет подвижной оптической системой (для оптимизации взаимодействия светового потока с носителем).

Разогрев некоторой области пленки сфокусированным лазерным пучком и наложение внешнего магнитного поля позволяют создать намагниченную область и «вморозить» бит информации в носитель. Разумеется, требования к материалу носителя здесь гораздо выше и разнообразнее, чем при простом намагничивании записывающей магнитной головкой. Они могут обеспечиваться частичной заменой тербия другими редкоземельными элементами (гадолинием, диспрозием и др.), а железа – другими переходными металлами (кобальтом или никелем).

Системы с изменением фазового состояния носителя. Этот подход заключается в локальном изменении фазового состояния носителя сфокусированным лазерным пучком, сохранении полученной фазы как угодно долго, обнаружении и считывании записанного бита неограниченное число раз без разрушения информации и при необходимости стирания ее, т.е. возвращения материала в исходное фазовое состояние.

Наиболее удобный и освоенный к настоящему времени фазовый переход «кристаллическое состояние – аморфное состояние» уже используется в самых совершенных на сегодняшний день перезаписываемых (R/W) компакт-дисках формата *DVD*. Суть их действия заключается в следующем.

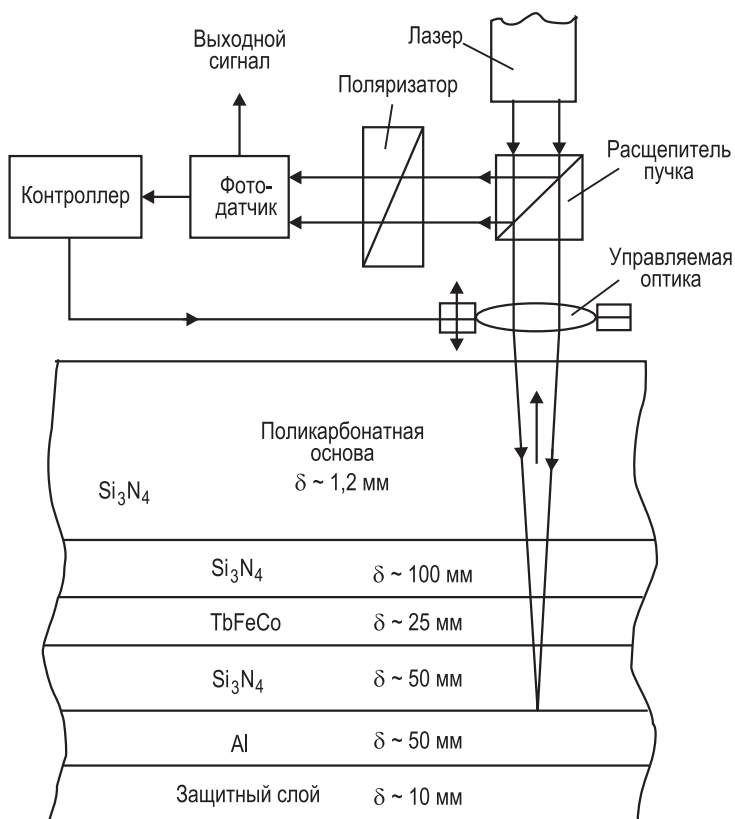


Рис. 5.19. Поперечное сечение магнитооптического диска и лазерная система считывания информации (масштабы и пропорции не соблюдены)

Первоначально носитель (обычно многокомпонентный сплав с температурой плавления около 500°C) находится в кристаллическом состоянии. С целью записи бита информации сфокусированный лазерный пучок коротким импульсом быстро нагревает небольшой участок носителя до температуры выше точки плавления T_m (рис. 5.20). После выключения света начинается интенсивный теплоотвод в окружающие холодные слои материала, и температура разогретого участка начинает падать с высокой скоростью (более 10^9 K/c в реальных условиях).

Высокая скорость охлаждения обусловлена малыми размерами перегретой области ($R^* \sim 100$ нм), что в соответствии с

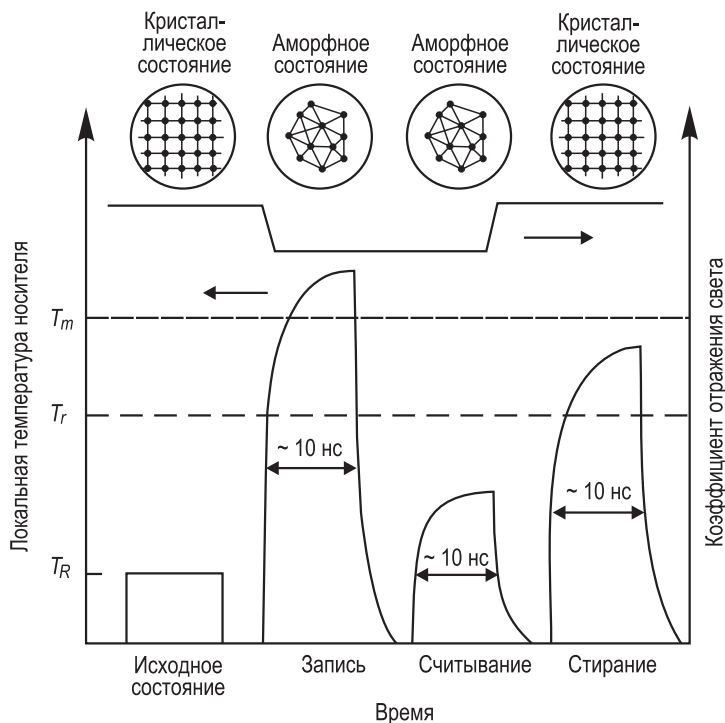


Рис. 5.20. Принципиальная схема записи, считывания и стирания информации в среде, испытывающей фазовый переход:

$T_m > T_r$ и T_R – температура плавления, рекристаллизации и окружающей среды соответственно

соотношением $\tau \approx (R^*)^2/\chi$ даст время охлаждения $\tau \approx 10$ нс (χ – коэффициент температуропроводности материала матрицы). Это приводит к фиксации атомной структуры жидкости и затвердеванию расплава в аморфном состоянии. Такое состояние имеет отличные от кристаллического оптические, электрические и другие характеристики. Фактически происходит запоминание бита информации, не требующее в дальнейшем затрат энергии для своего сохранения. Считывание происходит с помощью лазерного пучка меньшей интенсивности, которая не разрушает аморфного состояния. Для стирания этого бита необходимо снова разогреть соответствующий участок, но теперь до температуры рекристаллизации (существенно меньшей, чем температура плавления) и дожидаться полного перехода аморфной фазы в кристаллическую.

Переход в аморфное состояние из расплава при быстром охлаждении происходит в большом числе многокомпонентных сплавов при достижении критической скорости охлаждения v_c (рис. 5.21). Однако очень немногие сплавы обладают ярко выраженной разницей в оптических свойствах в кристаллическом и аморфном состояниях, не создают больших остаточных напряжений в матрице, рекристаллизуются с высокой скоростью при повышенной температуре и сохраняют аморфное состояние при комнатной температуре длительное время. Такой набор свойств, в частности, имеет тройной сплав германия, сурьмы и теллура. И закалка из расплава, и рекристаллизация аморфизированного участка в процессе стирания бита занимает в нем около 10 нс при достигнутой плотности записи около 1 б/мкм² (что соответствует приблизительно 100 Мб/см²).

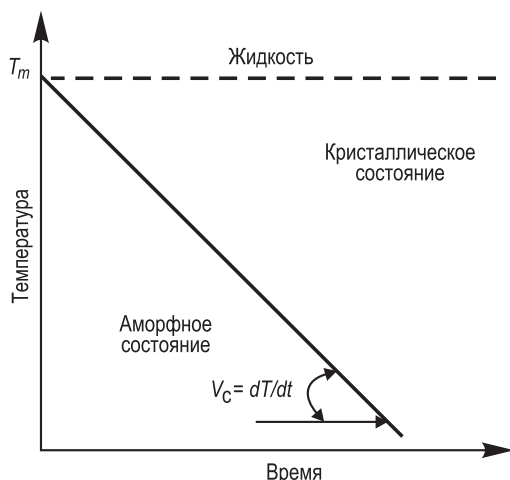


Рис. 5.21. Схема закалки с целью получения аморфного состояния:
 T_m — температура плавления; V_c — критическая скорость охлаждения, обеспечивающая полную аморфизацию

Дальнейшее увеличение плотности записи (вплоть до 10 Гб/см²) может быть достигнуто с помощью технологии, используемой в сканирующих зондовых микроскопах, работающих с ближним полем оптического излучателя.

Существуют также разработки, основанные на применении фазового перехода «кристаллическое состояние — аморфное состояние» в ячейках памяти прямого доступа (DRAM). В них используется разница в проводимости вещества, нахо-

дящегося в разных состояниях. Опытные образцы выдержали более 10^{12} циклов «запись – стирание» при скорости оперирования 100 МГц и рабочем напряжении около 1 В.

Флэш-карточка. Одним из видов энергонезависимой памяти являются флэш-модули. Принцип их действия основан на использовании двухзатворных полевых транзисторов, один из затворов в которых называется «плавающим». Подзатворный диэлектрик в них имеет трехслойную структуру. Два наружных слоя – это, как правило, традиционный в кремниевой технологии оксид кремния, внутренний – из другого диэлектрика (например, нитрид кремния) с глубокими ловушками носителей.

Подача напряжения на один из затворов приводит к заполнению данных ловушек носителями и изменению порога открывания канала «исток–сток» по другому затвору. Это и воспринимается электроникой как запоминаемый бит информации. При отключении питания существовавшее состояние ячейки сохраняется, т.е. такая память энергонезависима. Ее достоинством является относительная простота, высокая скорость обращения, а недостатком (в сравнении с памятью на жестких дисках) – весьма ограниченное число циклов «запись – перезапись» (максимум около 10^6). В настоящее время сегмент флэш-модулей – один из наиболее быстро растущих в мировом рынке микроэлектроники (рис. 5.22).

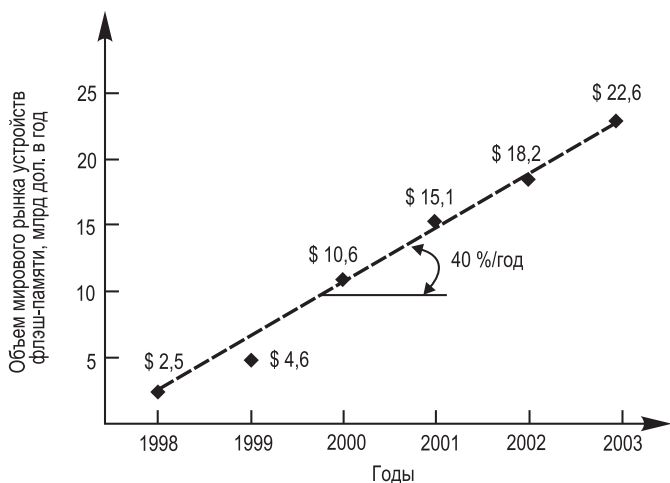


Рис. 5.22. Динамика развития одного из самых быстро растущих сегментов рынка компьютерной техники – устройств флэш-памяти

5.2.5. Микроэлектроника «рядом с кремнием»

Отчасти технологии, близкие к «кремниевым», уже были описаны в предыдущем параграфе, посвященном системам долговременного хранения данных. Другая мощная и перспективная ветвь данного направления связана с использованием бинарных полупроводниковых соединений, таких как силицид германия, карбид кремния, антимонид индия (соединение сурьмы и индия), арсенид галлия, фосфид индия, нитрид галлия, и других, более сложных по составу. К ним примыкают соединения элементов II и VI групп Периодической таблицы Менделеева – сульфид, селенид или оксид цинка, а также пористый и механически напряженный кремний.

Что касается полупроводников из соединений элементов III и V групп ($A^{III}B^V$ -соединений), то они привлекают внимание в первую очередь тем, что характеризуются высокой подвижностью носителей (табл. 5.5). Это автоматически увеличивает быстродействие созданных на их базе приборов. В отличие от монокристаллического кремния, на данных соединениях легко построить высокоэффективные лазеры и фотоприемники. Причем большой выбор базовых соединений и возможность усложнять их состав путем замещения части атомов другими (но из той же группы) позволяет глубоко варьировать ширину запрещенной зоны и спектральные характеристики приборов. Наконец, их можно выращивать хорошо освоенными в «кремниевой» технологии методами в виде монокристаллов, тонких пленок, эпитаксиальных гетероструктур, а также создавать интегральные микросхемы. Все это вместе взятое и стимулирует внимание специалистов к «заменителям» кремния.

Таблица 5.5. Электронные характеристики некоторых полупроводников

Характеристика	Материал				
	Si	GaAs	$In_{0,53}Ca_{0,47}As$	InAs	InSb
Подвижность электронов, $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	600	4600	7800	20 000	30 000
Электронная скорость насыщения, 10^7 см/с	1,0	1,2	0,8	3,5	5,0
Средний баллистический свободный пробег, нм	28	80	106	194	226
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,12	1,42	0,72	0,36	0,18

Другое важное направление использования альтернативных полупроводников – создание оптоэлектронных приборов, в первую очередь лазеров, светодиодов, фотоприемников и т.п.

Первые твердотельные лазеры на основе арсенида галлия и фосфида индия появились около 40 лет тому назад. Большую роль в их развитии и продвижении на рынок сыграли пионерские работы академика Ж.И. Алферова с сотрудниками, разделившего в 2000 г. Нобелевскую премию с Г. Кремером. За этот период сменилось несколько поколений полупроводниковых лазеров – от простейших на *p-n*-переходах и двойных гетероструктурах до приборов на квантовых колодцах и квантовых точках. Они нашли широкое распространение в телекоммуникациях (оптоэлектронные каналы связи), системах записи и хранения данных, устройствах бытовой и промышленной электроники. Обычно лазеры работают в ближнем инфракрасном диапазоне ($\lambda = 1,3...1,5$ мкм), отличаются высоким КПД преобразования электрической энергии в световую, как правило, достаточно надежны и имеют срок службы $10^4...10^5$ ч непрерывной работы. В течение последних 10 лет рынок их сбыта рос со скоростью около 50 % в год. В последнее время интенсивно растет производство «голубых» лазеров и ультрафиолетовых сенсоров на основе нитрида галлия.

Перспективной задачей является и создание интенсивных источников света на основе $A^{III}B^V$ -соединений. В настоящее время до 20 % вырабатываемой электроэнергии тратится на освещение, которое осуществляется малоэффективными лампами накаливания и люминесцентными светильниками. Замена их в быту, на производстве, автотранспорте полупроводниковыми светодиодами с высоким КПД и большим сроком службы позволит сэкономить огромное количество энергии и топлива.

Интересна и обратная задача – выработка электроэнергии с помощью полупроводниковых солнечных батарей. Для того чтобы такая энергетика стала конкурентоспособной в сравнении с традиционной, необходимо достигнуть КПД преобразования солнечного света на уровне 20 % или выше, т.е. иметь удельную мощность около 150 Вт/м^2 при стоимости батарей не более 30 дол. за 1 м^2 . Тогда себестоимость вырабатываемой энергии опустится до 3–4 центов за 1 кВт/ч , и несмотря на непрогнозируемые дневные вариации выработки и суточные пульсации мощности, которые необходимо сглаживать аккумулялирующими устройствами, солнечная энергия станет привлекательной для большой энергетики. Однако солнечные

батареи с такими характеристиками пока не созданы. Поэтому существующие гелиостанции не вносят значимого вклада в энергетический баланс больших территорий, хотя давно и успешно используются для питания автономных потребителей на Земле и в космосе.

Совершенствование микроэлектроники также возможно на базе различных модификаций карбида кремния, соединений кремния и германия и напряженного кремния. Первые обладают высокой термической устойчивостью, а остальные – повышенным быстродействием и пониженным потреблением энергии. Однако они не дают таких явных преимуществ, как соединения типа $A^{III}B^V$, хотя, с другой стороны, требуют гораздо меньших инвестиций и усилий для освоения. Сторонники этого направления считают, что совершенствование «кремниевых» технологий позволит получать необходимые нанoeлектронике структуры с шагом 25...30 нм на базе соединений $A^{III}B^V$ уже в ближайшие несколько лет.

Пористый кремний. Кремний в различных модификациях позволяет преобразовывать световую энергию в электрическую, что давно используется в солнечных батареях и фотоприемниках. Но обратный процесс – преобразование электрической энергии в оптическое излучение – в нем крайне неэффективен вследствие некоторых особенностей его зонной структуры. Однако в 1990 г. Л. Кэнхэм из Великобритании обнаружил, что в другой модификации – высокопористом кремнии – наблюдается фотолюминесценция с квантовым выходом до 10 % (квантовый выход – это отношение числа испущенных частиц к числу падающих на вещество). Вскоре было сообщено и об эффективной электролюминесценции из пористого кремния. Данный материал получают электрохимическим травлением поверхности монокристаллического кремния в плавиковой кислоте. В зависимости от режимов травления можно получать разные структуры пористости: систему каналов или столбиков диаметром от единиц до тысяч нанометров и глубиной от единиц до сотен микрометров (рис. 5.23). Величину пористости при этом можно варьировать от 5 до 95 %.

В структурах с высокой пористостью и наноразмерными порами или волокнами удельная поверхность может достигать сотен квадратных метров на грамм. По существу, образуется система параллельных квазиодномерных квантовых нитей, в результате чего энергетический спектр поверхностного слоя существенно изменяется (вследствие квантового размерного эффекта). Продолжительность обработки влияет на ха-

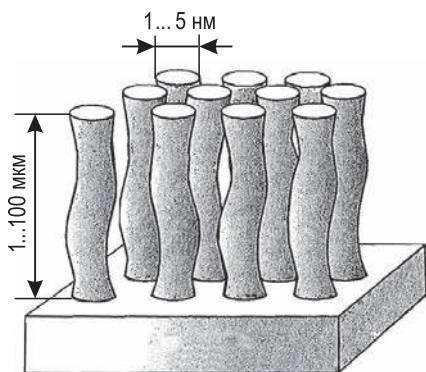


Рис. 5.23. Высокопористый кремний в виде «щеткой» из квантовых нитей, полученных электрохимическим травлением поверхности монокристаллического кремния

рактически получаемой приповерхностной структуры и, как следствие, на спектр люминесценции. Максимум спектра может лежать как в видимой, так и в ближней инфракрасной области (рис. 5.24). Таким образом, становится возможной генерация излучения красного, зеленого и синего цвета, что идеально подходит для создания цветных дисплеев, в которых можно использовать всего лишь один материал и одну технологию. Имея такой материал, можно создавать на поверхности подложки лазерные излучатели, фотоприемники и электронные компоненты, т.е. гибридные оптоэлектронные приборы, не выходя за рамки «кремниевой» материальной основы и технологии. Помимо того, пористый кремний может применяться в оптических интерференционных фильтрах, теплозащитных пленках как буферный слой для металлизации, в сенсорах и других изделиях опто- и микроэлектроники.

Напряженный кремний. Разработки приборов с использованием напряженного (т.е. упруго деформированного) кремния начались всего несколько лет тому назад, но компания *Intel* уже применяет его в своих серийных чипах для увеличения скорости переключения ячеек. Детали технологии не раскрываются, однако ясно, что растяжение кристаллической решетки под действием специально наведенных внутренних напряжений деформирует электронные орбитали ковалентных связей между атомами и делает подвижность электронов в зоне проводимости более высокой в направлении растяжения. Сжатие решетки, в свою оче-

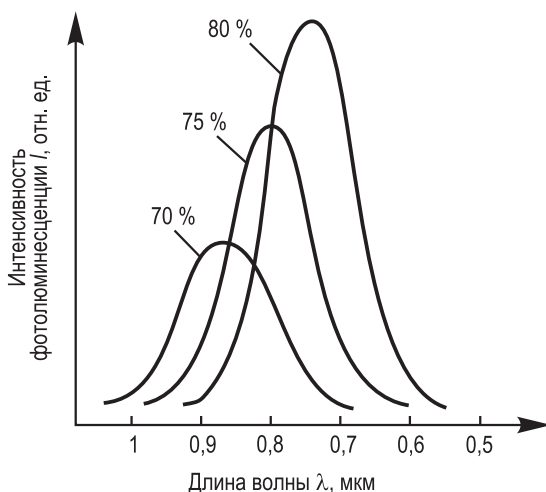


Рис. 5.24. Спектры фотолюминесценции пористого кремния при пористости, указанной на кривых

редь, увеличивает подвижность дырок. Дополнительно наносимые при повышенных температурах слои, имеющие отличные от кремния коэффициенты термического расширения, при охлаждении до комнатной температуры создают деформации необходимого знака. Деформация решетки кремния всего на 1 % дает увеличение скорости переключения в полевом транзисторе до 20 %. При этом себестоимость транзистора увеличивается всего на 2 %, что является ярким примером тому, как механические факторы могут сильно повлиять на электронные характеристики полупроводника и прибора на его основе.

5.2.6. Электроника «без кремния»

Рассмотрим некоторые перспективные направления развития «некремниевой» электроники, которые пока находятся в стадии фундаментальных разработок, сориентированных на создание нанoeлектроники следующего поколения. Эта наиболее радикальная стратегия развития электроники отказывается от использования кремния в качестве основы интегральных схем и предполагает разработку новых революционных нанотехнологий.

В зависимости от хиральности одностенных трубок, структуры и дефектности многостенных они могут иметь самые различные транспортные свойства. Так, электропроводность, имеющая квазиодномерный характер, определяется электронной зонной структурой, рассеянием носителей заряда на примесях и колебаниях атомов в узлах кристаллической решетки. В физике твердого тела тепловые колебания атомов принято описывать на языке квазичастиц – фононов. Это позволяет унифицировать подходы к взаимодействию электронов (и других частиц) с другими частицами и квазичастицами в твердом теле.

В бездефектных одностенных трубках с металлическим типом проводимости при низких температурах возможен баллистический режим переноса заряда, при котором величина проводимости G определяется соотношением Ландау: $G = 4e^2 / h$, где e – заряд электрона; h – постоянная Планка. Сопротивление такого проводника не зависит от его длины и составляет десятки килоом (в зависимости от числа квантовых состояний для носителей). Такой режим реализуется в случае, когда расстояние между контактами меньше длины свободного пробега носителей, что вполне реалистично для условий применения НТ в качестве соединительных проводников субмикронных размеров. Это очень удобно для выполнения внутричиповых соединений. Углеродные НТ были неоднократно испытаны экспериментально в данном качестве и показали прекрасные результаты. Так, в одной из недавних работ МСНТ демонстрировала стойкость в течение более чем 300 ч непрерывной работы при плотности тока j , равной $2 \cdot 10^{10}$ А/см²(!). Медный проводник такого сечения в этих же температурных условиях разрушается уже при $j \approx 10^7$ А/см². Для сравнения укажем, что плавкие медные предохранители миллиметрового сечения разрушаются при $j \approx 10^4$ А/см². Такая разница обусловлена улучшением условий теплообмена по мере уменьшения поперечного сечения проводника (при фиксированной длине проводника и прочих равных условиях величина площади поверхности теплообмена уменьшается пропорционально величине характерного поперечного размера, R^* , например, радиуса, а мощность джоулева тепловыделения – как R^{*2}).

Соединение двух ОСНТ с разной величиной или типом проводимости в одну нанопроволоку образует диод нанометровых размеров. Проще всего реализовать эту ситуацию, соединив трубки с различной хиральностью. Две скрещенные НТ, приводимые в касание (например, механически или элек-

трическим полем), также образуют диод, совмещенный с переключателем.

Нанотрубки со свойствами полупроводников могут использоваться в полевых транзисторах подобно кремнию. Роль регулируемого проводящего канала играет НТ, а роль изолированного затвора – кремниевая подложка с тонкой пленкой оксида на поверхности. Изменение напряжения на затворе от +6 до –2 В меняет величину проводимости канала почти в 10^5 раз. За несколько лет развития (впервые возможность создания транзистора на НТ была продемонстрирована в 1998 г.) удалось значительно улучшить характеристики нанотрубчатых полевых транзисторов и приблизить их к таковым у лучших «кремниевых» при значительно меньших размерах. На этих же принципах удалось построить экспериментальные логические приборы и ячейки памяти.

Число идей и практических вариантов использования НТ в наноэлектронике множится с каждым годом. Помимо традиционных подходов, применение нанотрубок в электронике дает и уникальные возможности, отсутствующие у кремниевой базы. Так, группой С. Ииджимы – открывателя НТ – в качестве ячейки памяти было предложено использовать короткую, закрытую с двух сторон трубку с размещенной в ней молекулой фуллерена C_{60} (рис. 5.25, а). Ван-дер-ваальсовы силы между ними нарастают вблизи концов НТ, что приводит к возникновению двухъямного потенциала. Одному крайнему положению молекулы C_{60} можно приписать логический «0», а другому – логическую «1». Переключение между этими состояниями можно обеспечить, поместив атом металла в полость молекулы фуллерена. Металл ионизуется, и в результате такой комплекс, называемый *эндоэдральным*, приобретает заряд или дипольный момент. Приложение электрического поля вдоль оси трубки приводит к перемещению этого «челнока» из одного крайнего положения в другое, что и обеспечивает управление ячейкой. Отключение поля не приводит к изменению достигнутого состояния, поскольку «челнок» находится в одной из двух потенциальных ям, т.е. реализуется долговременная память без энергопотребления.

Ученые Гарвардского университета предложили конструкцию запоминающей матрицы, в которой два ряда НТ расположены под углом 90° в параллельных плоскостях, разделенных зазором 1...2 нм (рис. 5.25, б). Такая система также характеризуется двухъямным энергетическим профилем, создаваемым силами упругости в самих трубках и ван-дер-

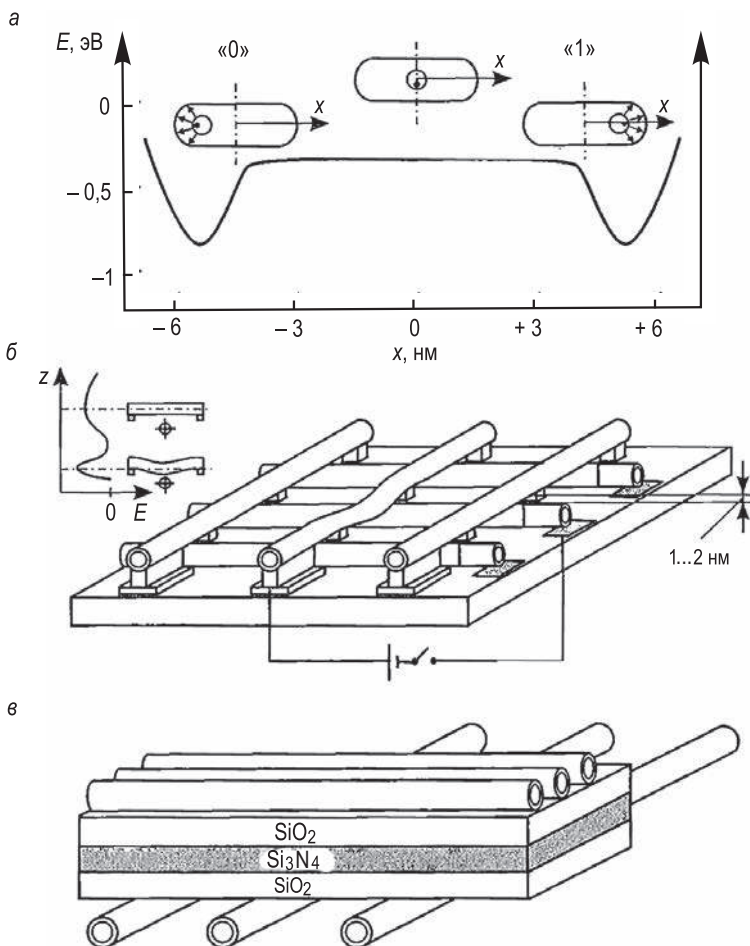


Рис. 5.25. Запоминающие устройства на НТ:

a — с молекулой фуллерена во внутренней полости; b — с локально деформируемыми трубками; $в$ — с изолирующим слоем, содержащим глубокие ловушки электронов

ваальсовыми силами притяжения между ними. Приложение разности потенциалов к любой паре трубок, принадлежащих разным слоям, т.е. к выбранному узлу матрицы, вызывает изгиб верхней трубки и ее притяжение к нижней. При достаточном напряжении (порядка единиц вольт) происходит касание

трубок, и сопротивление между ними падает на несколько порядков величины, что легко регистрируется обслуживающей электроникой. В правильно рассчитанной конструкции вандер-ваальсовы силы продолжают удерживать трубки в контакте и после снятия напряжения, т.е. тоже реализуется ячейка энергонезависимой памяти. Стирание запомненного бита информации можно обеспечить приложением напряжения к трубкам данного узла в одинаковой полярности. Одноименные заряды отталкиваются, что приводит к расщеплению трубок в узле и возвращению ячейки памяти в исходное состояние. Оценки, сделанные авторами на основе анализа сил и результатов экспериментов, учитывающие модули упругости, необходимые зазоры и прогибы «нанострун», показывают, что возможно создание матриц динамической памяти с размерами ячеек 5×5 нм, плотностью записи около 10^{12} бит/см² и быстродействием ~ 100 ГГц.

Еще один пример построения запоминающей матрицы на нанотрубках показан на рис. 5.25, в. Верхний слой трубок с металлической проводимостью отделен от нижнего, полупроводникового, трехслойным диэлектриком из оксида и нитрида кремния ($\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$). Таким образом, в каждой точке пересечения трубок образуется индивидуальный полевой транзистор. Внутренний слой из нитрида кремния способен захватить инжектированные носители (электроны, «впрыснутые» из НТ), что сдвигает величину критического напряжения открытия транзистора. Это и положено в основу принципа действия такой памяти, весьма сходного с освоенным в технологии флэш-карточек.

Несмотря на то что электроника на НТ обладает вполне приемлемыми электрическими характеристиками и может иметь плотность упаковки элементов, недостижимую в кремниевой технологии, для реальной конкуренции с последней необходим переход от лабораторных образцов к массовой технологии. Отдельные успехи в данном направлении уже достигнуты: существует множество способов выращивания и управления ростом НТ, их сортировки и выстраивания в заданные конфигурации, подведения контактов и т.п. Однако все это требует еще увязывания и объединения в единый технологический процесс с экономическими характеристиками, как минимум не уступающими кремниевой планарной технологии. Для массового использования таких наработок необходимо научиться выращивать трубки с заданными свой-

ствами в больших количествах и простыми способами соединять их в необходимые электрические схемы. Этого можно добиться различными методами, например формируя их в намеченных местах на подложке, пришивая к ним функциональные группы и создавая условия для самоорганизации и сборки. Большинство описанных в публикациях устройств на НТ в настоящее время созданы в единичных экземплярах в лабораторных условиях ценой больших затрат времени и труда. Их характеристики не отличаются хорошей воспроизводимостью и надежностью. Так что на пути к массовым технологиям необходимо еще преодолеть немало препятствий технического характера.

Еще более революционной выглядит перспектива перехода электроники с кремниевой основы на углеродную, построенную на базе *графена* – двумерного плоского слоя монокристаллической толщины. Он обладает рядом совершенно необычных свойств, что позволяет надеяться на создание уникальных элементов электроники, построенных на новых принципах. Это и одноэлектронные транзисторы, и сенсоры с экстремальной чувствительностью, и спинтронные устройства, и многое другое. Однако наука о графене делает только первые шаги, и очень трудно предсказать все возможные последствия ее развития.

5.2.7. Квантовые устройства и молекулярная электроника

Среди альтернативных подходов нанoeлектроники наиболее революционными являются те, которые приближают нас к квантовым пределам, положенным самой Природой, – один электрон, один спин, квант магнитного потока или энергии и т.д. Быстродействие при этом будет измеряться в терагерцах ($\sim 10^{12}$ операций в секунду), плотность записи информации достигать около 10^3 ТБ/см² (что на много порядков выше, чем сегодня), а энергопотребление сразу же снизится на несколько порядков. При такой плотности записи в винчестере размером с наручные часы можно было бы разместить фотографии, отпечатки пальцев, медицинские карты и биографии абсолютно всех жителей Земли или большую университетскую библиотеку.

Для оперирования в двоичной системе исчисления необходимы элементы, которые могут находиться в двух устойчивых (стабильных во времени и не разрушаемых тепловыми флук-

туациями) состояниях, соответствующих логическим «0» и «1», между которыми может реализовываться быстрое переключение. Такие функции вполне выполнит электрон в двухуровневой системе (например, в двухатомной молекуле), переходя с одного атома на другой. С создания такого *одноэлектронного устройства* (заветной мечты инженеров) началось бы освоение мира «одноэлектроники». Для сравнения упомянем, что современные электронные средства неэкономно «тратят» сотни-тысячи электронов на одну операцию.

Другая возможность заключается в переориентации спина электрона, у которого может быть только два устойчивых состояния в пространстве. Такие переключения не требуют перемещения электронов с места на место, как в традиционной электронике, и поэтому могут происходить за очень малое время ($\sim 10^{-15}$ с) и с минимальными затратами энергии. На этом принципе основывается совершенно новое направление в науке и нанотехнологии – *спинтроника*.

Большую перспективу применения в нанoeлектронике, наносенсорной технике и других областях имеют низкоразмерные квантовые структуры, интенсивно изучаемые физикой в последние несколько десятилетий. Обычно это полупроводниковые или сверхпроводящие объекты, имеющие атомарный масштаб в одном, двух или трех измерениях. Их свойства могут резко отличаться от объемных структур для того же материала вследствие яркого проявления квантовых закономерностей поведения.

Различные варианты основных технологий получения низкоразмерных структур – молекулярно-лучевой эпитаксии (наращивание одного кристаллического материала на другой в условиях вакуума) и химического осаждения – дают возможность получения двумерных (тонкие пленки), одномерных (квантовые проволоки) или нуль-мерных (квантовые точки) образований. Данные структуры уже используются и будут применяться еще шире в электронных и фотонных приборах. Большую роль в получении таких объектов играют процессы самоорганизации, в которых необходимая структура создается из менее упорядоченной путем самосборки.

В качестве наиболее известного применения низкоразмерных систем можно привести использование квантовых точек для создания лазеров, построенных на гетероструктурах. Квантовые точки имеют перспективы широкого применения и в детекторах инфракрасного излучения (в частности в области

длин волн 8...14 мкм, соответствующей максимуму теплового излучения человеческого тела), для создания суперплотной памяти с ячейками, в которые захватывается один или несколько электронов и др.

Одним из путей радикального обновления принципов схемотехники в электронике является использование сверхпроводящих элементов, основанных на эффекте Джозефсона – протекании сверхпроводящего тока через тонкий слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводника (если оба металла переходят в сверхпроводящее состояние, сопротивление контакта между ними исчезает). Элемент Джозефсона представляет собой две сверхпроводящие пленки, разделенные тонким слоем (~ 1 нм) диэлектрика. Такие сверхпроводники называют *слабосвязанными*, а саму сверхпроводимость в данной системе обозначают как «слабую». Принцип действия данных элементов основан на квантовых закономерностях поведения одного или нескольких джозефсоновских контактов, включенных в обычную электрическую цепь. Ток и созданный им магнитный поток в цепях при этом квантуются подобно тому, как квантуются электронные орбитали и уровни энергии в отдельном атоме. Из-за этого в кольце, состоящем из двух джозефсоновских контактов, включенных параллельно, может укладываться только целое число длин электронных волн, а внутри кольца может существовать не любой магнитный поток, а только кратный целому числу квантов магнитного потока $\Phi_0 = \hbar 2e \approx 2 \times 10^{-15}$ Вб, где e – заряд электрона; \hbar – постоянная Планка. Это обеспечивает автоматический переход от аналогового способа представления информации к дискретному. Использование слабосвязанных сверхпроводящих структур позволяет достичь в устройствах квантового кодирования и передачи данных предельно низких уровней шума и энергопотребления при рабочих частотах около 10^{12} Гц.

В физических лабораториях к настоящему времени разработано множество джозефсоновских элементов и устройств, имеющих обширные перспективы применения в качестве генераторов и приемников миллиметровых и субмиллиметровых излучений, логических элементов и ячеек памяти, устройств квантового кодирования и передачи данных, высокочувствительных датчиков магнитного поля, электрического заряда, напряжения, тока, теплового потока и т.д.

Элементы так называемой *быстрой одноквантовой логики*, в которых единицей информации является квант магнит-

ного потока, позволяют обрабатывать сигналы с частотами, превышающими 100 ГГц, при крайне низких потерях энергии. Особенно ценно то, что такая структура является одновременно и логическим элементом, и ячейкой памяти. Поскольку объем данных, передаваемых в сети интернет удваивается каждые 100–120 дней, в ближайшей перспективе даже наиболее передовые полупроводниковые приборы не смогут пропускать такие большие потоки. *Трехмерные сверхпроводящие структуры, состоящие из сложенных в стопу джозефсоновских электронных схем*, видятся как практически единственная реальная альтернатива планарным полупроводниковым микросхемам, которые сейчас используются для обработки больших объемов информации.

Освоение новых физических основ позволяет создавать принципиально новые классы вычислительных систем на квантовых низкоразмерных структурах – *квантовых компьютерах*. Уже разработаны квантовые алгоритмы вычислений, позволяющие решать задачи, которые заведомо неразрешимы с использованием традиционных компьютеров, основанных на детерминистической бинарной логике (управление состоянием классических ячеек, оперирующих логическими «0» и «1»). *Квантовый бит* (или *кубит* – наименьший элемент для хранения информации в квантовом компьютере) должен представлять собой квантовую когерентную двухуровневую систему, например объект, имеющий электронный спин $+1/2$ или $-1/2$. В такой гипотетической (пока) вычислительной машине информация хранится, обрабатывается и передается по квантово-механическим законам в виде волновой функции системы, состоящей из большого числа кубитов. Колоссальное увеличение объема и скорости оперирования информацией в этом устройстве будет обусловлено не просто уменьшением времени одной операции, а максимально возможным в природе распараллеливанием вычислений, лимитируемым только квантовым пределом. Одновременно на новом уровне смогут быть решены вопросы кодирования и криптографии. В настоящее время идут поиски подходящей для реализации кубита наноструктуры и развивается несколько подходов к решению этой проблемы. Представляется, что наноструктурированная джозефсоновская электроника как нельзя лучше подходит в качестве физической среды для конструирования квантовых компьютеров.

На основе двумерных сеток джозефсоновских контактов может быть также создан новый тип компьютерной памяти, строящийся не на базе традиционной логики, а использующий ассоциативную, распределенную по всей структуре памяти, подобно нейронным сетям живых организмов. Такая система будет способна распознавать образы, принимать оперативные решения в реальном времени в многофакторных ситуациях (например, в экономике, оборонных задачах, космических исследованиях и т.д.) без механического перебора всех возможных вариантов. Следует отметить, что наряду с горячими сторонниками описанного выше подхода, у квантовых вычислений и компьютеров имеются и строгие оппоненты, которые считают эту задачу в принципе нерешаемой.

Для реализации большинства описанных выше подходов (в частности, использующих сверхпроводимость и другие квантовые эффекты) необходимо глубокое охлаждение системы, чтобы подавить тепловые флуктуации, способные разрушить требуемую упорядоченность в системе (хотя к графенам это не относится – квантовые эффекты в них наблюдаются и при комнатной температуре). Создание сверхпроводимости, даже высокотемпературной, требует охлаждения системы до температуры жидкого азота (ниже 100 K), а сверхпроводимости в металлах – до температуры жидкого гелия (4,16 K). Это обуславливает дополнительные затраты средств и энергии. Поэтому криогенная электроника, очевидно, не будет конкурировать с традиционной полупроводниковой в существующих уже сейчас областях применения. Ее задача – обеспечить основу для новых поколений суперкомпьютеров и высокопроизводительных опорных телекоммуникационных систем, создание которых было бы коммерчески оправдано, несмотря на затраты, вызванные необходимостью глубокого охлаждения.

В настоящее время одним из наиболее продвинутых направлений применения сверхпроводимости структур с джозефсоновскими переходами является конструирование датчиков – регистраторов малых сигналов с чувствительностью около фундаментального квантового предела. Благодаря такой высокой чувствительности, в тысячи и десятки тысяч раз превосходящей характеристику традиционных полупроводниковых устройств, можно измерять заряды в тысячные доли электронного (если бы они существовали в природе) и магнитного полей, которые в миллионы раз меньше магнитного поля Земли. Наряду с рекордной чувствительностью датчики

на основе сверхпроводниковых квантовых интерферометров (комбинации контактов Джозефсона), называемых СКВИДа-ми, обладают исключительно низкими шумами. Это позволяет использовать их в бесконтактной медицинской диагностике (магнитокардиографы, магнитоэнцефалографы для регистрации деятельности сердца и мозга соответственно). На повестке дня – создание высокоразрешающей магнитно-резонансной томографии, позволяющей наблюдать функционирование органов, внутриутробное развитие плода и т.д. в реальном масштабе времени.

Еще одно альтернативное направление развития электроники, позволяющее реализовать многие ее функции и одновременно радикально уменьшить размеры отдельных элементов, – использование макромолекул и их фрагментов в электрических цепях. Многими специалистами молекулярная электроника рассматривается как реальный конкурент «кремниевой» электроники в недалеком будущем. Существуют два подхода к конструированию подобных устройств.

В *первом* подходе между электродами находится большое число молекул, которые образуют аморфную или поликристаллическую структуру. Электрический контакт с электродами и между отдельными молекулами осуществляется в случайных точках (рис. 5.26, *а*). Такие приборы можно назвать *объемными* *многомолекулярными системами*. Они уже широко приме-

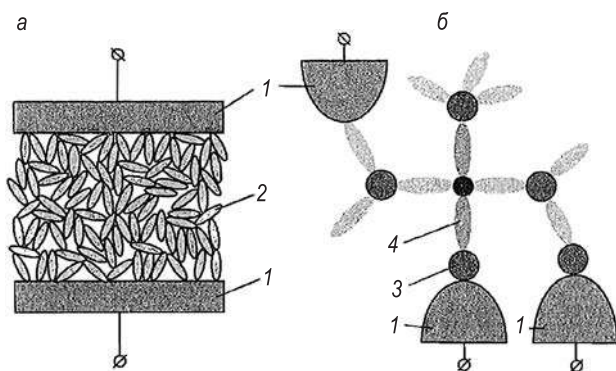


Рис. 5.26. Два подхода к моделированию молекулярных приборов:
а – объемных, с хаотическим расположением большого числа молекул; *б* – одномолекулярных с подключением электродов к определенным атомам и связям в молекуле;
 1 – электрод; 2 – молекула; 3 – атом; 4 – межатомная связь

няются при создании жидкокристаллических дисплеев, светодиодных излучателей и матриц на органических молекулах. Ведутся разработки логических компонентов электроники на базе полимерных пленок вместо кремния. Это позволит создавать мягкие, гибкие чипы, которые можно будет легко встраивать в бумагу, ткани, упаковочные материалы.

Во *втором*, более радикальном, подходе предлагается использовать одиночные органические молекулы (рис. 5.26, б) для создания ячеек памяти, логических ключей, излучателей и приемников света, соединительных проводников и других элементов наноэлектроники будущих поколений. В зависимости от природы задействованных подводящих электродов выделяют два подкласса приборов: чисто молекулярные (с молекулярными проводниками) и гибридные (с металлическими или полупроводниковыми проводящими мостиками). Ряд молекул, способных самоорганизовываться и образовывать упорядоченные двумерные и трехмерные структуры, представляет особый интерес для наноэлектроники. Такими объектами сейчас интенсивно занимается *супрамолекулярная химия*.

Впервые предложения использовать органические молекулы в качестве элементов электроники прозвучали в середине 70-х гг. XX в. Однако трудности манипулирования отдельными молекулами и подключения электродов к определенным ее местам заставили ученых ограничиться лишь теоретическим анализом проблемы и компьютерным моделированием конкретных ситуаций. Но развитие зондовых методов исследования и манипуляции отдельными атомами и молекулами позволило в конце прошлого века приступить к экспериментальным работам.

У макромолекул есть одно бесспорное преимущество перед малоатомными неорганическими кластерами (металлическими, полупроводниковыми): постоянство состава и свойств (для молекул данного вещества). Как уже упоминалось, характеристики кластеров со свойствами квантовых точек, проволок, ям и подобных нанообъектов очень зависят от числа атомов в них, которое при создании трудно контролировать с точностью до единиц. Постоянство же состава молекул предопределяет полную идентичность и отсутствие разброса параметров молекулярных элементов электроники в отличие от построенных на неорганических малоатомных кластерах. Ниже будут рассмотрены принципы и несколько конкретных реализаций мономолекулярных электронных компонентов.

Первая проблема, которая должна быть решена в молекулярной электронике, связана с созданием контакта подводящих проводников с молекулой в заданном месте. В принципе, для этого подходят как ковалентные, так и ван-дер-ваальсовы связи. Первые дают очень прочное соединение, но затрудняют возможность самоорганизации структуры, состоящей из нескольких молекул. Вторые допускают самоорганизацию, но не обеспечивают надежного соединения в условиях комнатной температуры. В качестве электродов удобно использовать золото благодаря его высокой устойчивости к окислению. Наиболее исследованной группой, образующей ковалентную связь с золотым электродом, является сульфогруппа (-SH, например, в тиолах). Это одна из весьма редких концевых групп в органических молекулах, способных образовывать ковалентную связь с благородными металлами, в частности с золотом. Возможно также применение пар «селен–золото», «сера–серебро» и др.

Потенциально органические молекулы способны выполнять практически все функции, которые сейчас обеспечиваются твердотельной полупроводниковой электроникой (табл. 5.6). Теоретически проанализировано множество молекулярных конфигураций, а для некоторых аналогов типичных «кремниевых» устройств получено экспериментальное подтверждение их работоспособности. Рассмотрим ряд характерных примеров.

Таблица 5.6. Фундаментальные свойства органических молекул и их возможные приложения в электронике

Свойство	Возможные приложения
Электрическая проводимость	Нанопроволоки, контакты, соединения, сенсоры, диоды, переключатели, транзисторы, интегрированные приборы
Оптоэлектронные проявления	Сенсоры, излучатели, дисплеи, фотоэлектронные переключатели, оптическая память и логика, процессоры
Молекулярный магнетизм	Магнитная память, процессоры, объединенные с памятью
Структурная и электронная изменчивость	Сенсоры, движители, актуаторы, сканеры, память
Конформационная лабильность	Сенсоры, переключатели, память

В качестве *проводников* перспективны молекулы, имеющие стержнеобразную форму (подобную обсуждавшимся выше НТ). Обычно это полимеры с регулярной структурой. Хорошими кандидатами на роль нанопроволок являются, например, цепи с чередующимися одинарными и двойными связями. Большой интерес в данном случае представляют также ароматические соединения и полимеры на их основе (политиофен, полипирол и др.), поскольку π -электроны в бензольном кольце делокализованы и хорошо соединяются в проводящие цепочки двойными или тройными связями (полифениленвинилен, полифениленэтинилен и др.).

Полимерные молекулы (алканы и др.) и материалы на их основе традиционно используются в качестве *диэлектриков*. Однако для создания нанометровых изоляционных прослоек им не хватает жесткости. Поэтому на роль молекулярных изоляторов просматриваются более жесткие тιοфенилзамещенные бенzenы, металлоорганические комплексы и другие соединения.

Объединение звеньев посредством донорно-акцепторных связей через связывающую группу создает молекулу с *вентильными характеристиками*, подобными *p-n*-переходу в полупроводниках. Из-за трудностей подключения электродов к определенным местам соответствующих молекул первоначально диодный эффект исследовали на квазидвумерных пленках Ленгмюра – Блуджетт мономолекулярной толщины. Однако с появлением зондовых микроскопов и манипуляторов через сульфогруппы удалось подсоединяться с помощью позолоченных электродов нанометрового масштаба и к отдельным полиароматическим молекулам. Это дало возможность создать молекулярные диоды с вполне приемлемыми характеристиками.

Следующая по сложности задача – *конструирование молекулярных переключателей и ячеек памяти*. Их физической основой могут быть различные бистабильные системы, построенные на базе органических молекул. Некоторые наиболее важные примеры таких систем и принципы их работы схематически изображены на рис. 5.15. К настоящему времени уже опубликовано несколько больших обзоров и книг по молекулярным переключателям. Классификацию данных устройств можно представить в виде двумерной сетки, по горизонтали у которой отложены переключающие факторы (нагрев, освещение, электрическое напряжение, магнитное поле и т.д.), а по вертикали – переключаемое свойство (проводимость, намагничен-

ность, поляризация и т.п.). В узлах этой сетки находятся молекулярные переключатели различных типов, реализованные на известных или сконструированных специально молекулярных системах. В качестве примера одного из них на рис. 5.27 показана схема триггера с двумя устойчивыми положениями, выполненная на катеноановой молекуле (катенаны – химические соединения, циклические фрагменты которых связаны подобно звеньям цепи, без участия химических связей). Она представляет собой два кольца, сцепленных между собой и способных менять положение относительно друг друга. Подключение электрического напряжения той или иной полярности и величины (в пределах от $-1,5$ В до $+2$ В) приводит к повороту одного из колец на 180° , а затем на 360° . Причем молекула бистабильна (устойчива в обоих положениях в отсутствие приложенного напряжения) и может рассматриваться и как переключатель, и как ячейка памяти. К настоящему времени найдено несколько десятков органических молекул, способных изменять геометрическую форму под действием света или в результате изменения зарядового состояния (процессов окисления–восстановления). Обычно это ароматические соединения с несколькими бензольными кольцами, катенаны, ротаксаны и др.

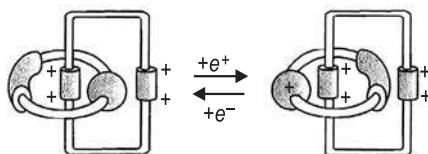


Рис. 5.27. Схема переключателя (ячейки памяти) на катеноановой молекуле, меняющей конформацию вследствие присоединения или потери электрона (окислительно-восстановительной реакции). В результате левая кольцообразная часть молекулы поворачивается относительно замкнутой правой части на 180°

Имеются сообщения о реализациях и *трехэлектродных молекулярных приборов* – аналогов полупроводниковых транзисторов, и оптоэлектронных устройств. Очень схематично единичные ячейки таких устройств показаны на рис. 5.28. Они состоят из двух основных электродов (анод A и катод C) и молекулы (или ее фрагмента), помещенной между ними. Управление ячейками может осуществляться несколькими способами. Для чисто электронных приборов это может быть третий электрод (G) или же другая молекула субстрата (S), связывающаяся с ос-

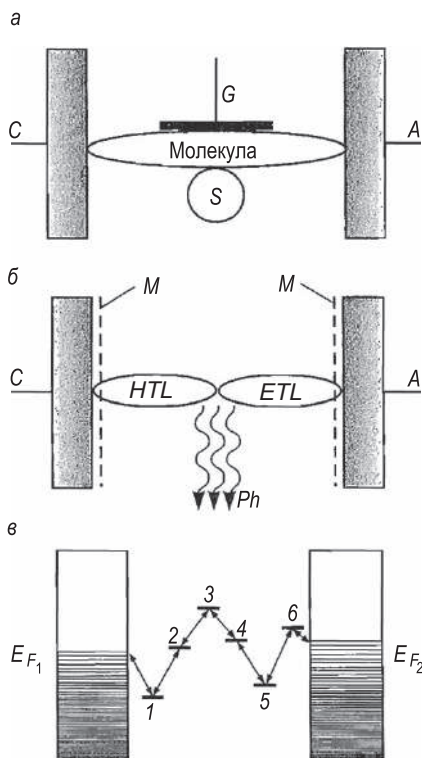


Рис. 5.28. Схематическое устройство отдельной ячейки молекулярного электронного устройства (а); оптоэлектронного устройства (б); схема дискретных энергетических уровней для носителя (1...6), перемещающегося между электродами с уровнями Ферми E_{F1} и E_{F2} (в):

C – катод; A – анод; G – управляющий электрод; S – молекула субстрата; M – моделирующий электрод; ETL и HTL – транспортный мостик с электронными и дырочными носителями соответственно; Ph – фотоны

новной. Такая структура принципиально схожа с известными полупроводниковыми устройствами (диодом, ключом, транзистором и т.д.), но имеет нанометровые размеры во всех измерениях. В этой связи электроны внутри нее могут иметь только дискретные уровни, по которым должен транспортироваться носитель, переходящий с уровня Ферми F_1 одного электрода на уровень Ферми F_2 другого электрода.

Аналогично может быть устроен и оптоэлектронный элемент (рис. 5.28, б). В общем случае он может содержать два

молекулярных фрагмента с электронной и дырочной проводимостью, что с легкостью позволяет создать светодиод в месте их соединения. Дополнительное управление может осуществляться вспомогательными модулирующими электродами, расположенными под катодом и анодом. На роль молекулярных мостиков претендует множество хорошо изученных молекул – НТ, полимеры, ДНК, РНК и другие органические молекулы.

Несмотря на большое число принципиальных вопросов и проблем, еще ждущих своего решения, уже созданы высокоплотные матрицы, содержащие до нескольких тысяч отдельных ячеек, выполняющих запрограммированные функции. Так, разработана экспериментальная матрица, использующая триггерный эффект в катанановом комплексе, схематически изображенном на рис. 5.27. Сначала с помощью ПАВ создают монослой молекул катенана, а затем помещают его между двумя слоями электродов. Нижние электроды выполнены из поликристаллического кремния и расположены на диэлектрической подложке, верхние – из напыленной пленки титана или алюминия. Электроды образуют матрицу из взаимно перпендикулярных проводников, обеспечивающих произвольное подключение разности потенциалов к любому узлу, что важно для создания чипов быстродействующей оперативной памяти. Эксперименты показали: при смене полярности напряжения наблюдается отчетливый гистерезис на вольт-амперной характеристике ячейки, что трактуется как результат поворота молекулярных колец в катенане и может использоваться для запоминания бита информации. Примеры других молекулярных устройств приведены в гл. 6.

* * *

Итак, твердотельная электроника, инициировав процесс миниатюризации техники около полувека назад, продолжает оставаться одним из лидеров нанотехнологической гонки. Она неумоимо генерирует новые идеи и демонстрирует уже почти полвека беспрецедентные темпы миниатюризации. В ближайшие годы продолжится совершенствование «кремниевых» технологий. Вместе с тем вырабатываются принципиально новые подходы к дальнейшему уменьшению размеров элементов и улучшению параметров микроэлектроники, особенно в областях нанотрубочной электроники, одноэлектроники,

спинтроники, молекулярной наноэлектроники, разработках квантовых вычислительных устройств, сверхпроводящих устройств и др. Эти подходы питают задачами и идеями не только смежные дисциплины (физическое материаловедение, информационные технологии), но и весьма далекие (медицину, криминалистику, молекулярную биологию, оборону и национальную безопасность, авиацию и космонавтику). Считается, что общий социально-экономический прогресс в ближайшие десятилетия будет в значительной мере определяться успехами в наноэлектронике и ИТ. В еще большей степени он будет зависеть от темпов развития и интеграции нано-, био-, информационных и когнитивных наук в объединяющее их наддисциплинарное учение.

ГЛАВА 6. НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРИБОРОВ, МАШИН И АППАРАТОВ

Изделия с размерами от 1 до 100 нм хотя бы в одном измерении, целиком выполненные методами нанотехнологий (например, сенсоры, приборы, микро- и наномашин, наносистемные устройства) – так называемая первичная нанопродукция.

Вторая группа – наносодержащая продукция – крупные объекты энергетики, машиностроения, приборостроения, транспорта, в которых имеются отдельные нанокомпоненты, узлы и устройства, а также наноматериалы, существенно улучшающие их технико-экономические характеристики или придающие этим изделиям новые, принципиально важные для них свойства.

Под *наноприборами* понимают устройства, содержащие наномасштабные механические, электронные, оптические или магнитные компоненты и служащие:

- для проведения измерений механических, электрических, тепловых и других характеристик наноструктур;
- определения состава и концентрации веществ в различных средах;
- диагностики и терапии в медицине и здравоохранении;
- борьбы с наркотрафиком и терроризмом;
- выполнения спецопераций в целях национальной безопасности.

Машина – устройство, выполняющее механические движения для преобразования энергии, материалов или информации.

Энергетические машины предназначены для преобразования различных видов энергии (в основном тепловой и электрической) в механическую (и гораздо реже – наоборот, например, в электромашинных генераторах электроэнергии). В таком качестве они называются *двигателями*. В нанотехнике большое значение также имеют *актуаторы* – разновидность двигателей, выполняющих, как правило, кратковременные прецизионные перемещения или серию перемещений на большие расстояния.

Рабочие машины подразделяются на *технологические*, преобразующие свойства и геометрические характеристики обрабатываемого объекта, и *транспортные*, меняющие толь-

ко его положение в пространстве. В НТ находят применение как те, так и другие, причем последние часто называют *манипуляторами* (особенно, если они имеют захваты и несколько степеней свободы).

Механические устройства в современных ИТ и технике используются мало, за исключением вспомогательных операций в системах долговременной памяти.

К *системам* будем относить устройства, сочетающие несколько физических принципов работы и соответствующие компоненты, например механику и электронику; механику, гидравлику и химический анализ; механику, оптику и электронику. В нанотехнике за ними закрепились следующие названия: микро- или наноэлектромеханические системы, МЭМС или НЭМС (англ. MEMS/NEMS); микрохимическая аналитическая лаборатория на одном чипе; универсальная аналитическая лаборатория, оптико-электромеханические системы. Микроаналитические лаборатории для жидких сред часто называют *искусственным языком*, а для газообразных – *искусственным носом*.

Далее кратко рассмотрим принципиальные основы функционирования, конструирования и методов изготовления изделий, содержащих механизмы и детали субмикронных и нанометровых размеров, а также поведение конструкционных материалов в наномасштабе.

6.1. Наномеханика

До каких же пределов миниатюризации при обсуждении механического поведения нанообъектов можно доходить, чтобы теория классической механики и хорошо отработанные методы инженерных расчетов и конструирования были все еще полезны?

Согласно законам квантовой механики координаты (траектория) свободной частицы и ее скорость могут быть определены с точностью, ограничиваемой принципом неопределенности Гейзенберга: $\delta(mv_x)\delta x \geq \hbar/2$, где m – масса частицы; v_x – составляющая ее скорости вдоль координаты x ; \hbar – постоянная Планка. Фактически он утверждает, что нельзя абсолютно точно определить положение и скорость любого тела одновременно. Чем точнее мы хотим определить его положение, тем менее точно будем знать его скорость, и наоборот. Как видно

из приведенного соотношения, принцип неопределенности актуален только для тел маленькой массы (порядка атомной). Для объекта, находящегося в потенциальной яме (вследствие взаимодействия с другими телами), степень локализованности может быть как угодно велика за счет роста неопределенности в скорости. Однако при длительностях измерения, превышающих периоды квантовых осцилляций (для всех мыслимых механизмов это условие заведомо выполняется), такая неопределенность не будет помехой в работе механизма.

Гораздо раньше квантовых могут возникнуть ограничения, связанные с неустраняемыми тепловыми флуктуациями. Простые оценки показывают, что, например, для чувствительных элементов атомно-силовых микроскопов, сенсоров и манипуляторов на основе консольно защемленной балки (кантилевера) амплитуда тепловых колебаний при комнатной температуре может достигать единиц нанометров, а для особо миниатюрных и обладающих малой жесткостью – десятков нанометров. Дополнительными источниками ошибок являются всегда реально существующие возмущения со стороны окружающей среды: микровибрации, акустические и конвективные помехи (в невакуумированных условиях), дрейфы, которые обусловлены термическими дилатациями и изменениями структуры и свойств материала (старением).

Другая важная особенность наномеханики – возрастание роли поверхностных сил (по отношению к объемным) по мере уменьшения размеров изделия. К первым относятся силы адгезии различной природы, капиллярные силы в присутствии жидкостей, силы сухого и жидкостного трения, электростатические силы, ко вторым – силы веса и инерции, электромагнитные силы. В частности, применительно к двигателям и актуаторам это означает, что, начиная с некоторых характерных размеров ($\sim 0,1 \dots 1$ мм в разных конструкциях) электромагнитный принцип действия энергетических машин (двигателей, актуаторов) становится неконкурентным по сравнению с электростатическим.

При более глубоком рассмотрении поверхностные силы должны быть расклассифицированы более тщательно.

Электростатическое взаимодействие помимо макроскопического электрического поля может быть обусловлено ионными или водородными связями, процессами внутримолекулярного переноса зарядов или его переноса между разными частицами и телами и др.

Квантово-механическое взаимодействие может привести к образованию ковалентных (обменных) и металлических связей, стерическому и борновскому отталкиванию на малых расстояниях.

В газовой среде из-за физической и химической адсорбции на поверхности могут образоваться пленки и капиллярные мостики между взаимодействующими телами.

Лапласовское натяжение σ_L может быть весьма сильным вблизи тел малых размеров: $\sigma_L \sim 1/R^*$.

В жидкостном окружении силы взаимодействия двух твердых тел или частиц сильно зависят от того, являются ли их поверхности гидрофильными или гидрофобными (т.е. притягивающими или отталкивающими воду). Ко всем этим силам в динамике добавляются *гидродинамические* и *вязкоупругие силы*, привносящие времязависимые моменты в характеристики взаимодействия. Наиболее дальнедействующими из перечисленных выше являются кулоновские и ван-дер-ваальсовы силы, действие которых может простираться на многоатомные расстояния.

6.2. Гидродинамика наножидкостей

Движение жидкостей (особенно содержащих высокомолекулярные соединения) в наноразмерных каналах, порах, мембранах, нанопористых средах сильно отличается от макроскопического. Для краткости всю специфику подобных ситуаций обозначают термином *наножидкости*.

Из общих соображений понятно, что при уменьшении поперечных размеров канала до сопоставимых с размерами движущихся по нему молекул свойства жидкости сильно изменятся по сравнению с макроскопическими. Эти обстоятельства необходимо учитывать во многих случаях, в частности при создании микроаналитических систем, таких как лаборатория на одном чипе.

Большинство методов химического анализа имеет дело с веществами в жидком состоянии (растворы, суспензии, эмульсии), поэтому необходимо знать гидродинамические свойства жидкостей, прокачиваемых по узким каналам таких систем. Задачи секвенирования ДНК (т.е. определения последовательности нуклеотидов в ней), сепарирования белков и других биомолекул, детектирования и распознавания вирусов и еди-

ничных молекул также нуждаются в понимании поведения растворов в подобных условиях.

В настоящее время методами нанотехнологии могут быть сформированы упорядоченные структуры с диаметром пор или каналов, согласованным с размерами многих биоструктур: митохондрий (~ 500 нм), вирусов (~ 50...100 нм), рибосом (~ 30 нм), белков (~ 5...20 нм), вторичных структур ДНК – ги-стонов (~10 нм), диаметром самих двойных спиралей ДНК (~2 нм). Это позволяет конструировать разнообразные устройства на основе новых принципов. Помимо перечисленного многие задачи смазки трущихся тел приводят к рассмотрению динамики жидкости в нанометровых зазорах.

Главными особенностями движения жидкостей в наноканалах можно считать следующие.

1. Как известно, характер течения (ламинарный или турбулентный) определяется безразмерным числом Рейнольдса: $Re = v d \rho / \eta$, где v – скорость течения; d – эффективный диаметр сечения канала; ρ и η – плотность и динамическая вязкость жидкости соответственно.

При любых разумных значениях параметров для течения микро- или наножидкостей ($v \leq 1$ см/с, $d \leq 10$ мкм, $\rho \sim 1000$ кг/м³, $\eta \sim 1...100$ мПа·с) величина $Re \ll 1$. В реальных устройствах с наноканалами число Рейнольдса обычно составляет $10^{-3}...10^{-5}$. Известно, что при $Re \leq 10^2$ устанавливается ламинарный режим течения. Так что течение наножидкостей в любых аналитических приборах заведомо будет *ламинарным*.

Бестурбулентное течение удобно для изучения и манипулирования деликатными биологическими молекулами, например ДНК. Вместе с тем следует учитывать, что при необходимости смешивания двух и более компонентов в строго ламинарном потоке можно рассчитывать только на диффузионный массоперенос. Но при малых d характерное время диффузии $\tau \approx d^2/D$ будет тоже невелико (D – коэффициент диффузии).

2. В большинстве случаев движение жидкости (как правило, электролита) по каналу приводит к появлению электрических зарядов противоположного знака на его стенках и в приграничном слое жидкости и образованию дебаевского двойного электрического слоя. Толщина этого слоя в жидкости может составлять десятки-сотни нанометров и быть сопоставимой с радиусом микроканала. Данное обстоятельство влияет и на свойства самой жидкой среды, и на характеристики ее движения.

3. Вследствие наличия зарядов в жидкости наложение внешнего электрического поля вызывает электроосмос – ее движение вдоль канала. По существу, это единственный удобный и широко используемый способ прокачки жидкостей через различные нано- и микрогидравлические системы. Скорость движения жидкости, обеспечиваемая электроосмотическим насосом, $v = \epsilon\phi E/\eta$, зависит от приложенного поля E , диэлектрической проницаемости жидкости ϵ и ее вязкости η , поверхностного потенциала ϕ и не зависит от длины и диаметра канала.

Течение жидкостей в наноканалах широко используется в различных нанотехнологиях. Просачивание растворов биомолекул через гели (случайно-пористые среды) в условиях действия электрического поля (электрофорез) применяют для адресной доставки лекарственных средств, сепарации и рассеивания смеси различных белков по их молекулярной массе, распрямления длинных молекул ДНК перед исследованием и секвенированием.

Гели – коллоидные материалы, размерами пор которых легко управлять в диапазоне от единиц до сотен нанометров. В последние годы разработан ряд нанопористых структур на основе алюмосиликатов, НТ, циклических органических соединений с упорядоченными, прямолинейными и практически монодисперсными (по диаметру) каналами. Они обладают превосходными характеристиками для фильтрации, сепарирования, сортировки и других процедур с наночастицами и макромолекулами.

Протекание жидкости через нанополости может происходить со скоростью на 5 порядков большей, чем предсказывает традиционная гидродинамика. Известно, что в наноканалах биологических структур именно так и обстоит дело. Формально, как будто у одной и той же жидкости вязкость при течении в наноканалах из органических материалов на порядки величины меньше, чем в макроканалах, т.е. имеет место сильный размерный эффект. Одна из задач нанотехнологий состоит в создании таких наногидравлических систем. Углеродные НТ с легкорегулируемым диаметром внутренней полости – удобный объект для разработки на их основе нанокапиллярных сред. Недавно были созданы мембраны, содержащие приблизительно 10^{10} МСНТ, пронизывающих полистирольную пленку под прямым углом. Измерение скорости протекания воды и органических растворов через эти наноструктуры показало,

что скорость движения жидкости в них приближается к таковой для биологических наноканалов. Полагают, что водородные связи выстраивают молекулы воды в упорядоченные цепочки, почти не взаимодействующие со стенками НТ, что и обеспечивает их движение почти без трения о стенки канала. Такие мембраны могут управляться приложением небольшой разности потенциалов и найдут применение в системах разделения жидкостей, сенсорной технике, медицине (для дозированного введения лекарств через кожу) и др.

Современные технологические возможности позволяют создавать в перегородке между двумя сосудами единичные глубокие каналы с заданным сечением. Поперечные размеры канала можно согласовать с размерами и формой растворенных в сосудах молекул. Между сосудами прикладывают небольшую разность потенциалов и измеряют протекающий ток. При попадании молекулы из раствора в канал (для этого в одном из сосудов давление устанавливают несколько выше, чем в другом) электрическое сопротивление в цепи скачкообразно меняется. Таким способом можно не только пересчитывать молекулы поштучно, но и распознавать их, измерять длину и т.д. (имеются результаты, полученные на ДНК и других макромолекулах).

6.3. Нанотрибология

Принимая во внимание высокую роль поверхностных сил и приповерхностных явлений в функционировании нанотехники, обсудим особенности трения, смазки и износа, изучением которых на уровне наномасштаба занимается *нанотрибология*.

Любые твердые тела при их соприкосновении друг с другом, даже если они кажутся очень гладкими, взаимодействуют не по всей поверхности прилегания, а только в местах непосредственного контакта – в вершинах микро- и нанонеровностей (площадь реального контакта может в десятки-сотни раз быть меньше кажущейся поверхности прилегания). В процессе скольжения одного микрошероховатого тела по другому между микро- и нановыступами кратковременно осуществляются (создаются и тут же разрываются) динамические наноконтакты, в которых происходят сложные физико-химические явления. Таким образом, внешнее трение макроскопических тел рассматривают как сложный комплексный процесс взаимодействия большого числа микро- и

нанонеровностей на поверхностях контактирующих тел с участием межмолекулярных сил, адгезии, микро- и нанодетформации и разрушения материала, протекания специфических механохимических реакций и электрофизических явлений, заканчивающихся структурной и химической модификацией приповерхностных слоев и эмиссией электронов, фотонов, ионов и нейтральных частиц.

Аналогичные ситуации возникают и в большом числе других процессов, начинающихся с наноконтактного взаимодействия: атомно-силовой микроскопии, шлифовке, абразивном износе, тонком помоле в шаровых и струйных мельницах, в скользящих электрических контактах и др. Жидкость (например, смазывающая или охлаждающая), будучи зажата в тонких зазорах между контактирующими телами (особенно в зазорах, сравнимых с размерами молекул), также ведет себя совсем не так, как в объеме. Раздел науки, занимающийся изучением поведения жидкостей, содержащих наночастицы или протекающих в очень узких каналах, получил название *нанофлюидика*. Вполне естественно при этом желание понять природу динамических наноконтактных процессов, адгезии, смазки, трения и износа на фундаментальном уровне.

Первый шаг в данном направлении – экспериментальное изучение ситуации в отдельных кратковременно существующих микро- и наноконтактах. Затем путем интегрирования (или усреднения) по поверхности можно осуществить переход к макроразмерам. Так как этот подход требует нанометрового разрешения в эксперименте, он стал доступен лишь в последние годы в результате развития техники наноиндентирования и контактной атомно-силовой микроскопии.

Следующий шаг на пути создания физической теории трения и износа – переход к исследованиям в атомарном масштабе. Они также стали возможными в результате совершенствования сканирующих зондовых микроскопов, в частности атомно-силовых, работающих в режиме латеральной моды, посредством которых можно смоделировать различные процессы в динамических наноконтактах (рис. 6.1). После этого исследования трения и износа перешли на качественно новый уровень, и вновь возникла серия вопросов. Например: как взаимосвязаны характеристики макроскопического, наноскопического и атомарного трения; как объяснить и спрогнозировать параметры макротрения исходя из фундаментальных знаний свойств взаимодействующих атомов и микротопологии

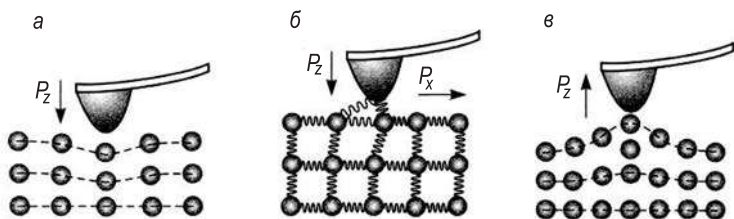


Рис. 6.1. Физическое моделирование элементарных процессов при трении и износе с помощью атомно-силового микроскопа:

а – локальное деформирование нормальной силой; *б* – трение и износ при скольжении; *в* – образование и разрыв «мостиков» при адгезионном залипании и разрыве локального контакта

поверхности; наконец, как управлять внешним трением на основе этих знаний; т.е. создавать пары с большим трением и диссипацией энергии (например, для тормозящих узлов, фрикционов, муфт сцепления и т.д.) или, напротив, – с малым трением (для подшипников скольжения, направляющих и т.д.)? Причем в последнем случае желательно найти условия, в которых трение упало бы до нуля и реализовалось «сверхскольжение», аналогичное сверхпроводимости или сверхтекучести. Принципиальных препятствий для этого не существует, и в некотором смысле такие режимы уже найдены и опробованы. Кратко опишем последние результаты.

На ряде материалов (чистые монокристаллические металлы, ионные кристаллы, пиролитический графит, дисульфид молибдена и др.) достигнуто атомное разрешение в регистрации сил трения при движении иглы атомно-силового микроскопа вдоль поверхности. Для некоторых условий сканирования можно добиться полной обратимости движения и равенства нулю средней величины латеральной силы, т.е. осуществить перемещение одного тела по поверхности другого без трения. Несколько лет назад такой режим удалось реализовать в специально сконструированном атомно-силовом микроскопе. Путем поворота чешуйки графита, захваченной зондом, можно подобрать определенные ее разориентации по отношению к поверхности графитового образца, при которых диссипации энергии при скольжении не происходит. Такое взаимодействие и режим скольжения называют *структурной смазкой* или *сверхсмазкой* (по аналогии со сверхпроводимостью или сверхтекучестью).

Попытаемся согласовать вышеуказанные результаты с закономерностями трения в макромасштабе. Напомним, что со времен Леонардо да Винчи считается, что в первом приближении сила трения не зависит от площади контакта и растет пропорционально силе нормального давления (закон Амонтона – Кулона). Причины независимости силы трения от площади макроконтakta предположили Боуден и Тейбор: реальная (физическая) площадь контакта намного меньше кажущейся, поскольку взаимодействуют лишь выступы и неровности на обеих поверхностях, и так как по мере роста нормальной силы эта реальная площадь контакта нарастает (хотя и нелинейно в общем случае), в результате увеличивается и сила трения. В любом случае ввиду действия размерных эффектов различной природы абсолютные значения латеральной силы при атомарном трении остаются значительно более низкими, чем при макроскопическом трении.

Таким образом, можно констатировать, что изучение трения на уровне атомарного масштаба позволит подвести фундаментальную основу под один из старейших разделов механики – науку о силах внешнего трения. Кроме того, можно надеяться на успешную реализацию таких условий, в которых силы трения между нанообъектами исчезнут или, по крайней мере, станут значительно меньше, чем в макроскопии.

Скольжение абсолютно сухих твердых тел, скорее, – исключение, чем правило. В атмосферных условиях на неподвергнутых специальной обработке поверхностях всегда присутствуют загрязнения, адсорбированные из окружающей среды молекулы и влага, во многих случаях для снижения трения и износа смазывающие жидкости вводятся специально. Понимание на молекулярном уровне природы и особенностей трения и износа здесь осложнено учетом большого числа факторов: нагрузки, скорости скольжения, вязкости жидкости, температуры и др.

В общем случае трение в тонких пленках можно представить в виде кривой Штрибека (рис. 6.2). На ней ясно видно, как радикально могут меняться свойства пленки в зависимости от ее толщины и, как следствие, силы трения при переходе от граничного режима скольжения к объемному. Реальные зависимости, как правило, сложнее данной схематической и требуют экспериментального изучения для каждой комбинации твердое тело – жидкость – твердое тело.

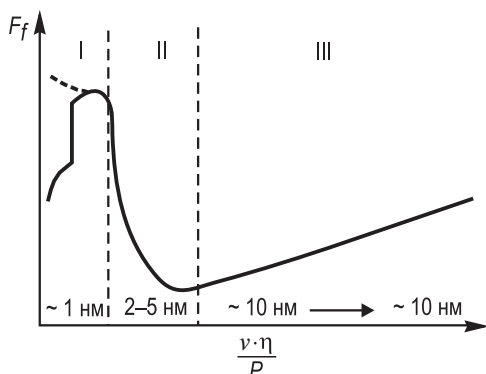


Рис. 6.2. Эмпирическая кривая Штрибека, описывающая общий характер зависимости силы жидкостного трения F_f от скорости скольжения v , вязкости жидкости η и нормальной силы P . Выделены три основных режима скольжения: пограничный (I), объемный (III) и промежуточный (смешанный, II)

Как уже упоминалось, при толщине пленки в несколько молекулярных слоев свойства жидкости сильно отличаются от объемных. В каналах из неорганических материалов этому соответствует граничный режим скольжения с высокой эффективной вязкостью и аномально большой силой трения. В отличие от объемного ньютоновского трения, особенности скольжения в таком режиме в гораздо более сильной степени зависят от типа и молекулярной структуры жидкости (вода, ПАВ, масло, полимерные среды и т.д.).

Атомно-силовая микроскопия, в особенности в латеральных модах, предоставляет большие возможности для изучения процессов смазки и реологического поведения жидкостей в нанослоях. Современное состояние зондовой микроскопии таково, что эти исследования можно проводить на уровне единичных молекул или монослоев, расположенных между зондом и подложкой. Трение на уровне наномасштаба, в частности в тонких слоях жидкости, только начинает изучаться на современном физическом уровне и таит в себе множество нераскрытых возможностей, поэтому нет сомнений, что будут найдены новые решения одной из старейших технических проблем – управления жидкостным трением на основе фундаментальных принципов и подходов.

Атомно-силовые микроскопы и скретч-тестеры (от англ. *scratch* – царапать) на базе современных наноиндентоме-

тров позволяют проводить исследования характера повреждений, накапливающихся в приповерхностных слоях, в нанометровой шкале, а в ряде случаев и в атомарном масштабе. При латеральном перемещении зонда, прижатого известной нормальной силой к испытываемой поверхности, выявляется зависимость коэффициента трения и глубины поврежденного слоя от величины давления. Варьирование скорости латерального перемещения зонда дает возможность более полного исследования трибологических характеристик и механизмов повреждения приповерхностных слоев. Все это вместе взятое позволяет разрабатывать модели износа и деградации трущихся поверхностей на атомарном уровне и сравнивать их с существующими микро- и макромоделями, развивая и придавая последним большую фундаментальность и обоснованность.

6.4. Производство микро- и наноприборов

На начальном этапе разработки и промышленного производства микро- и наноприборов, машин и систем применяли освоенные в микроэлектронике технологии: литография, осаждение пленок, сухое и мокрое травление. В последние годы к ним добавилось соединение хорошо очищенных плоских поверхностей (*substrat binding*) кремниевых, кремний-германиевых, стеклянных и других пластин в биморфную или многослойную конструкцию путем использования ван-дер-ваальсовых сил и диффузионного сваривания при повышенных температурах.

Однако по мере выдвижения все новых и новых требований к составу продуктов, их функциональности и степени интегрированности в дополнение к традиционным были созданы и стали развиваться специальные технологии. В частности, в середине 1990-х гг. были предложены объемные технологии, использующие комбинированное изотропное/анизотропное сухое травление и металлизацию.

Сухое травление, как правило, основано на взаимодействии плазмы инертного газа с обрабатываемой поверхностью. Оно позволяет прорезать более анизотропные и глубокие пазы (с отношением глубины к ширине до 30), чем мокрое травление. Предложено и апробировано сухое селективное химическое травление и в паровой фазе реагентов-травителей. Эти технологии дают возможность вытравли-

вать пазы сложной конфигурации в подложке не только во вскрытых окнах (как в планарной технологии БИС), но и выполнять подтравы, каналы, полости под уже сформированными элементами, частично или полностью освобождая их от подложки и делая подвижными. Таким образом, изготавливают гребенчатые электростатические актуаторы, емкостные датчики, двигатели, зеркала, клапаны, кантилеверы, струны и т.п.

Правильно выбирая селективные травители, можно не только изотропно вытравливать материал, подлежащий удалению, но и использовать анизотропию свойств этого материала (если она существует). Специально подобранные травители могут обеспечивать высокое отношение скоростей травления в различных кристаллографических направлениях, что бывает очень полезно в ряде ситуаций (например, при удалении материала из-под сформированных на подложке элементов). Так, отношение скорости травления монокристаллического кремния в водном растворе КОН для плоскостей (100) и (111) отличается примерно в 400 раз.

Приемами, весьма схожими с применяемыми в планарных полупроводниковых технологиях, можно сформировать на поверхности кремниевой или другой подложки и закрытые полости, и сообщающиеся друг с другом и с окружающей средой микроемкости. Затем они могут использоваться как элементы сенсоров и актуаторов. Поскольку данные технологии весьма близки и оперируют одними и теми же материалами (моно- и поликристаллическим кремнием, оксидом кремния, нитридом и карбидом кремния, металлами, полимерами и т.д.), микро- или наномеханическое устройство и обслуживающую его электронику очень легко изготовить в рамках одного технологического процесса на одном чипе. Это и есть магистральный путь создания интегрированных микро- и наноэлектромеханических систем, которые быстро завоевывают сейчас всевозможные рынки.

Разработано и освоено несколько видов «микромашинной» обработки, позволяющей получать изделия и элементы с латеральными размерами 200 нм и менее при высоком аспектном отношении (100 и более). Они основаны на методах рентгеновской литографии, наноимпринтинга, глубокого ионного

травления и др. Примеры изделий, полученных этими методами, показаны на рис. 6.3.

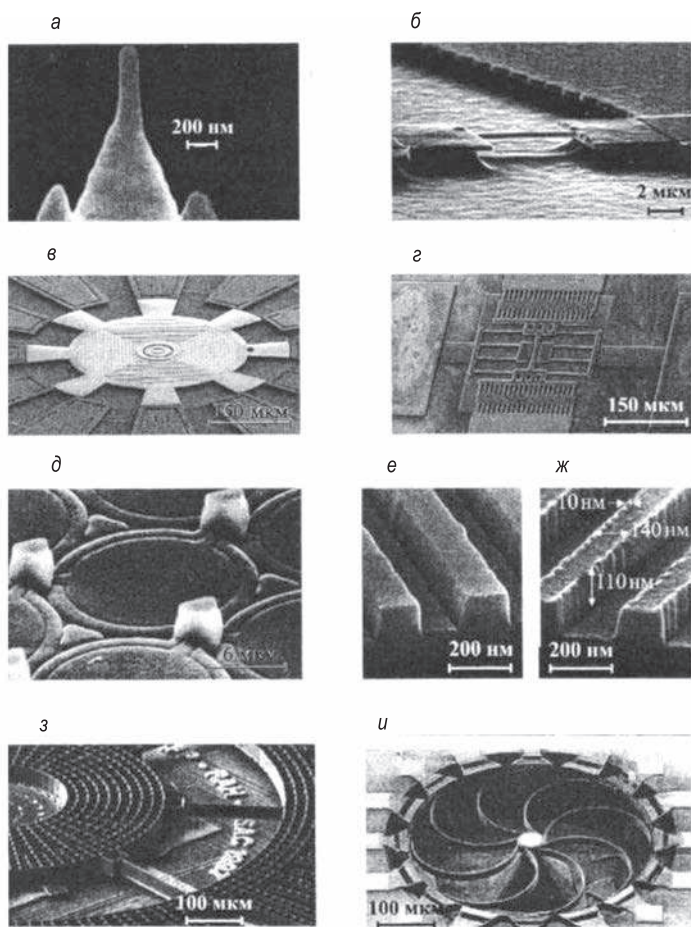


Рис. 6.3. Примеры компонентов микросистемной техники (МЭМС/НЭМС):
а – зонд атомно-силового микроскопа; *б* – струнный наносенсор; *в* – электростатический микродвигатель; *г* – электростатический актуатор; *д* – матрица мембранных микродатчиков давления; *е* – кварцевый штамп для создания отпечатков методом нанопринтинга; *ж* – отпечаток на кремниевой подложке, полученный с помощью штампа, изображенного на предыдущей электронной микрофотографии; *з, и* – роторы вращательно-колебательных микрогальванометров

6.5. Сенсоры

Современная микроэлектроника и персональные компьютеры преобразили информационную и производственную сферу, а затем в значительной степени и быт человека. Но они оперируют электрическими величинами в цифровой форме, а в окружающем нас мире господствуют неэлектрические сигналы и факторы в аналоговой форме (температура, давление, влажность, освещенность, химические и бактериологические свойства продуктов питания, воды, воздуха; электромагнитные и радиационные поля, положение и скорость объекта и т.п.). Для создания интерфейса – каналов и средств взаимодействия между окружающей средой и электронной техникой – необходим набор устройств, оснащенных датчиками (сенсорами в более общем представлении), которые воспринимают информацию о состоянии всех тел и физических полей, существенных для решения поставленных задач. И чем более гибкие и интеллектуальные производственные, транспортные или бытовые системы мы намерены создавать, тем большее число параметров и с большим быстродействием необходимо учитывать.

Сенсорами, в самом широком смысле этого термина называют первичные преобразователи сигнала (энергии) одной физической природы в сигнал другой природы. Ограничимся рассмотрением только электронных сенсоров, преобразующих внешние воздействия и стимулы в электрический сигнал (рис. 6.4). Формально разобьем их в соответствии с основным конструктивным признаком на деформируемые и недеформируемые мембранные, струнные и консольно-балочные. Деформируемые устройства, как правило, могут работать и в обратном режиме, т.е. преобразовывать электрический сигнал в механическое движение.

К сенсорам предъявляют разнообразные и часто взаимоисключающие требования, поэтому удовлетворить их одновременно в одной конструкции невозможно. Как и в любой инженерной деятельности, задача может быть решена на основе компромиссов. Приведем перечень обычно предъявляемых к этим преобразователям требований:

- высокая чувствительность;
- большой динамический диапазон входной величины;
- простой вид функциональной зависимости между входным сигналом и выходным (желательно линейной);

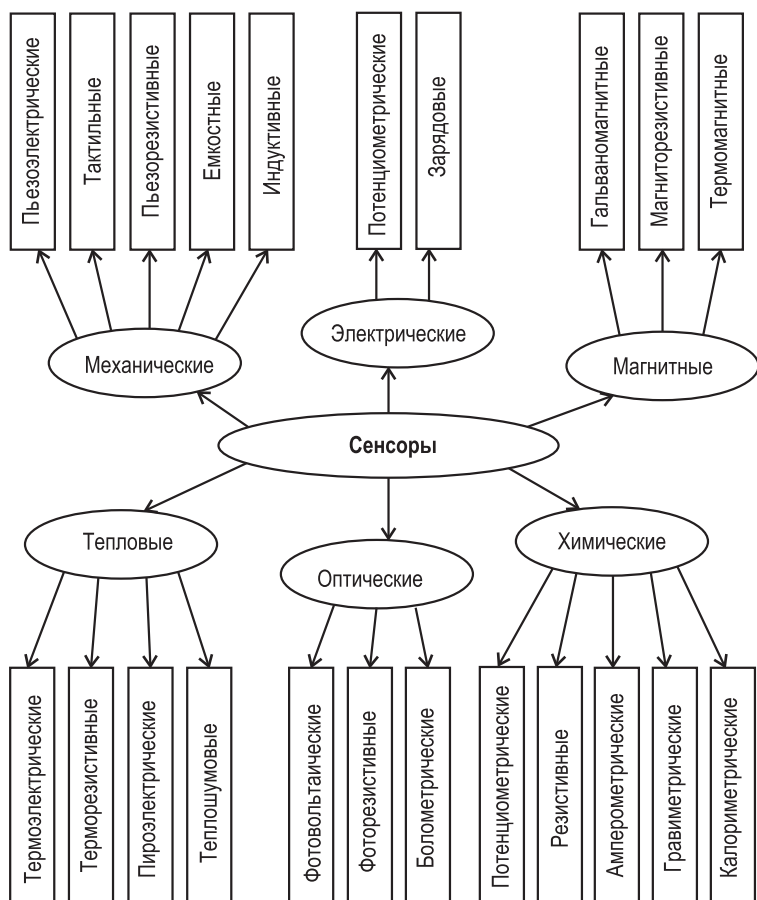


Рис. 6.4. Основные типы электронных сенсоров

- отсутствие гистерезиса (различий в выходном отклике при росте и падении входного сигнала одной и той же величины);
- отсутствие дрейфов и старения;
- малые габариты и масса;
- высокое быстродействие;
- высокая надежность и большой срок службы;
- легкость изготовления;
- низкая стоимость.

Все сенсоры, показанные на рис. 6.5, выполнены по одной технологии, включающей химическое травление, окисление поверхности, напыление металлических контактов и диффузионное соединение частей в одно целое. Верхний из них (рис. 6.5, а) является пьезорезистивным датчиком давления. Его принцип действия основан на изменении сопротивления кремниевой диафрагмы в результате деформации. Для увеличения проводимости и пьезорезистивного эффекта используют легированный кремний. Датчики такого типа могут иметь размеры в несколько десятков микрометров и измерять давление в диапазоне от 0,1 до 10^8 Па. Их слабые места – чувствительность к температуре и непрерывное потребление энергии.

В значительной степени таких недостатков лишен емкостный датчик давления (рис. 6.5, б). В нем вместо сопротивления диафрагмы измеряют емкость между ней и подложкой, которая зависит от прогиба упругого элемента. Некоторая модификация этой конструкции – приведение в соприкосновение центра диафрагмы с подложкой (рис. 6.5, в) – превращает ее в сенсор, регистрирующий прикосновение по изменению той же емкости. Более жесткая конструкция делает его более устойчивым к механическим повреждениям. Внешний вид датчика давления приведен выше, на рис. 6.3, д, где в качестве примера показан фрагмент матрицы из емкостных сенсоров, служащий для определения мгновенного локального значения давления в потоке жидкости или газа с пространственным разрешением 20 мкм.

Стоит отметить, что всевозможные сенсоры давления образуют самый большой сегмент рынка микромеханических приборов.

Среди мембранных сенсоров в особую группу можно выделить *тактильные*, т.е. чувствующие прикосновение к своей поверхности. Их можно разделить на два класса: первые реагируют на сам факт касания и вырабатывают сигнал в двоичном коде «да – нет». Они используются в различной клавиатуре, счетчиках объектов, системах управления технологическими процессами, бытовой технике.

Более сложные сенсоры второго класса позволяют получить дополнительную информацию об усилии, действующем на площадку, месте приложения этого усилия в одно- или дву-

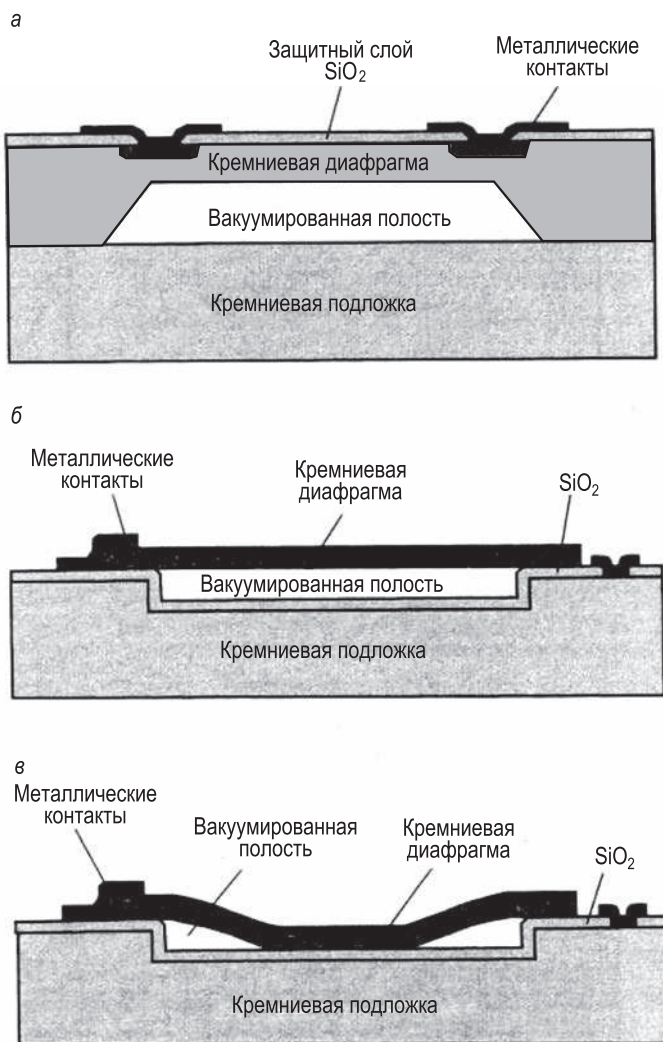


Рис. 6.5. Типы диафрагменных сенсоров:

а – пьезорезистивный и емкостный; б – для измерения давления; в – емкостный для регистрации прикосновения

мерном пространстве, геометрических и физических характеристиках объекта. Усилие необходимо знать и учитывать в различных манипуляторах, робототехнике для того, чтобы

обеспечить обратную связь между объектом манипуляции и исполнительными устройствами, придающую надежный, но не травмирующий захват. Возможность определения координат пятна касания полезна при создании тактильных экранов. Они более удобны, чем обычные мониторы, для осуществления взаимодействия человека с компьютером и не требуют отдельного выносного устройства (мышки).

Наконец, самые сложные сенсоры при соприкосновении с живыми организмами позволяют определять ряд его характеристик. В частности, большое распространение получили устройства для считывания рисунка папиллярных линий и узоров с подушечек пальцев (в целях идентификации личности в криминалистике, в качестве ключа или пароля для получения доступа, для предотвращения терактов и др.).

Роль простейшего сенсора может выполнять контактная площадка или электрод, покрытый тонким слоем изоляции, прикосновение к которым меняет сопротивление утечки или электрическую емкость цепи. Немного более сложно устроены сенсоры, срабатывающие в результате замыкания цепи между мембраной и основанием при достижении заданного усилия и снимающие потенциал с той или иной части делителя напряжения (рис. 6.6). В этих конструкциях возможно непрерывное определение проводимости самой мембраны

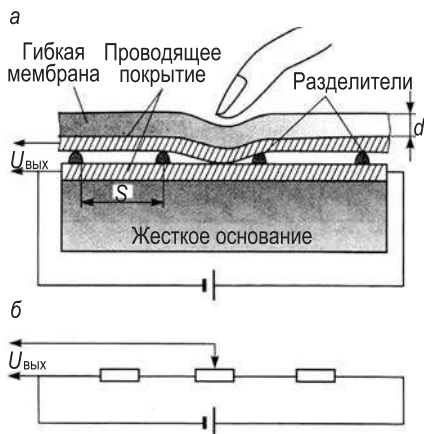


Рис. 6.6. Упрощенная схема действия резистивного тактильного сенсора (а) и его эквивалентная электрическая схема (б):

d – толщина мембраны; S – шаг

или электрической емкости при промежуточных прогибах, что позволяет измерять усилие касания. Различные методы НТ позволяют изготавливать мембранные (в том числе тактильные) сенсоры микронных и субмикронных размеров.

Координаты места контакта определяют с помощью двумерных матричных датчиков, большинство из которых можно также отнести к мембранным по способу механической активации. Существуют также матрицы, использующие изменения в распространении поверхностных ультразвуковых волн и инфракрасного излучения в приповерхностных слоях устройства.

В технике часто возникает необходимость определения параметров механической динамики объекта: перемещений, скоростей, ускорений. Из всего многообразия принципов и систем, служащих для этого, отберем *инерционные сенсоры*, массовое производство которых нанотехнология освоила несколько лет назад. Они широко используются для приведения в действие подушек безопасности в автомобилях, в охранных системах, гироскопах и др. Принцип их действия заключается в подвешивании тела известной массы на плоских пружинах и измерении зазора между поверхностью этого тела и обкладкой, которые вместе образуют емкостный датчик. Движение с ускорением вызывает деформацию пружины и изменение емкости, регистрируемое соответствующей электронной схемой. Знание ускорения позволяет после однократного интегрирования получить изменение скорости объекта, а после еще одного интегрирования – и изменение его положения в пространстве. Две конструкции таких сенсоров для измерения различных компонент ускорения показаны на рис. 6.7.

Все компоненты этих сенсоров, в том числе и электронные, могут быть выполнены методами нанотехнологии, что приводит к резкому снижению габаритов, массы и стоимости устройства. Такой подход, например при конструировании и массовом производстве систем приведения в действие подушек безопасности для автомобилей (по достижении критической величины ускорения по любому из трех направлений), обеспечил снижение их стоимости на порядок, а массы и занимаемого объема – на три порядка величины (с нескольких сотен кубических сантиметров до нескольких кубических миллиметров).

Множество задач требует бесконтактного определения размеров и формы тела, расстояния до него, скорости перемещения и т.п. Значительная часть из них может быть решена ме-

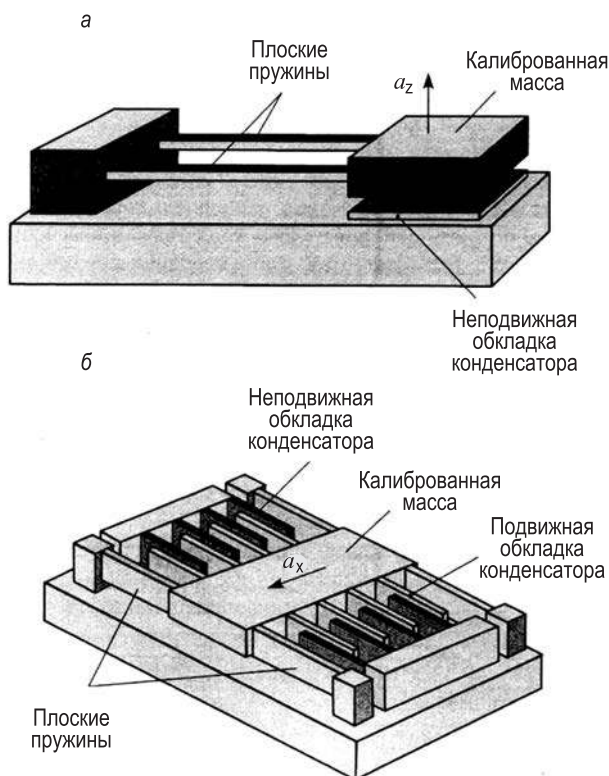


Рис. 6.7. Схемы инерционных сенсоров для измерения вертикальной (а) и горизонтальной (б) компонент ускорения — a_z и a_x соответственно

тодами *технического зрения*, которые используют подходящую оптику, высокоразрешающую светочувствительную матрицу и систему анализа изображений, включающую компьютер и специализированные пакеты программ.

Оптические системы для трехмерного захвата и анализа изображения можно разделить на пять типов: триангуляционные; интерферометрические (голографические); определяющие время задержки между вспышкой осветителя и приходом отраженного от объекта сигнала на сенсор; томографические (объемные) и основанные на анализе формы тени от объекта. В соответствии с этим разрабатываются и методы обработки и анализа изображений, и программное обеспечение. Инвари-

антным остается центральный узел данных систем – светочувствительная матрица, устройство и принципы действия которой кратко описаны ниже.

Современные светочувствительные матрицы содержат несколько миллионов пикселей, их размеры (в плоскости изображения) измеряются единицами микрометров. Для обработки и усиления сигнала с каждого фотоприемника необходима первичная электроника, состоящая не менее чем из нескольких десятков элементов. Высокая помехозащищенность (отношение сигнал/шум) может быть достигнута только в том случае, если все электронные компоненты расположены прямо под светочувствительным элементом. Следовательно, отдельные элементы электроники должны иметь субмикронные размеры и могут быть сформированы только методами современной планарной нанотехнологии. Наиболее привлекательными для использования в этих целях являются тонкопленочные структуры, формируемые теми же методами, что и БИС для микропроцессоров и динамической памяти в компьютерах. Фоточувствительными элементами в них являются *p-n*-фотодиоды с различной спектральной чувствительностью. Они получены методами ионной имплантации на том же кремниевом чипе, что и обслуживающая электронная схема.

Современные технические средства (фотокамера с 10...15-мегапиксельной матрицей и специализированное программное обеспечение) дают возможность организовывать дистанционное измерение размеров деталей с точностью до единиц микрометров (а при использовании микроскопа – и с гораздо более высокой), отбраковывать по разным признакам негодные, инспектировать правильность монтажа печатных плат и упаковки изделий в тару. Другие программы позволяют проводить металлографический анализ шлифов, определять фазовый состав, пористость, делать фрактографический анализ поверхности на изломах и др.

Существуют *пирозлектрические матрицы*, работающие в инфракрасном диапазоне излучения и способные регистрировать собственное тепловое излучение объекта с разрешением около 0,1 К. Камеры с такими матрицами позволяют обнаруживать утечки тепла в зданиях и сооружениях, находить перегревающиеся элементы в электронных приборах, диагностировать некоторые болезни человека, они используются в приборах ночного видения, прицелах и охранных системах.

Балка, монокристаллический ус (вискер), нанопроволока, НТ и подобные структуры (см. рис. 6.3, б), опирающиеся по

краям на две опоры, составляют конструктивную основу для самых различных сенсоров. Принцип действия струнных (на-
нопроволочных) сенсоров может быть основан на изменении собственной частоты колебаний, электропроводности и электрического потенциала при взаимодействии с тестируемой субстанцией. Так, например, созданы сенсоры на базе ОСНТ, чувствительные к молекулам диоксида азота и аммиака.

Будучи функционализированы биоактивными веществами (например, каким-либо ферментом), нанострунные сенсоры становятся высокоселективными датчиками, реагирующими только на одно из веществ, находящихся в окружающей среде.

Созданы *струнные наносенсоры*, чувствительные к изменению кислотности раствора в диапазоне значений pH от 2 до 9, которые позволяют конструировать микроскопические pH-метры. В рамках этой технологии могут быть выполнены ансамбли струн с различной резонансной частотой и по-разному функционализированных. Они позволяют создавать микроанализаторы, распознающие и определяющие концентрацию нескольких веществ параллельно.

Конструктивный элемент в виде *консольно защемленной балочки-кантилевера* (типичные размеры: длина – несколько микрометров; ширина – сотни нанометров; толщина – десятки нанометров) широко используется в атомно-силовых микроскопах для измерения малых сил. Опыт, накопленный при создании и эксплуатации зондовых микроскопов, позволил разработать большое число сенсоров, реагирующих на различные физические и химические возмущения.

Один из первых *газовых сенсоров*, созданный в середине 90-х гг. прошлого века на основе кантилевера, был предназначен для регистрации паров ртути. Покрытая с одной стороны золотом, кремневая микробалочка изгибалась и меняла собственную частоту в присутствии паров ртути (при содержании в воздухе ртути около 30 мкг/м^3 , т.е. около $3 \cdot 10^{-8}$ по массе) вследствие адсорбции атомов ртути.

Несмотря на высокую химическую инертность, золото, тем не менее, может вступать в активное взаимодействие с некоторыми органическими молекулами, в частности с меркаптанами (тиолами). Они содержат одну или больше тиоловых групп (-SH), которые способны образовывать с золотом прочные ковалентные связи. Поэтому помимо ртути такие сенсоры могут детектировать наличие молекул тиозанола, водорода и других веществ в газе.

Однако селективность, обеспечиваемая неорганическими покрытиями (кроме золота используют и другие металлы), не очень высока, а спектр веществ, которые могут обнаруживать такие сенсоры, узок. Поэтому чаще кантилеверы функционализируют органическими молекулами. Для определения влажности воздуха кантилевер покрывают слоем желатина, хорошо адсорбирующего молекулы воды. Покрытие полиметилметакрилатом покрытие полиметилметакрилатом обеспечивает чувствительность к спиртам.

Следующий логический шаг в развитие консольно-балочных сенсоров – создание сборных элементов, состоящих из набора кантилеверов с разными покрытиями (кроме покрытия полиметилметакрилатом используют полистирол, полиуретан, различные сополимеры). Это позволит проводить анализ газовых смесей, определять в них наличие летучих органических компонентов, влажности и других параметров, что приближает к созданию универсальных газовых анализаторов, получивших в литературе название *искусственный* или *электронный нос*.

Покрытие кантилевера с двух сторон разными материалами обеспечивает высокую чувствительность к изменению тепловой энергии (10^{-12} Дж, а для температуры $\Delta T \sim 10^{-5}$ К). Специально подготовленные сборные элементы могут обнаруживать ионы тяжелых металлов в жидкостях (например, в питьевой воде, сточных водах и т.д.), начиная с концентраций 10^{-11} (для ртути), служить для определения pH и др.

Функционализация кантилевера биологически активными молекулами превращает его в *высокочувствительный селективный сенсор*, который может использоваться в биомедицинских исследованиях, диагностике, ДНК-анализе. Так, созданы покрытия для дифференциации липопротеинов и их окисленных форм, иммуноглобулинов, альбуминов и др. Дифференциальные методы регистрации механического отклика (один кантилевер функционализован, а другой служит для компенсации температурных дрейфов, вибраций и т.п.) позволяют детектировать одиночные ошибки в парах оснований ДНК.

Другой метод распознавания биомолекул заключается в механической спектроскопии единичных молекул, «пришитых» одним концом к подложке и селективно захваченных кончиком функционализованного зонда, путем приложения осциллирующего или монотонно растущего усилия. Особенности механического поведения молекулы дают возможность анализа ее состава и структуры.

Условно к *сенсорам консольной конструкции* можно отнести различные потенциометрические и амперометрические зонды, погружаемые в среду и регистрирующие возникающие потенциалы и токи. Как правило, их также функционализируют органическими веществами и собирают в микросборки, состоящие из нескольких (до нескольких десятков) отдельных зондов. Иглу сканирующего туннельного микроскопа можно также рассматривать как консоль, кончик которой зондирует взаимодействующее с ним вещество. Для анализа жидких и газообразных сред сканирующее устройство может быть упразднено, поскольку анализируемую субстанцию можно прокачивать мимо неподвижного зонда. В процессе наладки и юстировки необходимо лишь с высокой точностью приблизить зонд к противоположному электроду. Для этого в сенсорной технике удобно пользоваться электростатическим приводом (см. ниже). Такая ячейка может быть выполнена с помощью технологий, обсуждавшихся выше, и представлять собой элемент многофункционального анализатора.

6.6. Актуаторы, манипуляторы, двигатели

Как уже упоминалось в начале главы, под актуаторами и двигателями понимают машины, служащие для преобразования в механическую работу (перемещения) различных видов энергии. В принципе, их можно создать из неорганических материалов по «кремниевым» нанотехнологиям, применяемым в производстве БИС. Альтернативный путь – использование органических молекул, позволяющих сконструировать и привести в действие устройства с мономолекулярными размерами (единицы нанометров). Им посвящены отдельные параграфы настоящей главы.

Одним из наиболее известных и распространенных типов устройств, служащих для перемещения и позиционирования объектов с субнанометровой точностью, являются *пьезоактуаторы*. Они широко применяются в конструкциях сканирующих зондовых микроскопов, прецизионных столах-позиционерах (например, при установке масок/трафаретов над пластиной кремния в процессе нанолитографического переноса изображения электрической схемы на поверхность резиста при производстве БИС (см. гл. 5), в активных виброзащитных устройствах и т.п. Наряду с безусловными преимуществами

(механическая прочность и надежность, простота, легкость управления) актуаторы обладают и большим количеством недостатков. Без дополнительных механизмов они не могут обеспечить больших перемещений, не вполне линейны и нестабильны во времени и т.д. Альтернативой или дополнением к ним служат устройства с электростатическим приводом.

На рис. 6.8, *а, б* изображены две схемы электростатических актуаторов с одной поступательной степенью свободы. Первая схема обеспечивает высокую линейность при небольших ходах, вторая – напротив, дает большие перемещения при невысокой линейности.

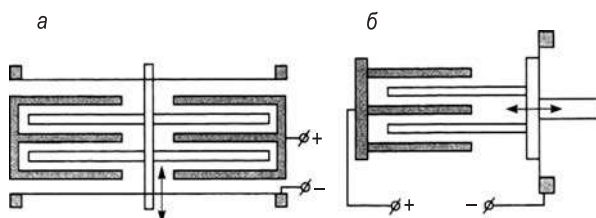


Рис. 6.8. Принципиальные схемы электростатических актуаторов с одной поступательной степенью свободы

Схема электростатического актуатора с двумя вращательными степенями свободы изображена на рис. 6.9. Подача разности потенциалов между электродами 1, 2, 3, 4 и подвижным диском 5 приводит к контролируемому повороту подвижной части на торсионных подвесах 6 и изменению ориентации

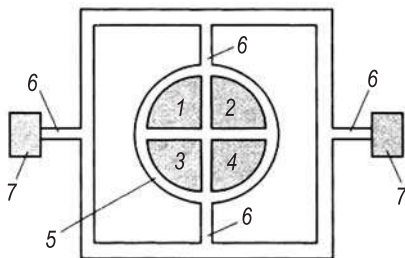


Рис. 6.9. Принципиальная схема электростатического актуатора с двумя вращательными степенями свободы:

1, 2, 3, 4 – управляющие электроды; 5 – подвижный диск; 6 – торсионные подвесы; 7 – неподвижные крепления

площадки 5 в пространстве. Актуаторы, подобные схематически изображенным на рис. 6.9, широко используются для управления микрозеркалами, зондами, подстроенными емкостями, резонаторами и др. Несколько примеров реальных конструкций актуаторов, электростатических микродвигателей, сенсоров приведены также на рис. 6.3.

Для удобства рассмотрения молекулярные устройства принято делить на две большие группы: электронные приборы, в которых главным пунктом интереса является перенос зарядов под действием различных факторов: освещения, радиации, электрического поля, потока тепла, химических реакций и т. п., и машины, где конечной целью является механическое движение. Разумеется, любые изменения конфигурации и конформации молекул вызывают соответствующие изменения электронных состояний (а зачастую, наоборот), а сами механические перемещения могут быть стимулированы различными физическими воздействиями.

Механическое движение – один из важнейших атрибутов жизни, и поэтому Природа создала очень совершенные устройства для осуществления данной функции. Специальные белки переносят генетический материал внутри клетки, взаимодействуют и адаптируют ее форму к окружающим условиям. Их коллективное поведение приводит в движение бактерии и сперматозоиды, отдельные органы и весьма сложные организмы в целом.

Стремление создавать наноразмерные двигатели, механизмы, машины усилило интерес к *биомашинам* и физическим принципам их работы на молекулярном уровне. В ряде случаев альтернативой разработке и изготовлению наномашин методами нанотехнологий вполне может быть использование уже имеющихся в природе очень эффективных молекулярных устройств. Перенесение «изобретений» живой природы в мир техники также может натолкнуть на новые идеи и подсказать пути целенаправленного конструирования и промышленного производства совершенных устройств. Таковую концепцию развития техники называют *биомиметикой* (подражание природе при создании новой техники). Соответствующую ветвь развития электроники называют *бионикой*.

Основой функционирования любой машины является вид используемой энергии, способы ее преобразования в механическое движение и взаимодействия с окружающей средой, конструктивные особенности, методы управления. Рассмо-

трим структуру и принципы действия некоторых молекулярных машин.

Основным видом энергии, приводящей в действие молекулярные моторы, является *химическая*. Обычно она запасается в молекулах аденозинтрифосфата (АТФ) и высвобождается в результате их гидролиза с образованием аденозиндифосфата (АДФ) и неорганического фосфата (P_i): $ATP \rightleftharpoons ADP + P_i + \delta W$, где $\delta W = 30$ кДж/моль. Примерно такое же количество энергии высвобождается и при отщеплении второго фосфата. Таким образом, самым распространенным «топливом» биомолекулярных двигателей является АТФ, который тратится в процессе выработки механической энергии, но может быть восстановлен в других реакциях. Несмотря на кажущуюся обратимость цикла, без удаления «отходов», непрерывно образующихся в процессе работы, двигатель остановится даже при наличии запасов АТФ.

Вторым по важности источником энергии является *солнечный свет*, энергия которого в зеленых растениях обеспечивает фотосинтез и частично накапливается в молекулах АТФ. Другая возможность – фотоиндуцированная изомеризация молекул, содержащих двойные связи ($-C = C-$ или $-N = N-$), из низкоэнергетической *транс*- в высокоэнергетическую *цис*-форму. Такие конформационные превращения молекул могут напрямую (без промежуточного накопления энергии в АТФ) использоваться в молекулярных двигателях.

Прямое преобразование энергии света в механическое движение в принципе может происходить без образования каких-либо химических отходов, что выгодно отличает такие машины от работающих на химической энергии АТФ. Фотохимические реакции имеют и другие преимущества по отношению к чисто химическим:

- простота управления машиной, в силу того что свет может включаться и выключаться легко и быстро;
- удобным источником энергии может быть лазер, световой пучок которого легко концентрировать в малом пространстве за малое время;
- фотоны могут не только доставлять энергию для движения машины, но и распознавать ее состояние, что также полезно для управления.

Электрические (электрохимические) методы приведения искусственных биомашин в движение также имеют право на жизнь, если они осуществляются в жидкой фазе. Разность

электрических потенциалов, приложенная к ячейке, в которой находится раствор супрамолекулярных соединений, может вызывать значительные изменения в их конфигурации за счет протекания окислительно-восстановительных электрохимических реакций. Если использовать обратимые реакции такого типа, то можно осуществлять преобразование электрической энергии в механическую без наработки отходов. Как и в фотохимических реакциях, управление может осуществляться легко и быстро, а электроды представляют собой удобный интерфейс для связи с макромиром.

Подобно макромашинам молекулярные устройства могут осуществлять все виды движений, необходимые для конструирования нанотехники: совершать поступательное и вращательное движение, сжиматься и удлиняться (искусственный мускул), захватывать предметы и перемещать их. Ниже будут продемонстрированы описанные в литературе конкретные примеры структур и органических молекул, пригодных к реализации этих функций. Для простоты иллюстраций отобраны лишь несложные синтетические соединения, хотя существует множество результатов, полученных и на природных биомолекулах.

Молекулярные пинцеты. Захват (особенно селективный) отдельных атомов и молекул из смеси и перенос их в заданное место – одна из наиболее востребованных операций в нанотехнологии. По-видимому, молекулярные пинцеты были первыми образчиками наноприспособлений, состоящих из одной молекулы, публикации о которых появились еще в начале 1980-х гг. Принцип их действия заключается в изменении конформации органической молекулы под действием подходящего кванта света (обычно в области ближнего ультрафиолета).

На рис. 6.10 показан один из первых предложенных молекулярных пинцетов на базе молекулы азобензена. Возбуждение ее светом вызывает *транс-цис*-изомеризацию, т.е. изменение углов между химическими связями, что скачком меняет геометрию молекулы. В новом состоянии она может захватывать металлические ионы своими коронообразными концевыми группами. Причем этот эффект селективен по отношению к природе иона. Так, если для ионов K^+ коэффициент экстракции из раствора в *цис*-форме в 42,5 раза выше, чем в *транс*-форме, то для ионов Na^+ он, напротив, становится меньше в 5,6 раза.

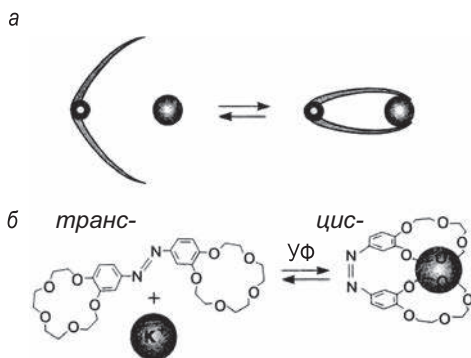


Рис. 6.10. Молекулярный пинцет на базе светочувствительной молекулы азобензена:

а – принцип действия; б – схема захвата иона калия при включении УФ-света

Селективность по отношению к ионам от K^+ до La^{3+} наблюдалась также при фотовозбуждении бензопириенов. Переход *транс-цис* обратим, и при отключении света молекула под действием тепловых флуктуаций возвращается в исходное *транс*-состояние. Пинцет разжимается, и захваченный ион может быть освобожден. Впоследствии были найдены соединения, которые остаются в «защелкнутом» состоянии и в темноте.

Биомолекулы весьма деликатны и хрупки. Они легко могут быть повреждены при контактном механическом захвате, поэтому предпочтительнее оперировать ими с помощью бесконтактных средств. Таковым является лазерный пинцет. Сфокусированный в точку луч лазера притягивает молекулы из раствора благодаря разнице диэлектрических свойств воды и отдельных молекулярных групп. В силу этого, управляя пучком света, можно захватывать одиночные макромолекулы и перемещать их в нужное место.

Еще один распространенный метод – *вытягивание длинных макромолекул в электрическом поле*. Один конец молекулы при этом обычно закрепляют на подложке или шарике субмикронных размеров. В анализе ДНК для ее развертывания и вытягивания вдоль капилляра микрошарик, на котором она закреплена одним концом, захватывают лазерным пинцетом и пропускают по капилляру поток жидкости. Он и распрямляет макромолекулу. После этого ее можно прицельно разрезать на необходимые фрагменты другим лазером (обычно ультрафио-

летовым) или иглой атомно-силового микроскопа, функционализированной соответствующим энзимом.

Другой принцип действия использован в *оптических пинцетах* – манипуляторах, в которых свет вызывает внутримолекулярный перенос заряда, в результате чего один конец молекулы становится заряженным противоположно другому. Вследствие действия кулоновских сил притяжения эти концы притягиваются и могут захватывать различные частички.

В ряде случаев фотоиндуцированный захват иона, атома или молекулы способен привести и к серьезным изменениям структуры самого «пинцета», что также может найти полезные применения, в частности для функционализации манипулятора. Молекулярные машины, подобные оптическим пинцетам, можно организовать и на молекулах ДНК, что было продемонстрировано в ряде недавних работ.

В последние годы было найдено или синтезировано много соединений, подходящих на роль атомных манипуляторов, так что исследователи и инженеры могут выбрать оптимальное сочетание их характеристик применительно к поставленной задаче. Помимо атомно-молекулярных манипуляций и дизайна данные молекулы могут использоваться в селективных сенсорах и другой наномасштабной электронике.

Ротаксаны и катенаны. На базе этих двух типов супрамолекулярных структур можно построить сложные молекулярные устройства.

Форма молекул *ротаксанов* напоминает гантель с кольцом, охватывающим ее утонченную часть (рис. 6.11, *а*). Благодаря наличию концевых утолщений структура не может легко диссоциировать на две компоненты, но кольцевая часть может перемещаться на некоторое расстояние вдоль оси гантели и поворачиваться вокруг нее. Для фиксации кольцевой части в определенном положении относительно центра гантели в определенных областях последней помещают более активные группы.

Катенаны – супрамолекулярные структуры, состоящие из двух или более замкнутых кольцевых частей, сцепленных между собой подобно звеньям цепи (рис. 6.11, *б, в*). Как и в ротаксанах, эти звенья не связаны между собой ковалентно, а удерживаются в соединении лишь механически, что дает им возможность поворачиваться и перемещаться относительно друг друга в разных плоскостях.

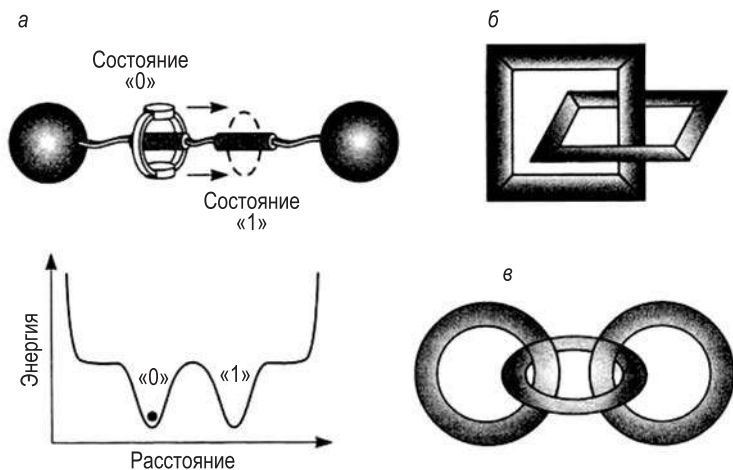


Рис. 6.11. Схема устройства молекулы ротаксана и ее двухъямный потенциальный профиль (а). Одному из устойчивых состояний можно приписать смысл логического «0», другому – логической «1». Топологическая схема катенанов, содержащих два (б) и три (в) кольца

И ротаксаны, и катенаны относятся к супрамолекулярным системам, интенсивно исследуемым в последние годы химиками и физиками. В общем случае такие системы можно определить как состоящие из двух и более устойчивых единиц, энергия связи которых меньше любых других характерных энергий в каждой из составляющих частей. Состоянием и геометрией как ротаксанов, так и катенанов можно управлять химически (определенными реагентами), электрохимически (прикладывая разность потенциалов), фотохимически (воздействуя светом) и т.д.

Вращательное движение. Примеры такого движения на молекулярном уровне в природе – движение боковых групп в линейных полимерах, отдельных звеньев органических молекул, целых молекул и их ансамблей в движущихся жгутиках бактерий и др. Источником энергии для таких движений обычно является АТФ. Для технических применений это не совсем удобно. Рассмотрим другие возможности, позволяющие легко управлять скоростью вращения одной части комплекса относительно другой.

На рис. 6.12 изображен бипорфириновый металлокомплекс из двух квазиплоских листов, способных вращаться относитель-

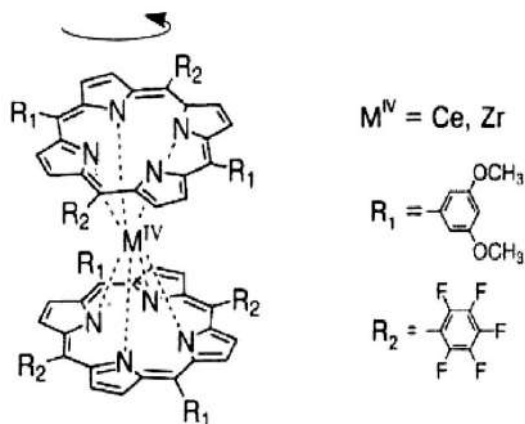


Рис. 6.12. Бипорфириновый металлокомплекс, реализующий регулируемое вращательное движение одной части относительно другой

но центральной оси симметрии. Его вращение может быть ускорено или замедлено с помощью окислительно-восстановительного процесса в растворе нитрата антраценида в диоксане. При 20 °С диапазон регулирования угловой скорости вращения одного листа относительно другого составляет 1 : 300.

Более удобным является фотохимическое и электрохимическое управление молекулярными двигателями. На рис. 6.13 изображена структурная схема молекулярного двигателя с различающимися верхней и нижней частью, которые связаны одной двойной связью. Фотоизомеризация (переход из *цис*- в *транс*-форму) существенно меняет скорость вращения. В ряде структур фотоизомеризация приводит к полной остановке вращения, и их можно рассматривать как молекулярный тормоз, служащий для остановки двигателя.

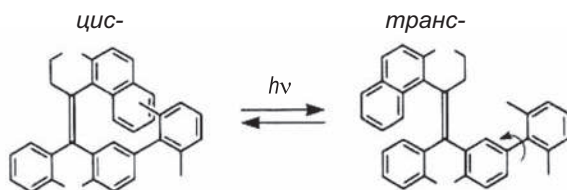


Рис. 6.13. Молекулярный двигатель, скорость вращения которого управляется светом

Легко видеть, что приложение переменного электрического поля будет приводить к пульсациям или вращению одной части системы относительно другой (при создании соответствующих условий). Такие супрамолекулярные структуры, адаптированные к работе в переменном поле, тоже синтезированы и реализуют прямое превращение электрического тока во вращательное движение.

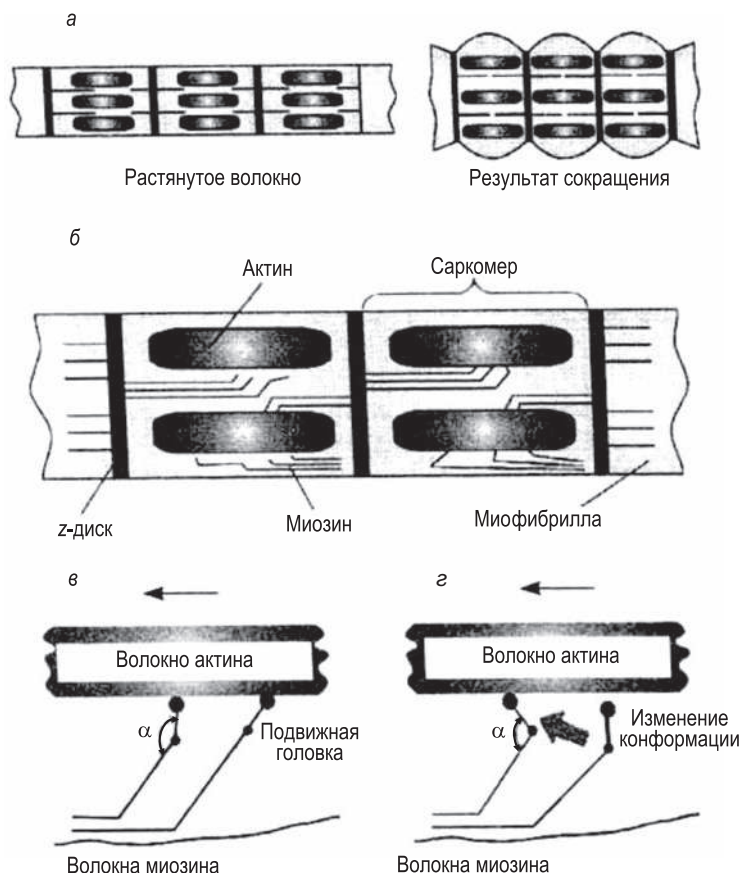


Рис. 6.14. Схема работы мышцы с нарастающим увеличением (от а и б к в и г). Последние два рисунка поясняют молекулярный механизм мышечного сокращения за счет пересоединения головки миозина на активном волокне и последующего изменения конформации макромолекул миозина:

α – угол между подвижной головкой и осью волокна миозина

Описанные выше молекулярные моторы могут быть «пришиты» одной частью к наночастице, т.е. являться статором, в то время как другая, подвижная, будет выполнять роль ротора. Эти двигатели могут управляться составом окружающей среды, светом, электрическим полем.

Возвратно-поступательное движение. Данный вид движения широко распространен как в биологических объектах, так и в технике. В живых организмах такое движение осуществляется с помощью специальных белковых молекул. В частности, сокращение мускулов у высших животных происходит в результате пошагового взаимодействия концевых групп миозина с волокнами актина (рис. 6.14).

В нанотехнике для организации возвратно-поступательного движения могут быть использованы ротаксановые и псевдоротаксановые структуры, речь о которых шла выше. Например, искусственный мускул может быть сконструирован из нескольких параллельно соединенных звеньев, изображенных на рис. 6.15.

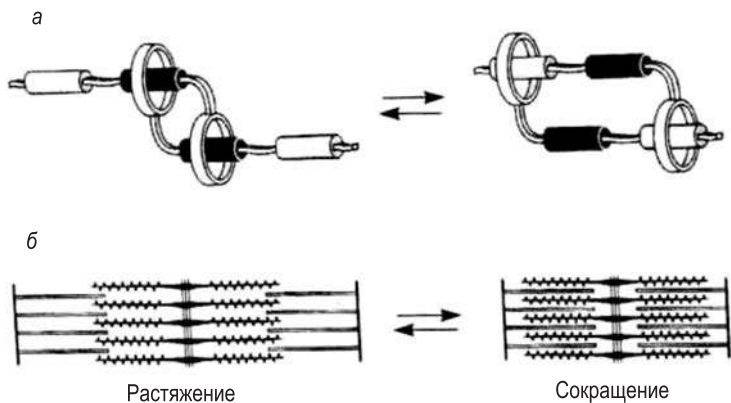


Рис. 6.15. Схема синтетического аналога (а) реальной мышцы (б) в растянутом и сокращенном состояниях

Интересные возможности предоставляют ротаксаны с тремя и более промежуточными «станциями» на линейной молекуле и полиротаксаны с несколькими кольцевыми молекулами. С их помощью можно обеспечить многопозиционное дискретное перемещение с высокой точностью (порядка 0,1 нм), позиционирование других молекул перед сборкой, выполнение логических операций и запоминание информации. Иными

словами, они могут играть роль суппорта в традиционном станке, транспортера, манипулятора, работающих с высокой скоростью и максимально возможной в природе точностью – субатомарной. Их состояние может управляться химически, электрическими или оптическими воздействиями. Синтезировано и опробовано значительное количество подходящих для таких целей супрамолекулярных структур.

6.7. Интегрированные системы

Вся логика развития микроэлектроники и сенсорно-эффекторной техники неумолимо призывала к объединению этих функционально различающихся устройств в одном блоке. Развитые методы планарной и других видов нанотехнологий позволяют в рамках одного производства, технологической концепции и даже набора известных операций создавать интегрированные на одном чипе системы.

Большая часть из них представляет собой микроэлектромеханические системы (МЭМС), имеющие в своем составе подвижные механические части и электронные компоненты. Вместе с электроникой, устремленной в наномасштабную область, миниатюризируются и механические составляющие, тоже приобретающие нанометровые размеры. Такие системы называют наноэлектромеханическими (НЭМС). Отчетливой грани между МЭМС и НЭМС сейчас не существует (как, впрочем, и между микро- и наноэлектроникой).

Микроэлектромеханические системы начали развиваться несколько десятилетий тому назад, но сначала они использовали преимущественно традиционные технологии изготовления механических частей. В настоящее время их изготавливают на одной стеклянной или кремниевой подложке заодно с электроникой посредством родственных микротехнологий. МЭМС/НЭМС начинают распространяться и играть ключевую роль в системах телекоммуникаций и информационных технологиях, в автоматизированном производстве, в наземных и аэрокосмических транспортных средствах, в здравоохранении и мониторинге окружающей среды, оборонных и разведывательных системах. Их функциональность непрерывно возрастает, а размеры, масса и стоимость падают. Ниже рассмотрено несколько примеров конкретных разработок и коммерциализованных изделий, содержащих интегрированные системы.

В массовой технологии МЭМС освоены два типа инерционных устройств – датчики ускорения и гироскопы.

Датчики ускорения широко применяются в системах безопасности современных автомобилей (для формирования и выдачи команды активаторам подушек безопасности при аварии), в системах управления активных виброзащитных подвесов, в биомедицинских средствах мониторинга двигательной активности человека, в ряде товаров массового спроса. Датчики ускорения инерционного типа легко изготавливаются описанными выше методами микротехнологий и интегрируются с электроникой. Их размеры не превышают нескольких сотен микрометров в длину и ширину и единиц микрометров в толщину. Наряду с уменьшением габаритов цена датчиков падала, пока не остановилась на отметке в несколько долларов за один прибор, смонтированный в герметичном корпусе размером в мелкую горошину.

Микрогироскопы представляют собой более сложные устройства, служащие для регистрации поворотов объекта вокруг одной, двух или трех пространственных осей. Они широко применяются в авиации, космонавтике, кораблестроении, военной ракетной технике для определения курса, стабилизации, управления движением, наведения на цель и т. п. В гироскопах с одной степенью свободы обычно используют электростатические вибромеханические актуаторы, заставляющие колебаться подвижный элемент на резонансной частоте (рис. 6.16). Сенсоры реагируют на перекачку энергии между двумя модами колебаний под действием кориолисова ускорения, если объект начинает поворачиваться вокруг оси z . Реальный сенсор гироскопа занимает площадь $1 \times 1 \text{ мм}^2$ и имеет в толщину около 2 мкм, а весь чип с обслуживающей электроникой и гироскопом имеет размер $4 \times 4 \text{ мм}$.

Микрогироскоп с двумя степенями свободы содержит диск, совершающий резонансные крутильные колебания вокруг оси z (рис. 6.17). Поворот основания гироскопа вокруг оси x вызывает вращение диска вокруг оси y под действием кориолисовой силы, а поворот вокруг оси y – вращение вокруг оси x . Сенсоры улавливают эти повороты и превращают в полезные сигналы. При необходимости на одном чипе комбинируют гироскопы для регистрации поворотов вокруг всех трех осей и три акселерометра и получают прибор для регистрации изменения положения объекта по всем шести степеням свободы (см. рис. 6.3, z , u).

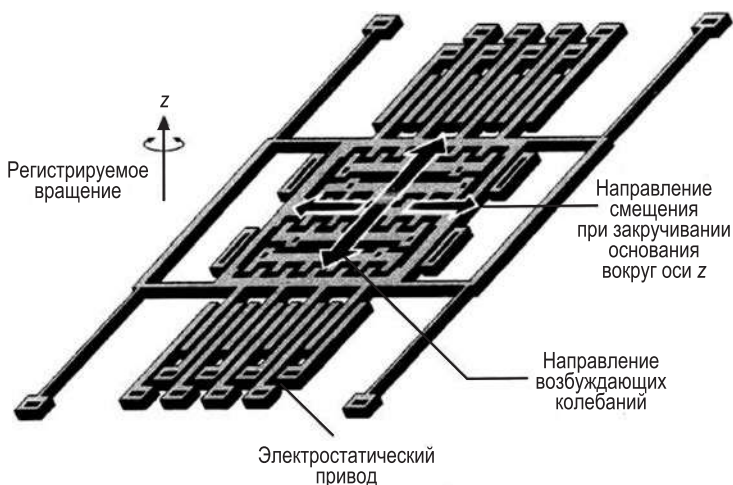


Рис. 6.16. Схема одноосного вибрационного гироскопа

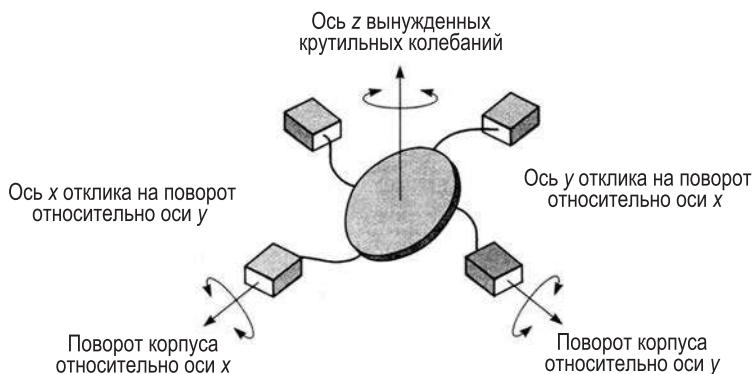


Рис. 6.17. Схема работы двухосного гироскопа

Традиционные оптико-механические устройства, используемые в телекоммуникационной технике, крупнопанельных дисплеях и других устройствах, отличаются большими габаритами, высокой стоимостью, большим потреблением энергии и низкой надежностью. Практически все эти недостатки можно устранить, заменив их на МЭМС.

Все увеличивающиеся потоки информации и необходимость передавать их с высокой скоростью стимулировали раз-

витие *оптоволоконной техники*. В оптоволоконных опорных сетях существует потребность различных переключений сигналов, аналогично тому, как это происходит в телевизионных приемниках, использующих радиоканал передачи данных. Традиционно операции переключения в оптоэлектронике осуществляли путем преобразования оптического сигнала в электрический, затем производили электрические перекоммутации, снова преобразовывали электрический сигнал в световой и передавали дальше. Такое решение не отличается ни экономичностью, ни удобством. МЭМС-технологии предлагают более простые устройства *маршрутизаторов*, практически не потребляющие энергии в статическом режиме и не вносящие задержек в каналы связи (рис. 6.18). Микрозеркала таких переключателей света установлены на торсионных подвесах с одной или двумя степенями свободы (рис. 6.19), что позволяет управлять ими с целью отключения или переадресовки каждого канала в отдельности.

Похожий принцип может быть использован в матрице из микрозеркал для проектирования изображения на экран большого формата. Каждое зеркальце обслуживает свой пиксел на экране дисплея. Внешний вид подвески подвижных частей одного пиксела показан на рис. 6.20.

В традиционной радиотехнике высоких и сверхвысоких частот (СВЧ), на которых сейчас осуществляется мобильная связь и передача телевизионного сигнала, а также работают спутниковые системы связи и навигации, существует много задач, потенциально с успехом решаемых с помощью МЭМС/НЭМС. В частности, подстройки генераторов, приемных контуров обычно делают с помощью конденсаторов переменной емкости. В кремниевой технологии их выполняют в виде гребенок микрометровых размеров (рис. 6.21) и управляют с помощью аналогичных гребенчатых электростатических актуаторов (рис. 6.22). СВЧ-резонаторы тоже нуждаются в настройках и подстройках, которые могут осуществляться подвижными элементами, изготовленными на одном чипе с обслуживающей электроникой.

Для фильтрации сигналов предложены микроэлектромеханические фильтры с высокой добротностью, достигающей до 10^5 в вакууме. Один из примеров фильтра с резонансной частотой 156 МГц представлен на рис. 6.23. Простейшие выключатели и переключатели с электромеханическим принципом действия находят применение также в радиоцепях.

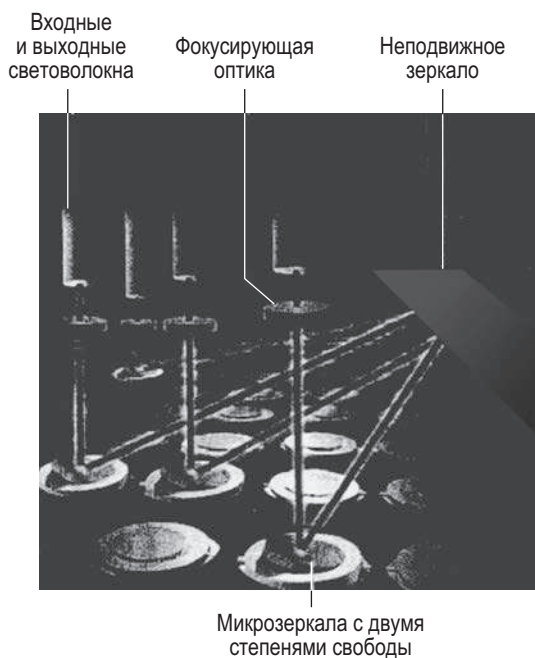


Рис. 6.18. Схема трехмерного маршрутизатора световых потоков для оптоволоконных каналов связи

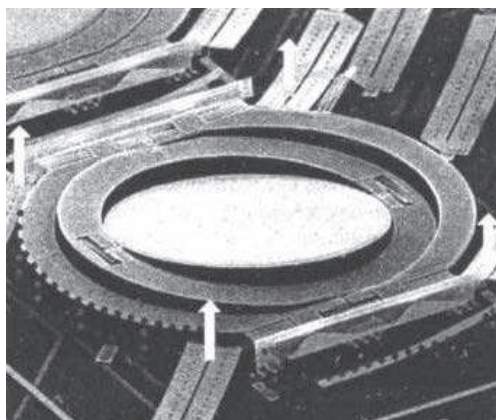


Рис. 6.19. Управляемое микрозеркало с двумя степенями свободы — часть электрооптико-механической матрицы для оптоволоконной техники

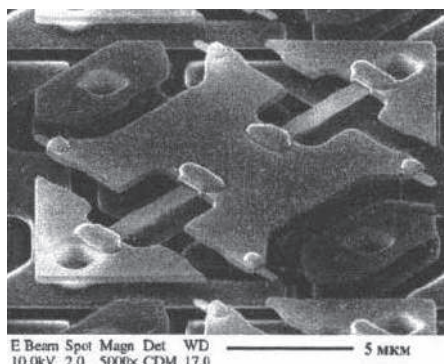


Рис. 6.20. Устройство микромеханической подвески микрозеркала для матричного оптико-механического дисплея фирмы *Texas Instrument Inc.*

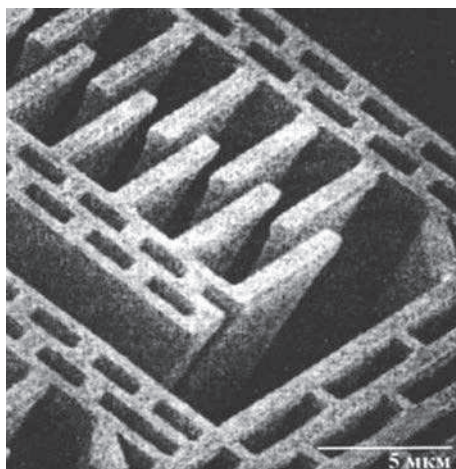


Рис. 6.21. Внешний вид подстроенного конденсатора для радиоэлектроники (снимок получен с помощью растрового электронного микроскопа)

Уменьшение габаритов средств химического и биохимического анализа до размеров мобильного телефона дает ряд преимуществ перед стационарными лабораториями, занимающими целые комнаты и этажи в здании.

Во-первых, такие микролаборатории намного дешевле традиционных. Они могут быть буквально принесены в руке к месту проведения анализа. Последнее очень важно как в слу-

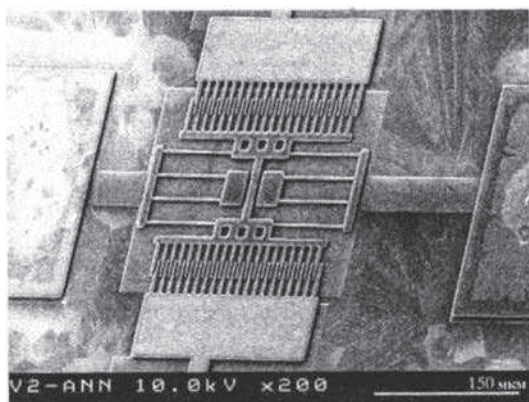


Рис. 6.22. Изображение подстроечной структуры радиотехнического назначения, выполненной методами сухого травления из поликристаллического SiC, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

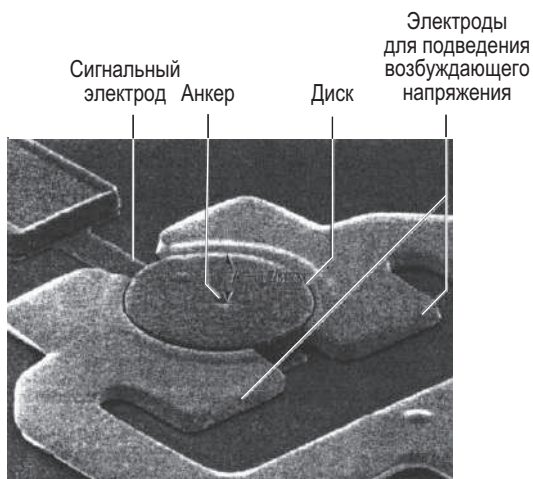


Рис. 6.23. Кремниевый электромеханический микрорезонатор на частоту

чаях рядового мониторинга окружающей среды, продуктов питания, воды, так и анализов, вызванных возможным применением химического и биохимического оружия, для диагностики массовых болезней, обнаружения наркотиков, оператив-

ного управления технологическими процессами, ликвидации последствий химических аварий и т.п.

Во-вторых, многие реагенты и химикаты слишком дорогостоящие и выпускаются в микроколичествах, так что их или невозможно, или просто безрассудно анализировать в крупногабаритных установках.

В-третьих, ряд анализов, основанных на реакциях, протекающих в макрообъемах в течение нескольких суток, в микроканалах могут быть проведены за секунды.

Конструктивно такие микролаборатории могут быть выполнены на одной кремниевой или стеклянной подложке (*μ-lab* или *lab-on-a-chip*) и должны содержать систему микроканалов, насосы, сенсоры, обслуживающую их электронику, процессорную часть, которая анализирует информацию, и дисплей (или канал связи для оперативной передачи полученной информации). Например, компания *Dynal Biotech Inc.* серийно выпускает микролабораторию на одном чипе для проведения биохимического и биомедицинского анализа применительно к иммунотестированию. Микролаборатория способна выявить специфический иммунный отклик, который возникает у позвоночных по отношению к чужим белкам, макромолекулам, микроорганизмам, что позволит использовать ее для ранней диагностики различных инфекционных заболеваний, отравлений.

Итак, нанотехнологии вплотную подошли к задачам практического конструирования и создания приборов, машин, интегрированных систем с субмикронными и нанометровыми размерами деталей, компонентов и узлов. Для освоения этого нового для инженерной практики поля деятельности нужны более фундаментальные основания и подходы, чем традиционно принятые при проектировании и производстве макропродукции. Они должны основываться на законах квантовой механики, молекулярной динамики, биохимии, молекулярной биологии. Пока сделаны только самые первые шаги. Однако грандиозные перспективы стимулируют ученых и практиков к быстрейшему использованию почти безграничного потенциала, заложенного природой в наноструктуры, для решения широкого спектра жизненно важных задач.

6.8. Наноматериалы в аэрокосмической отрасли

Эксперты предсказывают, что в ближайшие 20 лет мировой трафик авиапассажирских перевозок будет расти со ско-

ростью около 5 % в год. Основные причины – глобализация, рост благосостояния и народонаселения планеты. В связи с этим парк авиатехники должен будет увеличиваться, удовлетворяя все более жестким требованиям в отношении повышения безопасности полетов, снижения вредных выбросов и шума, увеличения полезной нагрузки воздушных судов, дальности и скорости их полета, уменьшения себестоимости перевозок и наземного обслуживания самолетов.

Ключевая проблема при решении перечисленных выше задач – создание более прочных и вместе с тем более легких конструкционных материалов. При прочих равных условиях стоимость воздушного судна снижается на 700–800 дол. при уменьшении его массы на 1 кг (что на два порядка выше, чем в автомобилестроении). Материалы авиастроения должны иметь высокие характеристики прочности, жесткости, сопротивляемости хрупкому разрушению, живучести в экстремальных условиях при низкой плотности. Очень перспективными считаются нанокomпозиционные материалы, армированные углеродными НТ. Они могут быть примерно в десятки раз прочнее стали при в 6 раз меньшей плотности. В концептуальных проектах самолетов, выполненных из подобных материалов, масса конструкции воздушного судна уменьшается в 2 раза по сравнению с традиционными.

Дополнительный резерв лежит в переходе на новые принципы и материалы контролирующих и управляющих устройств (авионики) и внутренней отделки самолета.

Конструкция (планер) гражданского воздушного судна выполняется сейчас преимущественно из алюминиевых сплавов и только на 20 % из полимеров, армированных высокопрочными микроволокнами. В новых самолетах A380 и A400M Европейского концерна *Airbus S.A.S* их содержание будет увеличено до 25 и 30 % соответственно, а в концептуальном проекте корпорации *Boeing 787 Dreamliner* – до 50 % по массе и гораздо более 50 % по объему. Заметим, что здесь речь идет о применении уже существующих полимерных композиционных материалов с армирующими волокнами микрометрового диаметра. Их замена алюминиевыми сплавами, армированными углеродными НТ позволит снизить массу этих элементов конструкции еще на 60...70 %.

Любые поликристаллические металлы можно упрочнить в соответствии с правилом Холла – Петча путем уменьшения размеров зерна и доведением структуры до нанокристаллического

состояния. Известно, что упрочненные таким образом алюминиевые и титановые сплавы приобретают в 2–3 раза большую живучесть по отношению к усталостному разрушению.

Повышенную прочность и вязкость разрушения для высокотемпературных условий эксплуатации демонстрирует нанофазная керамика; она может применяться как термозащитное и коррозионностойкое покрытие для армированных нановолокнами или трубками нанокмпозиционных материалов.

Помимо снижения массы самолета использование наноматериалов может обеспечить повышение комфорта и безопасности для пассажиров. Так, в упоминавшемся выше *Boeing 787* применение более прочных материалов в конструкции фюзеляжа позволит уменьшить разрежение воздуха в пассажирском салоне примерно на треть, что, как ожидается, снизит утомляемость пассажиров при длительных перелетах.

Как следует из статистики отказов и аварий по техническим причинам, большая их часть связана с деструкцией поверхностных слоев материала (в результате коррозии и усталости). Поэтому было бы логичным во многих случаях просто защищать и упрочнять лишь поверхность детали, а не делать ее всю из высокопрочного и дорогого материала.

В перспективных проектах новых самолетов планируется использовать следующие виды покрытий различного назначения:

- анодные для защиты от коррозии легких магниевых сплавов, наноструктурированные боксидные и кобальт-фосфидные для покрытия других материалов;
- защитные покрытия, более эффективно, чем традиционные, противостоящие абразивному износу (для трущихся пар, фюзеляжа и оперения, лобовых стекол и иллюминаторов, кромок воздушных винтов), тепловым и химическим воздействиям;
- антибактериальные покрытия;
- антифрикционные износостойкие покрытия с пониженным коэффициентом трения, в том числе наноструктурированные краски (с нанографитом, «нанотефлоном» и др.) для понижения трения планера о воздух и, следовательно, снижения расхода топлива и увеличения скорости судна;
- полимеры и резины, модифицированные углеродными НТ, для «залечивания» дефектов и восстановления поврежденных поверхностей;
- антиобледенительные покрытия и технологии, в частности с пропусканием электрического тока по проводящей поверхности (в настоящее время каждая процедура по удале-

нию наледи с поверхности самолета обходится примерно в 10 000 евро);

- покрытия с новыми функциональными качествами (самовосстанавливающиеся, самоочищающиеся, с варьируемой прозрачностью, обтекаемостью и др.).

Двигатель – сердце любого самолета. От его характеристик зависит скорость, топливная экономичность, безопасность полета. Применение более легких и прочных материалов с повышенной термостойкостью позволяет увеличивать КПД, удельную мощность и другие показатели эффективности работы двигателя.

Уже тестируются некоторые виды нанофазной керамики для термозащитных покрытий лопаток авиационных турбин, которые дают возможность увеличить мощность и ресурс двигателя.

В поликристаллических металлических материалах определенный дизайн границ зерен допускает снижение скорости ползучести и усталостного разрушения.

Добавление наночастиц в авиационное и ракетное топливо позволяет повышать эффективность его сжигания и достигать более высокой температуры и скорости горения, что увеличивает степень сгорания и мощность двигателя при одновременном снижении расхода топлива. В более отдаленной перспективе просматривается использование экологически чистого водородного топлива, сохраняемого в наноструктурированных средах с высоким отношением площади поверхности к массе.

Всевозможные сенсоры, датчики, гироскопы, средства автоматизации и коммуникации, управления отдельными узлами и системами самолета, офисные принадлежности, устройства связи и развлечения для пассажиров – большая арена для применения нанотехнологии. В этих устройствах могут использоваться наноразмерные зонды и компоненты, наноэлектромеханические приборы на одном чипе, высокоэффективные осветительные приборы, индикаторы, дисплеи, и все они вносят существенный вклад в стоимость и массу самолета, так что их усовершенствование средствами нанотехнологии может улучшить ряд технико-экономических характеристик судна.

Хотя космонавтика все более коммерциализуется и становится прагматичнее (системы глобального позиционирования движущихся объектов и мониторинга Земли, связи и телерадиовещания, разведки полезных ископаемых), в значительной мере она продолжает оставаться символом устремленности

человека к возвышенному, романтическому представлению о своем предназначении. Посредством реализации амбициозных программ (полеты на Луну, к Марсу и т.п.) государства стремятся заявить о себе и продемонстрировать таким образом успехи в научно-техническом развитии.

Перспективы использования наноструктурированных материалов связаны с их полезными (зачастую выдающимися) механическими, оптическими, тепловыми, электронными и магнитными свойствами. Ведущиеся разработки в принципиальном отношении мало отличаются от описанных в гл. 4 и предыдущем параграфе и нацеленных на применение в авиационном строении. Большие надежды возлагаются на армирование углеродными НТ полимеров и металлических матриц. Причем для космических аппаратов вопрос стоимости самих НТ (100–500 дол. за 1 г) не стоит так остро, как в самолетостроении.

Нанороботы. Нанороботы – устройства, способные к самостоятельному функционированию в сложных условиях, сбору данных, анализу физических, химических и биологических характеристик окружающей среды и собираемых образцов. Кроме того, они должны поддерживать связь с кораблем-носителем или Землей для обмена информацией и возможности управления их работой извне. Это наиболее сложные системы, содержащие самое большое количество взаимодействующих между собой подсистем. Они должны быть достаточно дешевы, чтобы их можно было посылать в больших количествах на удаленные космические тела. Примером разработок таких роботов может служить проект *ANTS (Autonomous Nano Technology Swarm* – автономный нанотехнологический рой), осуществляемый *NASA*. Он предусматривает создание 12 плотноупаковывающихся тетраэдров (подобно тетраэдрическим бумажным пакетам с молоком, бывшим в употреблении несколько лет назад), каждый из которых может вести самостоятельные исследования после посадки на Марс. В их конструкции будут широко использованы углеродные НТ.

Подводя краткие итоги обсуждению перспектив использования нанотехнологии в космических исследованиях и технологиях, подчеркнем следующее.

Уже имеются лабораторные разработки устройств и систем, которые могут быть применены в ракетно-космической технике ближайшего будущего. Это нанодисперсные добавки

к ракетному топливу, наноконпозиционные функциональные и конструкционные материалы, наносенсоры и наноэлектроника. Среднесрочную перспективу имеют бионаноэлектроника, квантовые преобразователи энергии (на квантовых точках) и квантовые информационные системы, «умный» нанотекстиль, наносистемы жизнеобеспечения пилотируемых аппаратов и автономные беспилотные интеллектуальные робототехнические комплексы. В долгосрочной перспективе с помощью нанотехнологии могут быть осуществлены и футурологические проекты – космический лифт, колонизация ближайших небесных тел, полностью автоматизированное обследование всей Солнечной системы.

ГЛАВА 7. НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ И БИОТЕХНОЛОГИЙ

Профилактика и диагностика болезней, терапия, микрохирургия, дистанционный мониторинг состояния организма и многое другое, относящееся к здоровью человека, – те области, где нанотехнологии могут давать бесценные результаты. Малые размеры и энергопотребление, полифункциональность, биосопряженные подходы, развиваемые в разных сферах нанотехнологии, как нельзя лучше подходят для решения многих медицинских задач. К ним можно причислить:

- нацеливание и адресную доставку лекарственных средств, контроль за их действием во времени и точностью локализации (т.е. дозированное или запрограммированное по времени и месту высвобождение активных компонентов);
- диагностику состояния внутренних органов и систем человека;
- микрохирургию без травмирования и повреждения окружающих тканей и органов;
- оперативную передачу биометрической информации из внутренних областей организма или обмен информацией с внешним устройством (оператором);
- создание новых лекарств, диагностических средств, методов лечения и диагностики, в том числе на молекулярно-генетическом уровне.

Ряд подходов находится на стадии концептуальной проработки, некоторые уже апробированы и доводятся до практического применения. В целом эта область нанотехнологии находится в самом начале пути, сделаны первые шаги, но вполне обоснованные ожидания и перспективы многообещающи. Уже есть несколько примеров разработок, доведенных до реализации или близких к этому. Например, химические и биохимические сенсоры и анализаторы, которые могут быть приспособлены или сконструированы специально для анализа продуктов питания, воды, крови, биоактивных веществ, выявления вирусов, наркотиков, токсинов. Массовое производство и применение таких микролабораторий поможет решить многие проблемы здравоохранения, предупреждения и лечения болезней, распространения наркотиков.

Так называемая «умная терапия» подразумевает наличие в системе сенсорного и аффекторного (исполнительного) компонента. Сенсоры, выполненные в виде функционализирован-

ных нанопроволочек, нанокантилеверов или полевых транзисторов, могут иметь размеры менее 1 мкм. Их чувствительность может достигать наномолярного уровня. Такие биосенсоры могут вводиться и отдельно от исполнительных компонентов в необходимое место с помощью катетера для контроля за доставкой и выведением лекарств из организма. Связь с оператором поддерживается через инфракрасный или микроволновой канал связи.

7.1. Нанобиотехнологии

Нанобиотехнологии – сознательное использование наночастиц и наносистем в биопроцессах – наряду с металлургической, термической и механической обработкой исходного сырья, глубоко с корнями уходят в историю цивилизации. По меньшей мере уже пять тысячелетий при сбраживании виноградного суслу в вино, заквашивании теста и выпечке хлеба, производстве сыров, пива, кисломолочных продуктов и других процессов используются эффективные биологические катализаторы – ферменты (специфические белки нанометровых размеров), делающие возможными и избирательно ускоряющие определенные процессы во много раз (иногда в 10^6 – 10^9 раз!). Масштабы этого производства можно себе представить хотя бы на примере пива. Сейчас во всем мире его выпускается около 100 млн т на сумму порядка 100 млрд дол.

Некоторые бактерии способны селективно извлекать металлы, азот, другие неорганические вещества из окружающей среды, концентрировать их и кристаллизовать в кластеры, а затем перекристаллизовать в макрочастицы. *Биосорбция* и *биоминерализация* широко распространены в живой природе и вызывают естественное желание использовать эти процессы для экологически чистой технологии извлечения полезных веществ из бедных руд, отходов металлургического производства, морской воды и т.п.

Еще одно перспективное направление поисков и разработок нанобиотехнологии – *биохимическая азотофикация* в производстве удобрений, ферментативное биохимическое разложение воды с целью получения кислорода и водорода.

Методами нанотехнологии, *микро-* или *нанокапсулирования* активных биологических веществ, ферментов, металлокомплексов в мицеллярные структуры, создания пленок Ленг-

мюра – Блоджетт, золь-гель-матриц удастся сконструировать высокоселективные сенсоры, ферментные электроды, опто-электронные приборы, функциональные и интеллектуальные материалы и покрытия.

Колоссальное по объему и значимости поле действия для нанонауки и нанотехнологий открывается в области медицины и охраны здоровья для увеличения продолжительности и улучшения качества жизни. Наномедицине, занимающейся вопросами разработки средств ранней диагностики опасных болезней, адресной доставки лекарств к пораженным тканям и органам, принципиально новых методов терапии и хирургии и многого другого, в этой главе посвящен специальный параграф.

Наконец, нанотехнологии имеют большой потенциал в решении экологических проблем. Снижение количества отходов производства (в пределе – создание полностью безотходных технологий), обнаружение, отслеживание путей распространения и нейтрализация вредных веществ в почве, воде и воздухе – важнейшие задачи для выживания современной цивилизации. Безусловно, следует быть очень осторожными и предусмотреть превентивные меры против бесконтрольного попадания в окружающую среду наночастиц и нанопродуктов искусственного происхождения. Эти вопросы также обсуждаются в отдельном параграфе.

До некоторой степени деление обозначенных задач на проблемы экологии, медицины и безопасности является условным. Биосфера находится в непрерывном движении и обмене веществом, энергией, информацией между отдельными организмами, популяциями, видами и т.д. Изменение в любой ее части рано или поздно обязательно скажется на состоянии всего живого на Земле, поэтому в последнее время нарастает тенденция рассматривать данные процессы интегративно, а не с позиции отдельных научных дисциплин. В англоязычной литературе это позиционируется как наддисциплинарная сфера деятельности и обозначается аббревиатурой *EHS* (*Environment* – окружающая среда; *Health* – здоровье; *Safety* – безопасность).

В инженерно-технической среде биотехнологические подходы пока малоизвестны. Между тем они не менее универсальны, а зачастую гораздо более эффективны, чем традиционные методы решения различных технических задач. Помимо того, они, как правило, экологичны, не требуют дефицит-

ного сырья, высоких температур и давлений для проведения процесса и обладают рядом других достоинств. Использование принципов, по которым живая природа выстраивает чрезвычайно эффективные наноструктуры, может оказаться исключительно полезным в разработке высокоэффективных катализаторов, функциональных полимеров, мембранных структур с управляемой селективной проницаемостью, новых лекарственных средств и методов диагностики болезней, наномашин и нанороботов, нанoeлектроники и многого другого. Темпы развития биотехнологий, роста инвестиций, объемов сбыта в этой сфере растут даже быстрее, чем в среднем для нанотехнологий. Десятки международных журналов публикуют статьи, посвященные различным аспектам нанобиотехнологии, а несколько лет назад начал издаваться специализированный журнал *Nanobiotechnology*.

Конечно же, приставка «нано-» в приложении к биотехнологическим процессам имеет еще более условный характер, чем к нанотехнологиям. Все важнейшие для жизни биохимические процессы протекают между макромолекулами, т.е. на наноуровне, независимо от того, знаем ли, думаем ли мы об этом или нет. Однако такой приставкой хотят подчеркнуть, что теоретическое или экспериментальное исследование осуществляется на молекулярном уровне, а не на клеточном, физиологическом или каком-либо еще, т.е. объектами рассмотрения являются молекулы, их фрагменты и ассоциаты, при этом наблюдаются, измеряются и фиксируются отклики с нанометровым пространственным разрешением.

Таким образом, в качестве общего и весьма поверхностного определения можно предложить следующую формулировку: *нанобиотехнология — совокупность фундаментальных и прикладных исследований, а также инженерных решений, направленных на использование наноразмерных (с размерами от атомарных до порядка 300 нм) биологических объектов и структур, систем или процессов в промышленных масштабах*. Краткая сводка направлений развития и сфер применения нанобиотехнологии (вместе с ее фундаментальными основаниями) дана на рис. 7.1.

В рамках небольшой главы нет никакой возможности рассмотреть весь спектр задач, проблем, достижений или хотя бы основные направления развития нанобиотехнологии. Можно лишь попытаться дать систематизацию и представить беглое описание наиболее ярких и перспективных разработок



Рис. 7.1. Фундаментальные основы и области применения нанобиотехнологии

в этой области, а также обозначить основные направления развития и сферы применения продуктов биотехнологии (табл. 7.1). Объектами, принимающими участие в нанобиотехнологическом процессе, могут быть живые микроорганизмы (системы), природные органические соединения или синтетические органические и неорганические молекулы.

Таблица 7.1. Основные направления развития биотехнологии

Отрасль	Конкретные примеры
1	2
Генная инженерия	Секвенирование и модификация ДНК
Медицина	Доставка лекарственных препаратов и генов внутрь клетки, использование ферментов и микроорганизмов при производстве сложных лекарств, синтез новых антибиотиков, диагностика, микро- и нанохирургия, разработка биосовместимых поверхностей контакта и материалов для протезирования и имплантации

1	2
Сельское хозяйство	Получение новых штаммов микроорганизмов, новые методы селекции растений и животных (включая клонирование)
Пищевая промышленность	Создание новых методов переработки и хранения пищевых продуктов, синтез белка одноклеточными организмами
Химическая промышленность	Новые эффективные катализаторы, мембранные технологии
Контроль за состоянием окружающей среды	Совершенствование методов тестирования и мониторинга, средств детектирования и борьбы с химическим и биологическим оружием, технологии переработки и утилизации отходов
Энергетика	Новые виды топлива, способы его получения, хранения и использования
Нанoeлектроника	Сенсорика, биочипы, информационные технологии
Материаловедение	Выщелачивание руд, биосинтез, биоразложение

В *первом случае* это преимущественно природные или модифицированные микроорганизмы (например, вирусы, бактерии), которые используют для диагностики, терапии в медицине или производства наноматериалов; *во втором* – синтетические соединения, собираемые в желаемые агрегаты, компоненты устройств или в готовые изделия путем самосборки из более простых органических молекул природного происхождения. Они могут применяться как структурные единицы функциональных наноматериалов, как сенсоры, движители, источники света, мишени для внешнего воздействия, которое необходимо локализовать в нанобъеме.

Наконец, разрабатываются гибридные объекты, включающие белки, нуклеиновые кислоты природного происхождения, соединенные с синтетическими молекулами или включенные в искусственные матрицы. Это могут быть эффективные лекарства, биомикропроцессоры, сенсорные матрицы для искусственного носа, искусственного языка или диагностики токсинов.

Классификация объектов биотехнологии по шкале размеров представлена на рис. 7.2. Ниже кратко остановимся на основных классах данных объектов, заметив, что для того, чтобы заполнить биологическими структурами такой огромный



Рис. 7.2. Макро-, микро- и нанообъекты в молекулярной биологии

диапазон (примерно 12 порядков) природе потребовались различные уровни организации вещества: организм в целом, органы, ткани, отдельные клетки, внутриклеточные органеллы, макромолекулы, небольшие неорганические молекулы и, наконец, отдельные атомы.

Живые организмы. По типу составляющих их клеток живые организмы можно разделить на *эукариоты* и *прокариоты* (см. ниже). Эукариотические клетки имеют ядро, в то время как у прокариот отчетливо выраженное ядро отсутствует.

Многоклеточные организмы. Хорошо организованная совокупность клеток. К ним относятся растения, животные, грибы и некоторые колониальные виды бактерий и синезеленых водорослей. В многоклеточных колониях прокариот все клетки одинаковы, тогда как в эукариотических организмах клетки различаются по форме и функциям, т.е. *дифференцированы*. Размеры самого организма могут варьироваться от 50 мкм (типичный представитель царства грибов) до десятков метров (крупные животные и деревья). А вот размеры составляющих их клеток на удивление близки друг к другу: обычно их поперечник составляет от 10 до 50 мкм. Есть редкие исключения: высокоспециализированные нервные клетки (например, гигантский аксон кальмара может иметь толщину

около 1 мм); одноклеточные гигантские водоросли, размер которых может достигать нескольких миллиметров.

Клетка. Она может быть определена как минимальная структурная единица жизни, способная к самовоспроизведению. Клетка отделена от окружающей среды липидно-белковой оболочкой толщиной порядка 10 нм, которая называется *клеточной мембраной*. С одной стороны, она защищает содержимое клетки от окружения, а с другой – обеспечивает управляемую двустороннюю селективную проницаемость для тех или иных веществ в процессе метаболизма.

Перенос вещества через плазматическую мембрану имеет фундаментальное значение для всех живых клеток. Извне в клетку должны поступать питательные вещества и метаболиты, богатые энергией. Одновременно через мембрану должны выводиться ненужные клетке соединения. Кроме того, живая клетка поддерживает определенную разность концентраций ионов K^+ , Na^+ , Cl^- и других по обе стороны мембраны. В процессах мембранного переноса выделяют *простую диффузию* (из области с высокой концентрацией в область с низкой), *облегченную диффузию* (с помощью белков-переносчиков) и *активный транспорт* (из области с низкой концентрацией в область с высокой). Все эти процессы с участием биологических мембран представляют огромный интерес для нанобиотехнологии, поскольку позволяют эффективно фильтровать, сепарировать вещества на атомно-молекулярном уровне, проводить селективно необходимые реакции в смеси, обнаруживать токсины и обезвреживать их, диагностировать и лечить многие болезни.

Любая клетка содержит множество структурных единиц меньшего размера, которые называются *органеллами*. Они выполняют различные специфические функции, например вырабатывают энергию или приводят клетку в движение. Органеллы погружены в жидкую цитоплазму, удерживаемую клеточной мембраной. Размеры органелл лежат в диапазоне от 20 нм до 10 мкм.

Прокариоты. Простейшие живые клетки. К ним относятся такие одноклеточные организмы, как бактерии и синезеленые водоросли. В прокариотической клетке хромосома напрямую контактирует с цитоплазмой, а в эукариотической – помещается в ядре, отделенном от цитоплазмы мембраной. Хромосома в прокариотической клетке всего одна. Она представляет собой непрерывный кольцевой тяж двухцепочечной

ДНК. В вытянутом состоянии длина молекулы ДНК может достигать миллиметра, но в клетке она туго свернута в компактную структуру нанометровых размеров. Клеточная стенка расположена снаружи от плазматической мембраны и покрывает всю клетку. Она сообщает клетке жесткость и придает ей определенную форму, а также защищает ее от повреждений при различных воздействиях. Движение прокариот осуществляется с помощью подвижных жгутиков, которые способны вращаться как по часовой, так и против часовой стрелки. Вращением управляет сложное белковое образование, расположенное у основания жгутика. Устройство и способы управления таким молекулярным двигателем – высокоэффективным механизмом субмикронных размеров – представляют большой интерес для создателей нанороботов.

Эукариотические клетки. Они обладают рядом структурных особенностей, которые отсутствуют в более простой, прокариотической клетке. В многоклеточных высших организмах имеется множество разновидностей клеток, отличающихся функциями и морфологией. Общим для них является то, что нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК) находятся в ядрах, окруженных ядерной мембраной. ДНК упакована в отдельные хромосомы, число которых зависит от вида организма (так, у человека в каждой диплоидной клетке 46 хромосом, а, например, у огурца – 14).

Рибосома – сложная органелла, в ней осуществляется синтез белка как в прокариотах, так и в эукариотах. Ее размер составляет несколько десятков нанометров. Энергия, необходимая для функционирования клетки, запасается, как правило, в молекулах АТФ.

К нанообъектам можно отнести *вирусы* с размерами от 10 до 200 нм и *белки*, размеры которых лежат в диапазоне от единиц до десятков нанометров. Белки синтезируются из 20 аминокислот, соединяемых прочными пептидными связями. Размеры каждой из аминокислот – порядка 1 нм. Полипептидные цепи содержат сотни и тысячи последовательно соединенных аминокислот, а внешне напоминают комок из нанопроволоки. В результате многократных изгибов и сворачивания образуется глобула белка, удерживаемая в этом положении слабыми (нехимическими связями).

Носитель генетической информации – *ДНК* – представляет собой двойную полипептидную цепь, свернутую в спираль с шагом 3,4 нм и диаметром 2 нм. Связи между спиралями

осуществляются с помощью четырех комплиментарных пар азотистых оснований, обычно обозначаемых как А, С, Т и G. Спаривание спиралей происходит за счет слабых водородных связей между данными основаниями. На один виток спирали приходится 10 пар оснований. ДНК человека содержит около $1,4 \cdot 10^8$ нуклеотидов. Такая структура ДНК называется *первичной*. Для того чтобы уместиться в хромосоме размером в несколько микрометров, ДНК вынуждена многократно скручиваться и складываться, при этом образуются структуры вторичного и более высоких порядков с характерными размерами десятков – сотен нанометров. Небольшие органические и неорганические молекулы, важные для биотехнологий, имеют размеры порядка 1 нм, а атомы – десятых долей нанометра.

Подытоживая вводную информацию, можно без всякого преувеличения сказать: любой организм (от простейшего до высшего) – высокоорганизованная наноструктура, благодаря которой он может функционировать, адаптироваться к окружающей среде, размножаться и эволюционировать.

Нанобиотехнологии успешно развиваются по многим направлениям и финансируются через государственные программы, фонды поддержки науки и в значительной степени – частным бизнесом, представленным химическими, биотехнологическими, фармацевтическими корпорациями. Поэтому большинство исследований нацелено на быстрое применение результатов в здравоохранении, медицине, сельском хозяйстве.

Для того чтобы помочь сориентироваться органам управления, инвесторам, бизнесу в широком спектре возможных приложений нанотехнологии, различные независимые экспертные организации издают аналитические материалы, прогнозы развития этой мультифункциональной области. Ниже приведены выдержки из двух документов, составленных экспертами корпорации *RAND* (Американский стратегический исследовательский центр) и Еврокомиссии, в части, касающейся нанобиотехнологии (они сфокусированы на биомедицинских аспектах).

В первом документе перечислены наиболее актуальные на сегодняшний день направления нанобиотехнологии:

- фундаментальные и ориентированные исследования бионаноструктур (прежде чем манипулировать, модифицировать, продуцировать бионаноструктуры, необходимо изучить их строение, физико-химические свойства, закономерности поведения);

- инженерия живых тканей и регенеративная медицина (ускоренное заживление ран, переломов, восстановление пораженных органов путем стимулирования роста замещающих и соединительных тканей);

- биосовместимые имплантаты (создание синтетических материалов, не отторгаемых организмом и способствующих восстановлению, наращиванию естественных тканей и сращиванию их с искусственным имплантатом или постепенному растворению и замещению последних натуральными костными, связочными, мышечными, сосудистыми тканями);

- наноструктурированные лекарственные препараты и их адресная доставка (в такой форме даже многие традиционные лекарства становятся более эффективными, но есть возможность создавать совершенно новые, еще более действенные). Адресная доставка к пораженным органам позволяет селективно воздействовать на организм и не повреждать здоровые органы. В целом это увеличивает воздействие на очаг поражения и одновременно уменьшает общее количество вводимого препарата (иногда на порядки);

- визуализация молекулярных бионаноструктур (относится к средствам исследования и диагностики организма на молекулярном, а не на физиологическом уровне. Прежде чем что-то предпринимать, желательно увидеть первопричину болезни на атомарно-молекулярном уровне, а не ее внешние проявления с помощью стетоскопа, рентгена и пальпации);

- биофотоника (регистрация свечения биомолекул или комплексов, а также их использование в качестве фотосенсоров. Может служить для распознавания молекул и диагностики состояния организма, для преобразования света в электроэнергию);

- биоаналитические мембраны (для аналитических и диагностических применений, поштучного счета молекул, их селективного отбора);

- молекулярные биосенсоры (как и в предыдущем пункте для обнаружения и индификации биомолекул в целях диагностики и контроля окружающей среды);

- биочипы и лаборатории на одном чипе – гибридные устройства, сочетающие биоэлектронику с традиционной, а во втором случае – с микрогидравлическими системами прокачки микропроб мимо системы сенсоров для обнаружения, селективной регистрации и обработки данных об анализируемой

субстанции (для целей диагностики, обнаружения токсинов и запрещенных веществ, мониторинга окружающей среды);

- функциональные макромолекулы для электронных переключателей, фотоэлектроники наномеханических, наногидравлических и других компонентов гибридных систем.

Похожий список наиболее актуальных тем в нанобиотехнологиях дали и эксперты Евросоюза, которые подготавливали перечень приоритетных направлений перед запуском 7-й Рамочной программы по научно-техническому развитию:

- адресная доставка лекарств;
- молекулярная визуализация;
- косметология;
- создание новых лекарственных средств;
- методы диагностики, сенсоры, аналитические микросистемы;
- хирургия и трансплантология;
- инженерия живых тканей;
- пищевые технологии;
- геномика и протеомика.

Если учесть, что перечисленные темы часто не имеют четких границ и взаимно увязаны, легко видеть, что оба списка почти повторяют друг друга. В лаконичной форме большинство этих задач можно объединить в более общие, символизирующие магистральные пути применения нанобиотехнологий в медицине:

- создание наноструктурированных лекарственных препаратов и методов их адресной доставки;
- разработка методов исследования и визуализации биомолекулярных структур;
- нанобиотехнологические методы диагностики и мониторинга с помощью биосенсоров, биопроцессоров и гибридных биоэлектромеханических систем;
- создание новых методов и средств для предупреждения опасных болезней, терапии, протезирования, трансплантологии, выхаживания больных.

7.1.1. Самосборка, самоорганизация, генная инженерия

Самосборка и самоорганизация играют ключевую роль в жизни всего живого. В частности, сложные белковые макромолекулы собираются из 20 простых аминокислот; внутриклеточные структуры, клеточные мембраны находятся в дина-

мическом равновесии с окружающей средой, реагируя на изменения в ней и т.д. Обычно Природа использует сильные химические (ковалентные) связи для построения молекул, а их самосборку и самоорганизацию обеспечивает с помощью более слабых, легко перестраиваемых связей (водородных, ван-дер-ваальсовых и др.). Это обуславливает устойчивость и стабильность самих строительных блоков (разумеется, в определенных пределах) и вместе с тем позволяет легко осуществлять их переконфигурацию. В отличие от чисто химического синтеза органических молекул возможные ошибки при сборке таких супрамолекулярных структур легко самоустраниваются без внешнего вмешательства. Таким образом, Природа для создания организмов от самых простых до высших практикует стратегию «снизу вверх», осуществляемую методами самоорганизации и самосборки.

Простейшие виды самоорганизации в неорганических материалах наблюдаются в процессе гетероэпитаксиального роста пленок, образования гетероструктур, сверхрешеток, управляемой кристаллизации аморфных сплавов и других процедур создания наноструктур и наноматериалов. Разумеется, в этих явлениях не происходит нарушения второго закона термодинамики. Напротив, они идут в полном соответствии с его требованиями в сторону уменьшения свободной энергии в системе. Переход к макромолекулам ничего не меняет в принципе, но дает еще более разнообразные и интересные результаты.

В живых организмах и системах ситуация осложняется тем, что они по определению не являются замкнутыми и равновесными, как того требует классическая термодинамика. За счет обмена веществом, энергией и информацией с внешней средой и сброса в нее излишней энтропии (т.е. части беспорядка) самоупорядочение в таких системах может осуществляться в гораздо больших масштабах, чем в неживой природе.

Однако и того, что можно реализовать в системе из атомов и простых органических молекул, используя элементы самосборки и самоорганизации, вполне достаточно, чтобы осуществить многие полезные технологические процессы. В сущности, практически во всей настоящей главе так или иначе обсуждаются эти возможности очень экономичного и зачастую безотходного создания компонентов нанотехники новых поколений.

Наиболее захватывающими и многообещающими разделами нанобиотехнологии, безусловно, являются те, что опериру-

ют молекулами ДНК. Обобщенно данная область науки и технологии называется *генной инженерией*. Кратко история этой сферы деятельности и ее выдающихся достижений может быть представлена следующим образом:

1944 г. – Эвери, Мак-Леод и Мак-Карти показали, что генетический материал представляет собой молекулы ДНК;

1953 г. – Уотсон и Крик установили первичную структуру молекулы ДНК в виде двойной спирали;

1961–1966 гг. – расшифрован универсальный четырехбуквенный генетический код;

1973 г. – Бойер и Коэн с сотрудниками положили начало технологии рекомбинантных ДНК;

1978 г. – фирма *Genetech* выпустила первую партию человеческого инсулина, полученного с помощью рекомбинантной технологии и бактерии *E. coli* (*Escherichia Coli* – кишечная палочка, наиболее изученный микроорганизм – непатогенная бактерия длиной менее 1 мкм);

1990 г. – официальное начало работы над коллективным международным проектом «Геном человека»;

1995 г. – опубликованы подробные генетические карты человека, описывающие крупные домены генетического кода;

1996 г. – ежегодный объем продаж первого рекомбинантного белка (эритропоэтина) превысил 1 млрд дол.;

1997 г. – клонировано млекопитающее из дифференцированной соматической клетки;

2005 г. – закончено секвенирование молекулы ДНК человека с точной локализацией каждого гена.

Осознание того факта, что вся генетическая информация об организме закодирована в последовательности нуклеотидных оснований ДНК, привело к революции в биологии и ее многочисленным последствиям и породило как реальные научные программы, так и массу спекуляций. Прокомментируем некоторые из осуществляемых в этой сфере проектов.

В 1973 г. С. Коэн и Г. Бойер с сотрудниками разработали способ переноса генетической информации из одного организма в другой. Этот метод, получивший название *технологии рекомбинантных ДНК*, позволил ученым выделять конкретные гены и вводить их в организм нового хозяина.

До эпохи рекомбинантных ДНК самым эффективным методом повышения продуктивности организмов был мутагенез с последующей селекцией оптимального штамма-продуцента. Это длительный, трудоемкий, высокзатратный и небезоши-

бочный процесс, позволяющий улучшить лишь немногие из присущих природному организму свойств. Технология рекомбинантных ДНК – быстродействующий, эффективный, мощный инструмент, обеспечивающий создание организмов с заранее заданными генетическими характеристиками. Более того, данный инструмент может работать как с микроорганизмами, так и с растениями, и животными. Союз технологии рекомбинантных ДНК и биотехнологии породил очень динамичную, исключительно интересную дисциплину – *молекулярную биотехнологию*, а та, в свою очередь, *нанобиотехнологию*, в которой все интересные объекты и процессы имеют наномасштабный уровень.

Однако, чтобы целенаправленно и с наперед заданным результатом изменять генотип организма, необходимо его знать буквально. На расшифровку генома человека (кто был этим конкретным человеком, до сих пор держится в тайне) был направлен международный проект «Геном человека», выполнявшийся начиная с 1990 г. и не законченный до сих пор в полном объеме. В нем принимало участие несколько тысяч специалистов, находившихся в разных лабораториях, разбросанных по всему миру. Объемы финансирования в конце 1990-х гг. только в США превышали 200 млн дол. ежегодно, а таких масштабов научные проекты достигают только в особых, единичных случаях. Целями проекта было сначала разметить и разбить ДНК на фрагменты величиной примерно 2 млн оснований, составить физические карты каждой хромосомы с разрешением порядка 100 тыс. оснований, затем разбить на более мелкие фрагменты (по 5 тыс. оснований) и завершить к 2005 г. секвенирование ДНК (установление последовательности генов) с точностью до одного основания.

В принципе, этот план сейчас выполнен, но в процессе работы возникло много новых вопросов. В основном они касаются функций больших участков ДНК. Установлено, что в геноме человека содержится около 100 тыс. генов, т.е. последовательностей, кодирующих производство белков. На них приходится всего лишь 3 % общей длины ДНК. Для чего нужны остальные 97 % (т.е. их функциональная роль) до сих пор остается непонятным. После окончательной расшифровки будут разрабатываться методы биологического и медицинского использования этих данных. Попутно с секвенированием ДНК человека в процессе совершенствования технологий были расшифрованы геномы более простых организмов (бактерий,

дрожжевых клеток, круглого червя, плодовой мушки дрозофилы и др.).

Интересно отметить, что международное сообщество секвенирования в 1996 г. приняло решение о том, что любая раскрытая последовательность нуклеотидов размером более 1000 пар должна быть обнародована в интернете не позднее чем через сутки после ее установления.

Для того чтобы наглядно представить себе гигантский объем этой работы, упомянем, что для записи на бумажном носителе всей информации, содержащейся в одной молекуле ДНК, потребуется несколько сотен тысячестраничных томов! Это на порядок превышает объем информации, содержащейся в 30 томах Большой Советской Энциклопедии.

Для осуществления столь масштабной и трудоемкой работы потребовалось развить новые автоматизированные методы анализа последовательностей нуклеотидов в ДНК. В результате, если в 1995 г. на всем имевшемся в мире оборудовании можно было секвенировать не более 100 тыс. оснований в год при средней цене 1–2 дол. за одно основание, то в последние годы выполнения программы секвенировали по 500 млн оснований в год при стоимости около 10 центов за основание.

Одно из многочисленных перспективных направлений использования информации, полученной при секвенировании ДНК человека, – *генная терапия*. К настоящему времени примерно из 10 тыс. известных заболеваний человека треть относится к наследственным болезням. В отношении последних актуальным является выявление конкретных генов, которые ответственны за ту или иную болезнь, и их местонахождение в ДНК. В процессе выполнения программы «Геном человека» эту задачу удалось решить – были определены почти все «виновники» заболеваний. Знание причин многих болезней на молекулярном уровне помогает перевести на совершенно новую основу раннюю диагностику и лечение. Так, ряд генно-инженерных средств уже работает на благо здоровья человека: антикоагулянты (для лечения больных с инфарктом миокарда), эритропоэтин (стимулирует образование эритроцитов), ростовые факторы (применяют для ускорения заживления ран), человеческий инсулин (используют для лечения диабета), интерфероны (препятствуют размножению вирусов), вакцины (в частности, против гепатита В) и многое другое.

Следует заметить, что важность и перспективность генно-инженерных технологий и продуктов хорошо осознаются не

только учеными, но и экономистами, и промышленниками. Сейчас биотехнологическая и фармацевтическая индустрии – одни из наиболее динамично развивающихся и инвестирующих в науку колоссальные средства (несколько десятков миллиардов долларов в год!). В этом секторе экономики заняты сотни тысяч высококвалифицированных специалистов. Обладая большими финансовыми возможностями и имея в распоряжении сильнейшие исследовательские центры, фармацевтические компании занимаются сегодня не только разработкой и производством лекарственных препаратов, но и средств косметики, парфюмерии, бытовой химии, пищевых добавок и компонентов для материалов различного назначения, выведением новых сортов растений и пород животных. Общественность настороженно относится к генно-модифицированным продуктам сельского хозяйства (особенно в странах Евросоюза): многие из них имеют трансгенное происхождение. Так, в ЕС 90 % сортов сои трансгенны, в Аргентине – не менее 95 %. Отметим, однако, что почти весь выращиваемый в мире хлопок и соответственно одежда из него, признаваемая наиболее гигиеничной, тоже трансгенны.

7.1.2. Искусственные мембраны, наноконтейнеры, нанореакторы, мицеллы

Клеточная мембрана в живом организме – это уникальная бислойная структура с типичной толщиной приблизительно 3...5 нм. Она обрамляет клетку, защищает ее от вредных воздействий, регулирует и управляет двусторонним транспортом веществ, т.е. пропускает внутрь клетки необходимые для жизнедеятельности ионы и молекулы и выбрасывает наружу по мере необходимости отходы жизнедеятельности. Заманчиво создать искусственные пленки, способные хотя бы частично выполнять функции биологических мембран. Один из наиболее популярных способов их получения – вытягивание мономолекулярных пленок Ленгмюра – Блоджетт из раствора (рис. 7.3).

Первоначально для этой цели пытались использовать каналобразующие пептиды, такие как грамицидин и аламетицин. Они могут служить хорошим стартовым материалом и поддаются функционализации по отношению к некоторым веществам. Кроме того, аламетицин относится к семейству соединений, образующих мембраны, управляемые электриче-

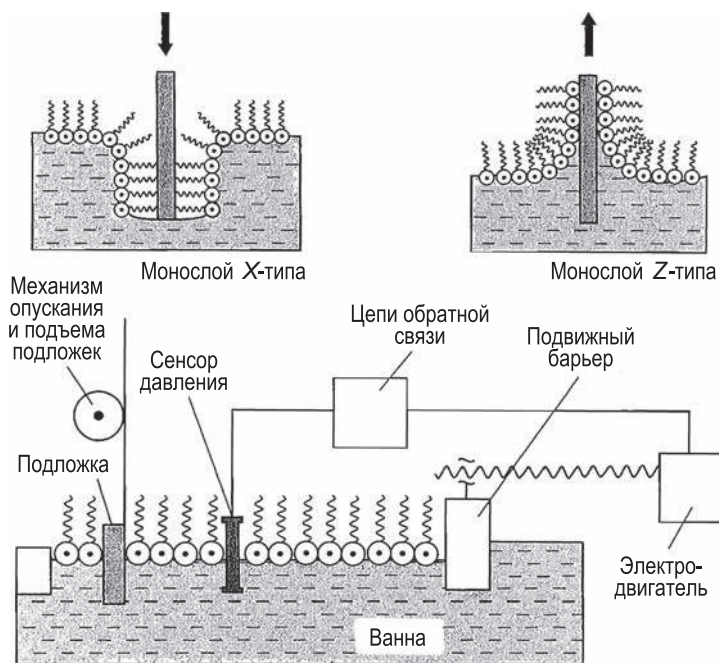


Рис. 7.3. Схема установки для нанесения пленок по методу Ленгмюра – Блоджетт на твердую подложку

ским полем, что дает дополнительную возможность регулирования проницаемости.

В последние годы большое внимание стали привлекать амфифильные соединения с геликоидальными структурами, образующими ионопроводящие каналы. Модификация головных групп в этих системах обеспечивает ионную селективность в проницаемости. Предположительно механизм управления переносом ионов под действием приложенного напряжения заключается в выстраивании кольцевых структур вдоль одной оси, что и образует канал. На основе данного явления созданы искусственные мембраны с функциями распознавания молекул. Они открывают и закрывают свои каналы в ответ на появление специфических ионов и варьируют размеры пор в зависимости от концентрации этих ионов в растворе, т.е. управляются химическим путем.

Ярким и наглядным примером влияния размера частицы на ее биохимические свойства является размерный эффект

в каталитической активности энзимов (биологических катализаторов – специфических белков, играющих ключевую роль в кинетике важнейших биохимических реакций, метаболизме и жизнедеятельности всего живого).

По ряду причин молекулы энзима целесообразно инкапсулировать – помещать в динамическую, самоорганизующуюся оболочку, например из ПАВ, введенного в органический растворитель. Подобные образования (рис. 7.4) называют *обращенными мицеллами*, а их совокупность в органическом растворителе – *наноземulsionей*. Размеры мицелл-наноконтейнеров легко регулируются молярным соотношением воды и ПАВ в эмульсии. Некоторые тройные системы «ПАВ – вода – органический растворитель» образуют очень близкие к моносферным эмульсии со средним размером мицелл в несколько единиц нанометров, что удобно для иммобилизации большинства интересных для практики энзимов. Впервые они были предложены в качестве реакционной среды для ферментативных реакций коллективом сотрудников МГУ им. М.В. Ломоносова еще в 1977 г. Для примера укажем на широко используемую в настоящее время систему «вода – ПАВ (натриевая соль диизооктилового эфира сульфоянтарной кислоты, АОТ) – октан». Влияние размера мицелл – носителей биохимических катализаторов – на их каталитическую активность продемонстрировано на рис. 7.5. Качественно схожие зависи-

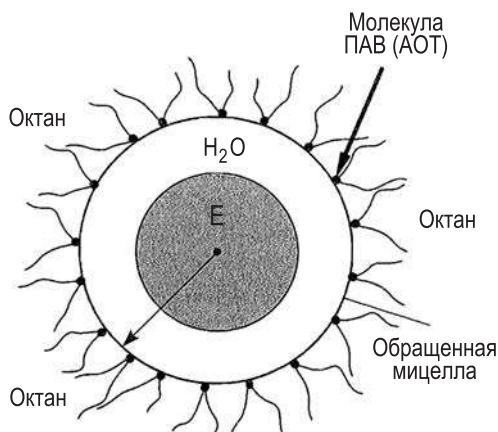


Рис. 7.4. Схематическое изображение обращенной мицеллы с инкапсулированной молекулой энзима (E)

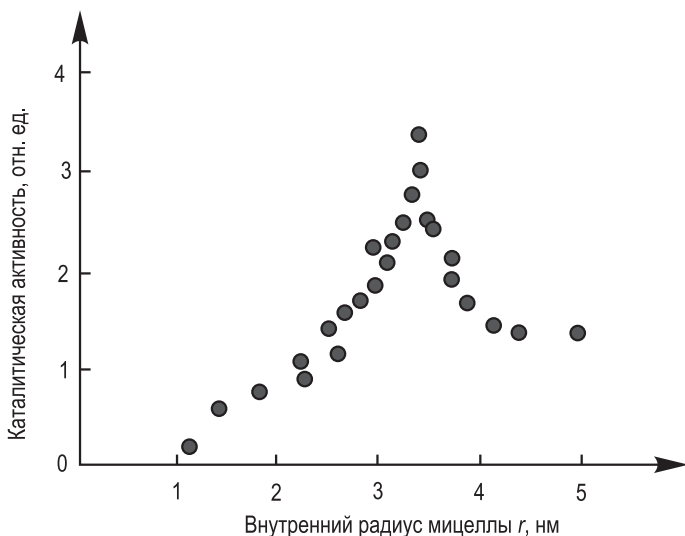


Рис. 7.5. Зависимость каталитической активности β -глюкозы от радиуса обращенных мицелл в системе «АОТ – вода – октан»

мости наблюдались и для других ферментов, иммобилизованных в обращенных мицеллах.

Технику создания наноземульсий из обращенных мицелл используют и для получения наночастиц металлов; последние обладают высокой реакционной способностью, что затрудняет их получение и хранение. Наночастицы, синтезируемые путем биохимического восстановления ионов металлов в обращенных мицеллах, подобных изображенному на рис. 7.4, обладают высокой стабильностью, что позволяет сохранять их до одного года.

Метод основан на восстановлении ионов металлов в обращенных мицеллах растительными пигментами из группы флавоноидов. Он обладает рядом достоинств: не требует высоких температур и больших затрат энергии, сложного оборудования; технология проста и позволяет получать наночастицы многих металлов (Ag, Cu, Zn и др.) благодаря комплексообразующей способности флавоноидов. При этом в мицеллах находится не фермент, как на рис. 7.4, а соли металла и водный раствор флавоноида. Преимущественные размеры получаемых наночастиц металла лежат в диапазоне единиц нанометров.

Установлено, что и растворы наноземульсии, и модифицированные ими материалы обладают высокими биоцидными

и каталитическими свойствами; они могут использоваться как антимикробные, косметические, профилактические средства (в виде тканей и активированного угля, пропитанных эмульсиями из наночастиц серебра, мазей, кремов). Наночастицы меди, синтезированные в мицеллярных растворах, оказались высокоэффективным катализатором в реакции изомеризации дихлорбутанов (промежуточных продуктов в производстве синтетического каучука – хлоропрена). Этим далеко не исчерпывается список возможных и уже осуществленных применений наночастиц металлов, полученных методами нанобиохимического синтеза.

Металлы в ультрадисперсном состоянии – предмет интенсивных исследований последних десятилетий, поскольку они демонстрируют высокую химическую и биологическую активность. Целый ряд наночастиц, проявляющих биологическую активность, уже применяется в медицине и сельском хозяйстве. Общеизвестно биоцидное действие наночастиц серебра, а недавно получены данные о двукратном ускорении заживляемости ран в результате их обработки мазью, содержащей наночастицы меди. В ходе многолетних исследований установлено, что добавление в рацион молочных поросят гелей, содержащих наночастицы меди, железа и цинка, приводит к снижению расстройств желудочно-кишечного тракта и падежа животных.

7.1.3. Будущее нанобиотехнологий

Нанобиотехнология – огромная и разнообразная сфера науки и производства, занимающаяся биообъектами и биопроцессами на молекулярном и клеточном уровне. В ней содержатся ключи к решению многих проблем экологии, медицины, здравоохранения, сельского хозяйства, нанoeлектроники, национальной обороны и безопасности. Сюда входят проблемы расшифровки геномов человека, животных, растений, генная инженерия, мониторинг окружающей среды, утилизация отходов, хранение и переработка сельхозпродукции, диагностика и лечение болезней века (сердечно-сосудистых, рака, СПИДа и др.).

Отдельно отметим очень перспективные разработки нанoeлектронных устройств, использующих биомолекулы (в частности, фрагменты ДНК, полимерных цепей и т.п.). Действи-

тельно, зачем создавать поатомно то, что природа уже произвела и отшлифовала в процессе эволюции? Уже есть лабораторные образцы электроники с элементами, включающими органические молекулы. Это самый прямой путь к одноэлектронной логике и памяти. Созданы промышленные биосенсоры с уникальной чувствительностью и селективностью. Интегрированные сенсорно-аналитические устройства размером в копеечную монету могут выполнять функции целой химической лаборатории.

Ярким свидетельством осознания возможностей и перспектив нанобиотехнологии являются высочайшие темпы роста инвестиций в данную область. В течение последних нескольких лет они составляли порядка 100 % ежегодно! Это больше, чем в любой другой сфере нанотехнологии.

Бурно развивающаяся нанобиотехнология зачастую предлагает совершенно неожиданные и очень эффективные решения проблем металлургии, химии, охраны окружающей среды. Как и многие другие, только вскользь упомянуты нами темы, они заслуживают отдельного обсуждения.

С нанобиотехнологией человечество связывает самые большие надежды, так как это:

- возможность точной диагностики, профилактики и лечения множества инфекционных и генетических заболеваний;
- значительное повышение урожайности сельскохозяйственных культур путем создания растений, устойчивых к вредителям, грибковым и вирусным инфекциям и вредным воздействиям окружающей среды;
- создание микроорганизмов, продуцирующих различные химические соединения, антибиотики, полимеры, аминокислоты, ферменты;
- создание пород сельскохозяйственных и других животных с улучшенными наследуемыми признаками;
- переработка отходов, загрязняющих окружающую среду.

Вместе с перспективами, которые невозможно представить сейчас в полном объеме, нанобиотехнология порождает и множество специфических вопросов, поскольку она имеет дело с наиболее совершенными творениями природы – живыми организмами или их компонентами. Наряду с очень сложными научными и инженерными остро встают моральные, этические, юридические, политические, философские проблемы. Вот только некоторые из них.

- До каких пор целесообразно и этически допустимо вмешательство в природу живого, даже если оно стало возможным технически?

- Где лежат границы между жизнью и смертью индивидуума? В чем состоит право человека на жизнь и биологическую индивидуальность?

- Какие операции замещения, трансплантации этически непротиворечивы, допустимы?

- Как должно быть реализовано право на жизнь отдельных видов и право на полноценное существование биосферы в целом в условиях непрерывно увеличивающегося населения Земли и интенсификации производственной деятельности?

- Не будут ли организмы, полученные методами генной инженерии, оказывать вредное воздействие на окружающую среду?

- Не приведет ли создание и распространение генетически модифицированных организмов к уменьшению природного генетического разнообразия?

- Правомочно ли, используя генно-инженерные методы, изменять генетическую природу человека?

- Не нарушит ли применение новых диагностических методов прав человека на неприкосновенность частной жизни?

- Не будет ли активное финансирование молекулярной биотехнологии сдерживать развитие других важных технологий?

- Не приведет ли стремление к получению максимальной прибыли к тому, что преимуществами молекулярной биотехнологии смогут воспользоваться только состоятельные люди?

- Не нанесет ли молекулярная биотехнология ущерб традиционному сельскому хозяйству?

- Следует ли патентовать животных, полученных генными методами?

- Не вытеснят ли подходы к лечению, основанные на достижениях молекулярной биотехнологии, традиционные, столь же эффективные методы лечения?

- Не помешает ли борьба за приоритеты свободному обмену идеями между учеными?

Особенно остро эти вопросы встали после освоения трансгенной инженерии, сделавшей возможными целенаправленные генетические операции и вмешательства в жизнь живых существ. Не говоря о клонировании, даже простая генетическая идентификация человека ставит массу морально-этических проблем, ведь она несет в себе самые «секретные» и полные

сведения о происхождении индивидуума, его биологических родителях, состоянии здоровья, перенесенных и имеющихся заболеваниях и др.

Таким образом, наука в облинии нанобиотехнологии в очередной раз подводит человечество к черте, за которой может и не быть ничего, как и при беспечном отношении к ядерной энергии, экологии. Однако социальную ответственность вместе с научными работниками должны разделить и практическая медицина, и политика.

7.2. Наномедицина

В § 7.1 затрагивались общие вопросы и проблемы нанобиотехнологий, важнейшей частью которых (возможно, наиболее привлекательной и перспективной) является наномедицина. Последняя подразумевает разработку и применение нанобиотехнологий к задачам ранней диагностики болезней, выбор персональной стратегии лечения, мониторинг состояния здоровья больших групп населения, эффективную малодозовую терапию, создание молекулярных инструментов и нанохирургии, протезирования, трансплантации и регенерации тканей и многое другое.

Социально значимы также вопросы безопасности обращения с наноматериалами и нанопродуктами на производстве и в быту, особенности их взаимодействия с окружающей средой и живой природой.

Текущие оценки и прогнозы на 2015 г., сделанные 100 европейскими экспертами, представлявшими науку, бизнес и правительственные органы, позволяют проранжировать основные направления развития наномедицины по степени их важности следующим образом:

- адресная доставка лекарств;
- терапия на молекулярном уровне;
- ранняя диагностика и визуализация на молекулярном уровне;
- дезинфекция;
- локальная термотерапия;
- технологии «лаборатория на одном чипе» для проведения мониторинга и массовых экспресс-анализов.

По нанобиомедицинской проблематике имеется ряд обстоятельных обзоров и коллективных монографий. Отражающая наномедицинскую таксономию схема (рис. 7.6) иллюстрирует,

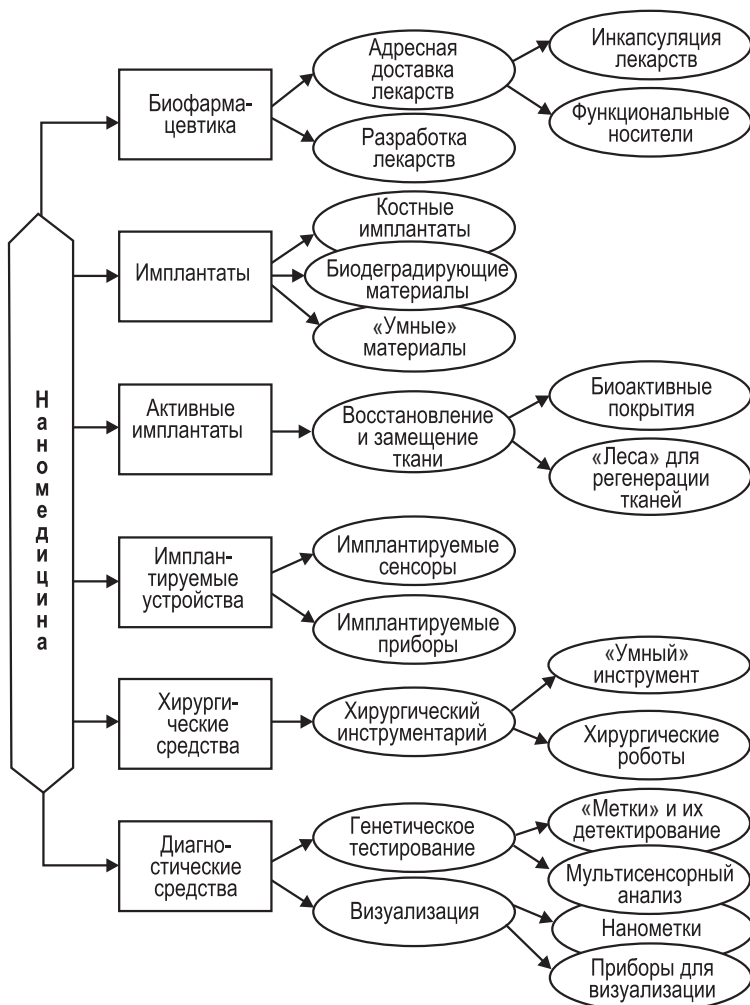


Рис. 7.6. Наномедицинская таксономия

что у наномедицины потенциально существует несколько путей и направлений развития. Как и в обычной медицине, считается, что превентивная наномедицина более перспективна, чем лечебная.

Остановимся на нескольких наиболее ясно просматриваемых сейчас направлениях развития наномедицины, которые

обещают дать большой эффект в краткосрочной и среднесрочной перспективе.

7.2.1. Нанолекарства и их адресная доставка

В гл. 1 были рассмотрены причины, по которым любое вещество, будучи измельченным до наноразмерных частиц или продуцированным из отдельных молекул в такой форме, приобретает новые физико-химические свойства. Помимо большой удельной поверхности, химической и адсорбционной активности, наночастицы обладают повышенной способностью проникать через различные барьеры в живом организме – кожу, слизистые оболочки, мембраны. Уже одно это делает привлекательным поиски новых лекарственных форм традиционных и хорошо зарекомендовавших себя лекарств. В начале нынешнего века на рынке появились *аппликаторы для трансдермального введения лекарственных препаратов* (т.е. через поверхность кожи), с выращенными на них наноиглами из кремния высотой приблизительно 150 нм и радиусом кривизны в вершине около 10 нм. Сначала на кожу наносится лекарственное средство, потом этот участок покрывается аппликатором с наноиглами и сверху фиксируется обычным пластырем. Наложение таких аппликаторов совершенно безболезненно, а проницаемость кожного покрова возрастает в несколько порядков. Разработаны также устройства для подкожного и внутримышечного введения лекарств в наноформе без болезненной инъекции с помощью шприца и иглы. Однако данное направление – лишь малая толика потенциальных возможностей НТ в медицине и далеко не самое интересное, но оно очень перспективно для разработки, поскольку при этом может быть получен самый быстрый эффект при ничтожных инвестициях.

Совершенно другой потенциал заложен в идее *адресной доставки лекарств к пораженному органу или ткани в организме*. Журналисты окрестили такой подход концепцией «волшебной пули». Речь идет о методах и средствах, которые обеспечивают прицельное введение лекарства в намеченное место, его пребывание там и выведение по заданной программе. При этом здоровые ткани не будут испытывать действия препарата, зачастую весьма токсичного и накапливающегося в организме. Обычная методика заключается в назначении пациенту серии (курса) разовых доз лекарственного средства

с указанием его количества, интервала между приемами и способа введения (инъекцией, ингаляцией или перорально). Сразу после введения препарата концентрация его в крови или ткани резко увеличивается и на какое-то время может превысить токсический уровень, но затем начинает падать вследствие разложения и вывода из организма (рис. 7.7, кривая 1). После расчетного времени падения концентрации ниже терапевтического уровня пациент принимает следующую дозу. Таким образом, концентрация лекарства почти никогда не бывает оптимальной – она то больше, то меньше необходимой. При адресной и контролируемой доставке и активации лекарства можно обеспечить на длительный период постоянную концентрацию, оптимальную с точки зрения наибольшего терапевтического эффекта (рис. 7.7, кривая 2). Например, для лечения раковых заболеваний этим методом достигают локализованного действия лекарства на протяжении нескольких месяцев. Это дает одновременно несколько положительных эффектов.

Во-первых, можно воздействовать на пораженную ткань (например, опухоль) гораздо более высокими дозами лекарств, чем при традиционной терапии, и добиваться более быстрого излечения.

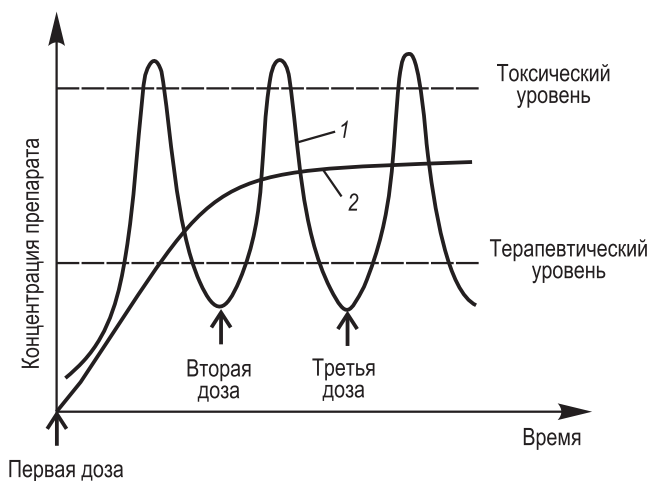


Рис. 7.7. Схема изменения концентрации лекарственного препарата в плазме крови при стандартной методике введения лекарств в организм (1) и при адресной доставке с регулируемым выведением препарата (2)

Во-вторых, здоровые ткани и органы в данном случае трагиваться не будут.

В-третьих, общее количество вводимого в организм лекарства, часто весьма дорогостоящего, может быть уменьшено во много раз, что удешевит лечение и сделает его гораздо доступнее для малообеспеченных слоев населения.

Эта идея витала в воздухе с конца 1970-х гг., но никто не знал, как ее осуществить. То есть вопрос состоял в том, *как* обеспечить такую прицельную доставку лекарств и не дать им разноситься по всему организму кровью и лимфой, вызывая неприятные побочные эффекты и реакции организма. Нанотехнология предлагает для этого два принципиально отличающихся подхода.

В первом подходе на молекулы лекарства химически «пришивают» доставочный модуль – другую молекулу или группу, которая будет селективно (т.е. избирательно) захватываться только пораженными тканями. Для этого предварительно необходимо тщательно изучить биохимические особенности процессов в пораженных тканях (например, при раковых заболеваниях), а потом подобрать соответствующие носители наночастиц лекарства. Соединить последние друг с другом дело нехитрой «химической кухни». Еще один, более простой и универсальный прием: если к наночастице лекарства присоединить ферромагнитную наночастицу (например, железа), то таким комплексом можно легко управлять с помощью неоднородного магнитного поля (как железными опилками с помощью намагниченной отвертки). Концентрированное магнитное поле подтянет наномангнетики с лекарством в намеченное место и будет удерживать его там сколько необходимо. Можно даже доставлять лекарство в инкапсулированном виде, чтобы оно не теряло активности по дороге и не воздействовало на организм в незапланированных местах. После заданной экспозиции (или после израсходования активного начала в лекарстве) магнит можно убрать и остатки препарата будут вымыты из организма естественным путем. Для того чтобы ферромагнитные частицы с лекарством-всадником не слипались в крупные комья под действием собственных магнитных полей, они должны находиться в суперпарамагнитном состоянии, оставаясь элементарными магнитиками. Но именно наночастицы обычных ферромагнетиков (железо, никель, кобальт) и находятся в таком состоянии, когда они имеют размер меньше нескольких десятков нанометров.

Другой подход состоит в том, чтобы, зная заранее специфические особенности больных клеток, тканей, органов, создать такие носители лекарств или диагностических средств, которые «прилипали» бы избирательно к «мишеням». Эта вполне ясная для биохимиков задача тоже решается сейчас различными методами и имеет две составляющие: поиски подходящих мишеней и функционализация активного вещества вводимого средства или нанооболочек, в которые они помещаются перед введением в организм. Помимо адресной доставки и селективности действия данные оболочки могут выполнять защитные функции для переносимого в них лекарства и освобождать его в неповрежденном виде в намеченных местах. Одновременно нанокапсулы защищают и организм от незапланированного воздействия лекарства на здоровые органы.

Аналогичные задачи стоят и при ранней диагностике широкого спектра тяжелых заболеваний. Диагностирующие (например, контрастирующие опухоль) агенты должны доставляться и избирательно связываться в пораженных тканях и не вызывать побочных эффектов. Агенты также функционируют благодаря разработке соответствующих нанотехнологий, которые призваны обеспечить их нацеливание и адресную доставку в желаемое место.

Еще большие возможности открываются, если использовать для лечения тщательную предварительную диагностику и последующую выработку *персональной стратегии* и назначения лекарственных препаратов. В отсутствие данных об индивидуальных особенностях пациента, источниках его проблем, точном диагнозе на молекулярном уровне массовая медицина лечит усредненного больного, а не конкретного человека. Иногда приходится вслепую перебирать множество способов и лекарств, чтобы добиться терапевтического эффекта. Предварительная диагностика на молекулярном уровне поможет избрать правильную стратегию и назначить наиболее эффективное средство с учетом генотипа конкретного пациента, т.е. это открывает путь от массовой медицины к индивидуальной.

Применение лекарственных средств в виде наночастиц дает много дополнительных преимуществ, среди которых: возможность защиты лекарства от агрессивного действия среды во время доставки; возможность изменения средства лекарственных средств к воде (можно сделать водонерастворимое лекарство водорастворимым с помощью инкапсулирования в оболочку, например мицеллярную); многовариантность при-

менения лекарства (наночастицы могут иметь различные функции – диагностические, терапевтические, контрастирующие для последующего исследования ткани). Для реализации этих функций, помимо известных и уже используемых в медицине наночастиц (металлические, силикатные, полимерные, липосомные), необходим целенаправленный поиск новых.

7.2.2. Другие аспекты наномедицины

Биомолекулярные наносенсоры – это широкий класс приборов, использующих макромолекулы в качестве чувствительных элементов, селективно реагирующих на взаимодействие с определенными веществами. Они предназначены для работы как в живом организме, органе, клетке (*in vivo*), так и вне его (*in vitro*) в составе диагностических приборов, компонентов микроаналитических лабораторий, размещенных на одной полупроводниковой пластине. Последние могут служить для диагностики болезней, наличия в крови алкоголя, наркотиков, токсинов, для контроля окружающей среды, продуктов питания, вина, молока, воды и т.п.

Судя по уже имеющимся разработкам и результатам, молекулярные биосенсоры имеют множество преимуществ перед традиционными, обычно применяемыми в технике. Малые габариты позволяют безболезненно вводить биосферы в организм и даже в отдельные клетки, их дешевизна, многофункциональность, биосовместимость. В них могут сочетаться высокая чувствительность, рецепторная, распознающая и преобразующая функции. Последняя означает способность преобразовывать молекулярный отклик на определенное вещество в электрический, механический или оптический сигнал, который далее анализируется процессорным блоком. Для этого можно использовать два типа биосенсоров: афинные и каталитические. Первые селективным образом связывают биологические молекулы, в результате чего меняются их электронные или оптические свойства. Вторые распознают анализируемые молекулы в растворе благодаря каталитической активности высокоселективных белковых молекул – энзимов. В существующих приборах широко применяются как те, так и другие. Однако все время ведутся поиски более удобных молекулярных сенсоров, обладающих большей чувствительностью, селективностью, точностью и воспроизводимостью, устойчивостью к отравлению, которые могут вывести кон-

троль и диагностику здоровья, окружающей среды, продуктов питания, раннего обнаружения болезней на качественно новый уровень.

Еще дальше можно продвинуться, если разместить массив биосенсоров с обслуживающей микрогидравликой и электроникой на одной подложке. Такой подход получил название *лаборатория на одном чипе*. Устройство может быть выполнено как с помощью традиционной полупроводниковой (планарной) технологии, так и специфическими биотехнологическими методами. В любом случае оно имеет габариты сотового телефона и может детектировать широкий круг биологически активных веществ. Такие устройства обладают огромными преимуществами перед традиционными аналитическими лабораториями. Они и стоят несравненно меньше, что резко снижает себестоимость анализа, и мобильны, что позволяет проводить массовые обследования «в полевых» условиях. В перспективе такие устройства могут стать имплантируемыми, что позволит обеспечить индивидуальный подход к лечению генетических, инфекционных и других тяжелых заболеваний.

Народная мудрость гласит: *«Лучше один раз увидеть, чем сто раз услышать»*. Это качественно (но не количественно!) отражает ценность визуальной информации для человека. В действительности, через зрительный канал человек получает в миллионы раз больше информации, чем через все остальные органы чувств вместе взятые. Поэтому желание «увидеть» наномир прежде, чем манипулировать нанообъектами вполне естественно. Визуальный осмотр больного издревле использовался врачами для постановки диагноза, да и сегодня любой практикующий врач прежде, чем обращаясь с жалобами пациент начинает говорить о симптомах, уже предполагает ряд заболеваний только по его внешнему виду.

В последние десятилетия технологии визуализации обогатились рентгеновскими, магниторезонансными, ультразвуковыми методами. Однако все они весьма дорогостоящи и обладают очень низким пространственным (в лучшем случае около 1 мм) и временным (~ 1 с) разрешением. Электронная и сканирующая зондовая микроскопия имеют достаточное разрешение для наблюдения отдельных молекул, но в силу громоздкости, дороговизны и трудностей работы с биологическими объектами их невозможно применять для исследований и диагностики *in vivo* массово. Отсюда возникает потребность

в разработке простых, дешевых, надежных средств молекулярной визуализации медицинской диагностики для глубокого и целостного представления о природе болезней и нахождения более эффективных индивидуализированных методов их лечения.

Основой таких подходов является *нанобиофотоника*, использующая регистрацию свечения биообъектов, их прицельное облучение внешним светом, манипулирование и модификацию для диагностики и лечения болезней на молекулярно-клеточном уровне. В качестве наночастиц в биофотонике применяют молекулы – хромофоры, полупроводниковые квантовые точки, протеины, гадолиний, оксиды железа и др. Это позволяет отслеживать локализацию поврежденных тканей, лекарств и других объектов с высоким разрешением в обычном оптическом и лазерном конфокальном микроскопе.

Наряду с наночастицами, которые могут использоваться как лекарственные и диагностические средства, мишени и адресные носители для данных средств, большое значение в медицине имеют объемные наноструктурированные материалы. Они обладают громадным потенциалом в протезировании, трансплантологии и восстановительной терапии. К таким материалам предъявляется комплекс требований. Они не должны отторгаться организмом, должны выполнять необходимые (заместительные и восстанавливающие) функции, быть недорогими и удобными в обращении. Наибольшую перспективу материалы имеют в травматологии, лечении переломов и ожогов, сердечно-сосудистой хирургии. Так, например, костные имплантаты должны обладать высокими прочностными свойствами при близких к костной ткани упругих характеристиках и плотности. Они должны стимулировать остеогенерацию и прочно соединяться с костной тканью, чему может способствовать их пористость, развитая поверхность, высокая адгезионная способность.

В настоящее время в мире зарегистрировано и выпускается промышленностью более 1800 наименований наноматериалов. Они обладают комплексом физических, химических свойств и биологическим действием, которые часто радикально отличаются от свойств этого же вещества в форме сплошных фаз или макроскопических дисперсий. Эта специфика наноматериалов определяется известными законами квантовой физики. В наноразмерном состоянии можно выделить следующие физико-химические особенности поведения веществ:

- увеличение химического потенциала веществ на межфазной границе высокой кривизны. Большая кривизна поверхности наночастиц и изменение топологии связи атомов на поверхности приводит к изменению их химических потенциалов. Вследствие этого существенно изменяется растворимость, реакционная и каталитическая способности наночастиц и их компонентов;

- большую удельную поверхность наноматериалов. Очень высокая удельная поверхность (в расчете на единицу массы) наноматериалов увеличивает их адсорбционную емкость, химическую реакционную способность и каталитические свойства. Это может привести к увеличению продукции свободных радикалов и активных форм кислорода, и далее к повреждению биологических структур (липидов, белков, нуклеиновых кислот, в частности ДНК);

- небольшие размеры и разнообразие форм наночастиц. Наночастицы, вследствие своих небольших размеров, могут связываться с нуклеиновыми кислотами (вызывая, в частности, образование аддуктов ДНК), белками, встраиваться в мембраны, проникать в клеточные органеллы и тем самым изменять функции биоструктур. Следует обратить внимание на то, что наночастицы могут не вызывать иммунный ответ. Процессы переноса наночастиц в окружающей среде с воздушными и водными потоками, их накопление в почве, донных отложениях могут также значительно отличаться от поведения частиц веществ более крупного размера;

- высокую адсорбционную активность. Из-за своей высококоразвитой поверхности наночастицы обладают свойствами высокоэффективных адсорбентов, т.е. способны поглощать на единицу своей массы во много раз больше адсорбируемых веществ, чем макроскопические дисперсии. Возможна, в частности, адсорбция на наночастицах различных загрязнителей и облегчение их транспорта внутрь клетки, что резко увеличивает токсичность последних. Многие наноматериалы обладают гидрофобными свойствами или являются электрически заряженными, что усиливает как процессы адсорбции на них различных токсинов, так и их способность проникать через барьеры организма;

- высокую способность к аккумуляции. Возможно, что из-за малого размера наночастицы могут не распознаваться защитными системами организма, не подвергаются биотрансформации и не выводятся из организма. Это ведет к накопле-

нию наноматериалов в растительных, животных организмах, а также микроорганизмах, передаче по пищевой цепи, что тем самым увеличивает их поступление в организм человека.

Совокупность изложенных факторов свидетельствует о том, что наноматериалы могут обладать совершенно иными физико-химическими свойствами и биологическим (в том числе токсическим) действием, чем вещества в обычном физико-химическом состоянии, в связи с чем они относятся к новым видам материалов и продукции, характеристика потенциального риска которых для здоровья человека и состояния среды обитания во всех случаях является обязательной. Поэтому необходимо, чтобы каждый индивидуальный наноматериал был в полной мере изучен в аспекте токсикологии с определением допустимой суточной дозы или условно переносимого недельного (месячного) поступления. Необходимо также создать информационные ресурсы по биобезопасности наноматериалов.

Пути поступления. Считается, что существует три основных пути поступления наноматериалов в организм человека: ингаляционный, через кожу и перорально. Возможно, есть и другие пути, например через обонятельный нерв непосредственно в мозг.

Распределение. В настоящее время нет надежных и убедительных данных по распределению наночастиц и наноматериалов по органам и тканям, также отсутствуют достоверные данные по критическим органам. Наиболее изучен ингаляционный путь. При этом установлено, что некоторые наноматериалы, поступающие с воздухом, в дальнейшем могут определяться в различных органах и тканях, в том числе мозге, не исключена возможность их проникновения через гематоэнцефалический барьер. В отношении их распределения по органам и тканям при пероральном поступлении данные в настоящее время отсутствуют.

Выведение. Возможно, что наночастицы могут экскретироваться с мочой, через желчь, кишечник, а также с выдыхаемым воздухом. В отношении их выделения с потом и грудным молоком данные отсутствуют.

Обобщенная схема путей поступления, распределения и выведения наноматериалов в организме человека представлена на рис. 7.8.

Токсичность. Имеющиеся к настоящему времени малочисленные данные указывают на то, что наноматериалы могут быть токсичными, тогда как их эквивалент в обычной форме

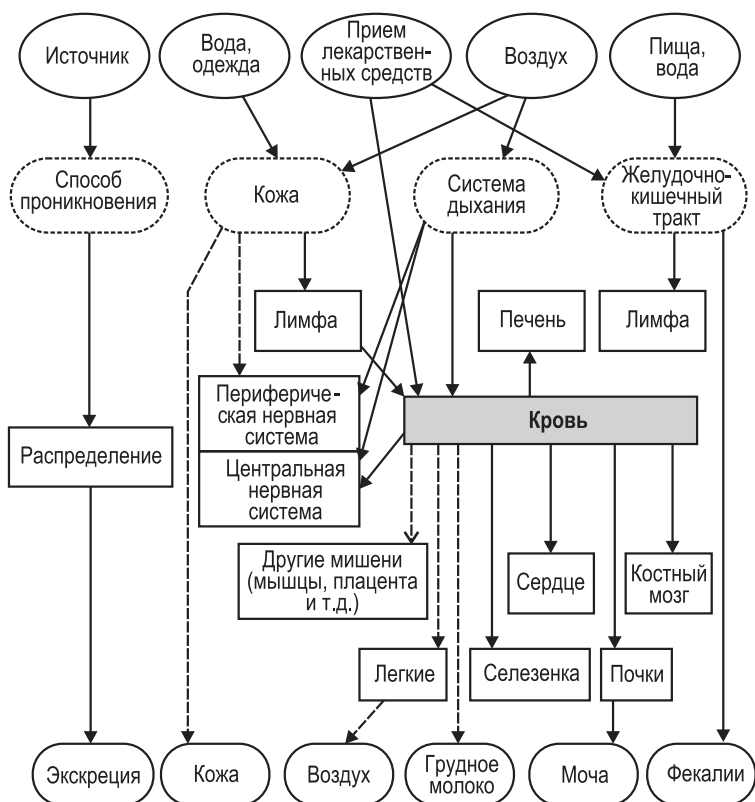


Рис. 7.8. Схема путей поступления, распределения и выведения наноматериалов в организме человека. Сплошными линиями обозначены доказанные пути, пунктирными – вероятные

в этой же концентрации безопасен. Показано, что даже однократная ингаляция углеродных НТ вызывает у подопытных животных воспалительный процесс в легочной ткани с последующим некрозом клеток и развитием фиброза, что, возможно, в дальнейшем способно привести к раку легких. Наноматериалы обладают нейротоксичностью, в том числе, по-видимому, за счет прохождения через гематоэнцефалический барьер, вызывая окислительный стресс в клетках мозга; кардиотоксичность и гепатотоксичность наноматериалов также определяются развитием окислительного стресса и воспалительной реакции, что приводит к апоптозу и некрозу клеток;

имеются отдельные сведения, что наночастицы могут усиливать ответы на аллергены.

В отношении влияния наноматериалов на генотоксичность, гормональный и иммунный статус, тератогенность, эмбриотоксичность, мутагенность, канцерогенность достоверные данные в литературе отсутствуют.

Оценка безопасности и проведение токсикологических исследований наноматериалов должны включать в себя:

1) анализ данных, разработку, составление и утверждение плана необходимых токсикологических исследований с выделением учреждений-исполнителей и определением приоритетных направлений и объектов исследования;

2) разработку методов обнаружения, идентификации и количественного определения наноматериалов в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и биологических средах;

3) изучение:

- взаимодействия наноматериалов с липидами, белками, нуклеиновыми кислотами (ДНК, РНК, клеточными мембранами, рибосомами, ферментами, цитохромами Р-450) в системах *in vitro*;

- механизмов проникновения наноматериалов через биомембраны, связывания с мембранными рецепторами в системах *in vitro*;

- изменения характеристик наночастиц (гидрофильности/гидрофобности, адсорбционных характеристик, способности к образованию ассоциатов) в составе модельных систем, воспроизводящих различные среды организма (желудочное и кишечное содержимое, кровь, лимфа, желчь, моча и т.д.);

- выживаемости пробиотических микроорганизмов нормальной микрофлоры желудочно-кишечного тракта в присутствии наноматериалов в моделях *in vitro*;

- отдаленных эффектов (мутагенности, эмбриотоксичности, тератогенности, канцерогенности);

- влияния наноматериалов на экспрессию генов и генотоксичность, протеомный профиль, метаболомный профиль и потенциальную аллергенность, развитие апоптоза;

- процессов всасывания наноматериалов в желудочно-кишечном тракте на моделях *in situ* и *in vivo*;

4) определение параметров:

- острой, подострой, субхронической и хронической токсичности и изучение распределения наноматериалов по органам и тканям;

- органотоксичности (нейротоксичности, гепатотоксичности, кардиотоксичности, иммунотоксичности, нефротоксичности и др.);

- I и II фаз метаболизма ксенобиотиков и системы антиоксидантной защиты;

5) определение влияния наноматериалов на микробиоценоз желудочно-кишечного тракта.

Оценка безопасности и проведение токсикологических исследований продукции, содержащей наноматериалы, должна включать в себя:

1) оценку безопасности наноматериалов, используемых:

- в пищевых продуктах;
- при создании лекарственных препаратов и вакцин;
- в упаковочных материалах для пищевых продуктов;
- при создании парфюмерно-косметической продукции;
- при создании дезинфекционных средств;
- при создании средств защиты растений;
- при использовании в воде и очистке воды;

2) оценку безопасности наноматериалов, присутствующих в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны;

3) изучение безопасности рабочих мест на производствах, использующих нанотехнологии;

4) оценку эффективности использования в питании человека продуктов, содержащих наночастицы пищевых веществ, биодоступность и усвояемость компонентов пищевых продуктов, получаемых нанотехнологическими методами;

5) пострегистрационный мониторинг наноматериалов.

Из приведенного выше документа видно, насколько серьезно санитарные органы подходят к оценке неопределенностей и рисков, связанных с производством и широким использованием наноматериалов.

7.3. Нанотехнологии и защита окружающей среды

Проблема охраны окружающей среды во второй половине XX в. приобрела глобальный масштаб и международный характер. Предотвращение крупных негативных антропогенных воздействий возможно лишь в условиях прочного мира и сотрудничества всех государств. Все вопросы, относящиеся к рациональному природопользованию, можно свести в несколько групп:

- рациональное использование невозобновляемых (энергетических, сырьевых) и возобновляемых (вода, воздух, биологические источники) ресурсов;
- борьба с загрязнениями и другими нарушениями окружающей среды;
- планетарные климатические изменения и техногенные катастрофы.

Взаимосвязь этих вопросов довольно очевидна. Например, комплексное использование сырья, снижение материалоемкости и энергоемкости производства приводят к меньшему потреблению природных ресурсов и оздоровлению окружающей среды. Утилизация и применение «отходов» дает схожие результаты.

Очевидно, в первую очередь необходимо обратить внимание на наиболее вредные для природы сферы деятельности человека, которые интенсивно развивались в XX в. По размеру совокупного ущерба, наносимого окружающей среде, их можно ранжировать следующим образом.

Сельское хозяйство (как это ни неожиданно на первый взгляд). Глубокая вспашка, ветровая и водная эрозии почвы, засоление и подтапливание в районах ирригации, использование больших количеств химических удобрений и ядохимикатов, засорение ими и выветриваемыми почвами водоемов, сбросы отходов животноводства и т.д. наносят природе урон не в такой концентрированной форме как промышленность, но зато на огромных площадях. Это и обуславливает лидирующее положение сельского хозяйства в черном списке природоразрушающих видов деятельности человека.

Большая энергетика. Добыча и транспортировка на большие расстояния всех видов органического топлива (отчуждение земель под транспортные магистрали, засорение их аварийными выбросами, разливами, распылением), образование больших количеств разнообразных оксидов: CO_2 , CO , NO_2 , SO_2 (табл. 7.2), частиц копоти с канцерогенными свойствами, тепловое «загрязнение» окружающей среды и многое другое выводит энергетику на второе место в этом списке, а в урбанизированных регионах – на первое место среди вредоносных производств.

Промышленность (особенно горнодобывающая, цветная и черная металлургия, химическая и коксохимическая, резинотехническая).

Таблица 7.2. Сопоставление интенсивности выработки газообразных загрязнителей атмосферы с мощностью природных источников

Выброс	Антропогенный, млн т/г.	Природный, млн т/г.
CO ₂	22 000	600 000
CO	500	3800
Углеводороды	90	2600
CH ₄	110	1600
NH ₃	7	1200
NO ₂ + NO (в пересчете на NO ₂)	53	700
SO ₂	150	20
N ₂ O	4	145

Транспорт (рассечение дорожным полотном естественных ареалов обитания животных, выбросы ядовитых и канцерогенных выхлопов в атмосферу, разливы нефтепродуктов, гибель насекомых, птиц, животных в столкновениях с быстро движущимся транспортом и т.д.).

Наукой давно разработаны рекомендации и конкретные меры по рациональному природопользованию: традиционная энергетика должна вытесняться ядерной и основанной на возобновляемых источниках; сырье должно использоваться комплексно (т.е. с целью получения нескольких полезных продуктов, а не одного-двух), технологии должны быть безотходными и энергосберегающими, а применяемые материалы – высокоэффективными; потребление воды в технологических целях должно быть сведено к минимуму за счет внедрения замкнутых водооборотных циклов. Принципиально новые технологии (электротехнологии, биотехнологии, лазерные, генно-инженерные, ядерные и др.) позволяют обеспечить высокую эффективность производства с малым количеством отходов, а получающиеся отходы утилизировать и превращать в полезные продукты. Однако все эти меры и средства требуют больших капиталовложений, что неизбежно увеличит себестоимость продукции и уменьшит ее конкурентоспособность и привлекательность в глазах потенциальных покупателей. Следовательно, вторым важнейшим аспектом решения экологических проблем (после экономического) является социальный и общекультурный.

Все – от разработчика новой технологии или нового продукта до производителя, продавца, простого потребителя – должны понимать, что мы находимся в одном замкнутом мире, в большом, но не безмерном космическом корабле по имени «Земля». Он обладает ограниченными природными ресурсами и способностями восстанавливать баланс в биосфере, частью которой мы сами являемся. Конечно, неразумно не пользоваться этими ресурсами совсем и под лозунгом «назад на дерево» отказаться от всех благ цивилизации. Но трезво оценивать и рационально использовать эти ресурсы человек должен научиться обязательно, хотя бы в целях выживания и продолжения существования как биологического вида.

В отличие от перечисленных выше проблемы экологии не имеют пока ясного научного разрешения. Так, концентрация CO_2 в атмосфере за последние 100 лет возросла примерно на четверть (по-видимому, не без влияния нараставших мощностей традиционной углеродной энергетики, хотя это никем и не доказано, строго говоря). Многие специалисты считают, что этот рост может быть обусловлен долговременными колебаниями количества и состава растительного покрова суши, водорослей в мировом океане или другими причинами антропогенного свойства). Из табл. 7.2 ясно видно, что ни по одному из крупнотоннажных выбросов (кроме SO_2) мощности антропогенных и природных источников несопоставимы.

В настоящее время концентрация CO_2 в воздухе составляет около 0,035 %. Углекислый газ обладает свойством пропускать «высокотемпературное» солнечное излучение к Земле и напротив, не пропускать в окружающее космическое пространство «низкотемпературное» тепловое излучение Земли. В результате Земля оказывается «одетой» в как будто все время утолщающееся одеяло и возникает «парниковый эффект» (как под полиэтиленовой пленкой, натягиваемой над почвой в теплицах). В итоге среднегодовая температура на Земле за последние 100 лет неуклонно растет. Одни регионы (биологические виды, популяции) могут получить преимущества от потепления климата, в то время как другие – новые проблемы. Вследствие этого нельзя судить однозначно о вреде или пользе глобального потепления.

Развитие нанотехнологий обостряет интерес к комплексной экологической, медицинской и физической проблеме – так называемой «проблеме малых доз» (рис. 7.9). Она в общих словах заключается в том, что результаты воздействия малых ко-

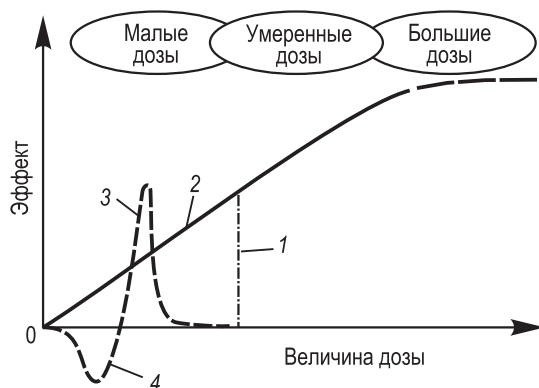


Рис. 7.9. Схема, иллюстрирующая «проблему малых доз». В области умеренных и больших доз (радиации, химического, лекарственного, магнитного и другого вида взаимодействий) обычно наблюдается растущий с дозой эффект, постепенно приходящий к насыщению. В области малых доз может наблюдаться пороговое поведение (1), пропорциональный отклик (2) или наличие так называемых окон чувствительности (3) и инверсии знака отклика (4)

личеств химических веществ (например, лекарственных или ядовитых), малых доз радиации (порядка естественного фона Земли), слабых постоянных и переменных электрических и магнитных полей до сих пор изучены слабо и трудно поддаются предсказанию. Вместе с тем все это – естественные условия существования человека, всей биосферы и окружающей нас неживой природы. Последние данные, полученные разными коллективами и независимыми методами, свидетельствуют, о том что, казалось бы, пренебрежимо малые воздействия могут вызвать непропорционально большие эффекты в самых различных объектах, в частности биологических. Однако эти исследования только начали проводиться, и их результаты вызывают оживленные дискуссии в среде ученых.

Совершенно очевидно, что многие особенности нанотехнологий могут радикально изменить антропогенную нагрузку на природу. Резкое уменьшение материалоемкости и энергоемкости промышленного производства, более эффективные источники энергии и технологические процессы, снижение выбросов в атмосферу транспортными средствами, новые методы очистки промышленных стоков и многие другие инновации, связанные с внедрением нанотехнологий, помогут в борьбе за сохранение окружающей природы. Вместе с тем

появляются неопределенности и новые риски, касающиеся как состояния окружающей среды, так и здоровья людей. На эти темы проводятся регулярные конференции, написаны обзоры и книги.

Необходимо сразу отметить, что как нанотехнологии, так и окружающая среда – сложнейшие системы, соприкасающиеся друг с другом и взаимодействующие во многих точках. Поэтому для рассмотрения их взаимовлияния необходим системный анализ. Некоторые связи видны невооруженным глазом. Снижение габаритов и массы выпускаемых изделий приведет к падению потребности в сырье и энергии. Овладение высокими технологиями в индустрии, энергетике, на транспорте, в сельском хозяйстве однозначно приведет к уменьшению давления на окружающую среду. Большое количество скопившихся отходов и загрязнителей возможно будет использовать для переработки или, в крайнем случае, обезвреживать с помощью нанотехнологий. Можно будет также наладить более плотный и тщательный мониторинг за состоянием природы, контроль за выбросами, улучшить технику безопасности на рабочих местах. Вместе с тем необходимо принять дополнительные, превентивные меры предосторожности при разработке, производстве и эксплуатации изделий, содержащих продукты НТ, особенно нанобиотехнологических.

Какие вопросы обсуждаются наиболее интенсивно сейчас? Это можно оценить по названию секций и ключевых докладов, представленных на последних конференциях по указанным проблемам. Например, основные направления дискуссий на конференциях следующие.

- Какие нанотехнологии наиболее перспективны для предотвращения загрязнения окружающей среды и ее очистки (если эти загрязнения возникли в результате предшествовавшей деятельности)?

- Какие из нанотехнологий удовлетворяют требованиям экономики и рынка?

- Какие дополнительные исследования необходимо провести, чтобы увеличить возможности нанотехнологий для поддержания и восстановления окружающей среды?

- Что можно внедрить уже сейчас?

- Какие потенциальные риски выявлены уже сегодня, а какие могут возникнуть в будущем?

- Нужны ли специальная инфраструктура и отдельные асигнования для проведения соответствующих работ?

- Какие возможности существуют для международного сотрудничества в этой сфере и как его расширить?

Более конкретные вопросы (аппаратура и средства контроля за загрязнением воздуха, воды и почвы; фильтры и очистители воды и воздуха, проектирование новой нанотехнологической продукции с учетом всего ее жизненного цикла и необходимости утилизации по его окончании и т.п.) весьма похожи на те, что обсуждались в гл. 4, 5 и 6.

ГЛАВА 8. АТОМНАЯ И ГЛОБАЛЬНАЯ ЭНЕРГЕТИКА – ЭНЕРГЕТИКА БУДУЩЕГО

8.1. Общие проблемы энергетики и нанотехнологии

Энергетическая проблема – одна из глобальных проблем человечества. Термин «глобальные проблемы» стал употребляться в мировой литературе, правительственных документах и стратегических прогнозах сравнительно недавно, примерно с начала 70-х гг. XX в. С большинством из них человечество столкнулось еще раньше, но первоначально их сложность и значимость не были так велики, как сейчас. В самом начале изучения глобальных проблем выяснилось, что их анализ и пути разрешения не могут быть эффективными, если их рассматривать порознь, а не как единую взаимосвязанную систему.

Минимальный перечень проблем, который рассматривает глобалистика, обычно содержит десятки пунктов:

- предотвращение третьей мировой войны;
- энергетическая проблема (бесперебойное обеспечение растущих энергетических потребностей общества без существенного изменения климата и загрязнения окружающей среды – «зеленая» энергетика);
- экологическая проблема (разумное природопользование с минимальным ущербом для окружающей среды);
- сырьевая проблема (эффективное использование принципиально ограниченных сырьевых ресурсов, увеличение разведанных запасов, материаловосберегающие технологии);
- демографическая проблема (сбалансированное регулирование роста населения планеты);
- продовольственная проблема;
- водная проблема (бесперебойное обеспечение чистой пресной водой);
- проблема устойчивого развития всей мировой экономики;
- борьба с международным терроризмом;
- проблемы освоения космоса и Мирового океана;
- человек и его место в будущем мире как ключевая и центральная глобальная проблема.

Несмотря на кажущееся несходство, различия в характере и источниках происхождения у этих проблем много общего.

Во-первых, все они возникли как результат всестороннего развития человечества (научно-технологического, социального, мировоззренческого), т.е. имелись объективные исторические предпосылки для их появления и обострения.

Во-вторых, они затрагивают интересы всего человечества, а не только тех стран, где первоначально возникли.

В-третьих, они могут быть решены только объединенными усилиями человечества, а не отдельных, пусть даже развитых государств.

В-четвертых, их решение определяет пути дальнейшего развития цивилизации.

В-пятых, все они требуют быстрого решения из-за угрозы необратимых или даже катастрофических изменений в природе и обществе.

Переходя к обсуждению сущности глобальных проблем и возможностей науки в их решении, следует оговориться, что исключительно научными методами, без определенных политических решений, желания и воли народов, достаточно мощной и сбалансированной мировой экономики, наличия достаточных материальных и финансовых ресурсов их решить невозможно. Точно так же нельзя пытаться делать это интуитивно, без достаточных научных обоснований.

Нобелевский лауреат Р. Смолли (открыватель и исследователь молекулы фуллерена C_{60}) предложил свой список глобальных проблем, полученный им путем опроса самых широких слоев населения во время выступлений перед публикой:

- энергия;
- водные ресурсы;
- пища;
- состояние окружающей среды;
- бедность и нищета;
- терроризм и войны;
- болезни;
- малограмотность;
- демократия;
- перенаселенность.

Смолли поставил энергетическую проблему на первое место, поскольку ее решение сильно облегчило бы решение других глобальных проблем. Для этого необходимы новые источники более дешевой, экологически чистой и доступной энергии, которые могут быть созданы с использованием нанотех-

нологий. Ключевой задачей (наряду с получением энергии) ученый посчитал также хранение и транспортировку энергии – более эффективными способами, чем в настоящее время. Этому тоже могут способствовать инновационные наноразработки.

Популяризаторы науки и журналисты часто говорят, что качество жизни зависит главным образом от трех «Э» – энергетики, экологии, экономики, что в целом справедливо. Перейдем к обсуждению первого «Э».

Энергообеспечение, его адекватность общественным потребностям, технологические формы и стоимость являются важнейшими факторами роста производительных сил, социального прогресса, оптимизации природопользования, улучшения условий труда, повышения комфортности быта и многих других сторон нашей жизни. Это глобальная проблема – в настоящее время 1,6 млрд людей из 6,5 млрд, населяющих планету, не имеют доступа к электроэнергии. По прогнозам, даже в 2030 г. таковых будет ненамного меньше – около 1,4 млрд человек, что составит 18 % от населения Земли.

Любая смена передовых способов производства сопровождалась и сменой его энергетической базы. Кустарный и ремесленный этап использовал силу мускулов людей и животных, в мануфактурах применяли энергию огня, рек, ветра. Промышленная революция XVIII–XIX вв. потребовала создания универсального двигателя, и была изобретена паровая машина, что обусловило переход с древесного топлива на каменный уголь. В начале XX в. началась массовая электрификация и моторизация мировой экономики (двигатели внутреннего сгорания, а не внешнего, каким является паровая машина), дополненная химизацией во второй половине века. Как следствие, произошел переход энергетики на нефть и газ, которые превратились одновременно и в ценнейшее химическое сырье.

Вместе с тем происходило и увеличение энергонасыщенности производства и энерговооруженности человека не только на производстве, но и в быту. Практически до конца XX в. рост производства энергии обгонял экономический рост (в целом в мировой экономике) и рост народонаселения. Так, в последние десятилетия прирост населения Земли происходил со скоростью около 2 % в год, тогда как потребление энергииросло на 4 % в год. В СССР эта разница была еще больше, и в последние 30 лет его существования вышеупомянутые показатели составляли 1,4 % и 6 % в год соответственно. Так что

жизнь пока опровергает мрачные предсказания Т. Мальтуса, согласно которым рост средств существования отстает от роста народонаселения. Правда, это лишь среднестатистические цифры по миру и нашей стране – в разных странах рост населения и выработки энергии очень сильно варьируются (да и в отдельно взятой стране случаются разные периоды в развитии экономики). Но общей для всех является линейная зависимость между удельным потреблением энергии и валовым национальным продуктом на душу населения (рис. 8.1). Так что заинтересованность каждого государства в опережающем развитии энергетики вполне понятна.

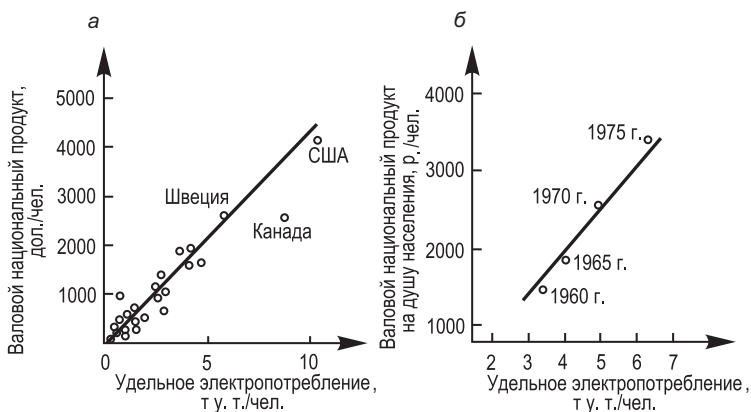


Рис. 8.1. Зависимость валового национального продукта в 70-е гг. XX в. в различных странах (а) и в СССР (б) от удельного энергопотребления (в тоннах условного топлива в год)

Откуда же человечество черпает энергию сегодня? Мировая статистика свидетельствует о том, что главным источником энергии сейчас являются природные ресурсы органических видов топлива: уголь, нефть и газ. В общем топливно-энергетическом балансе мировой экономики их доля составляет около 97 %, а в производстве наиболее удобного вида энергии – электрической – порядка 85 % (для России цифры близки к общемировым). Динамика потребления различных энергоресурсов в США на протяжении почти полутора веков показана на рис. 8.2.

Из сказанного выше вытекают, по меньшей мере, три отрицательных следствия.

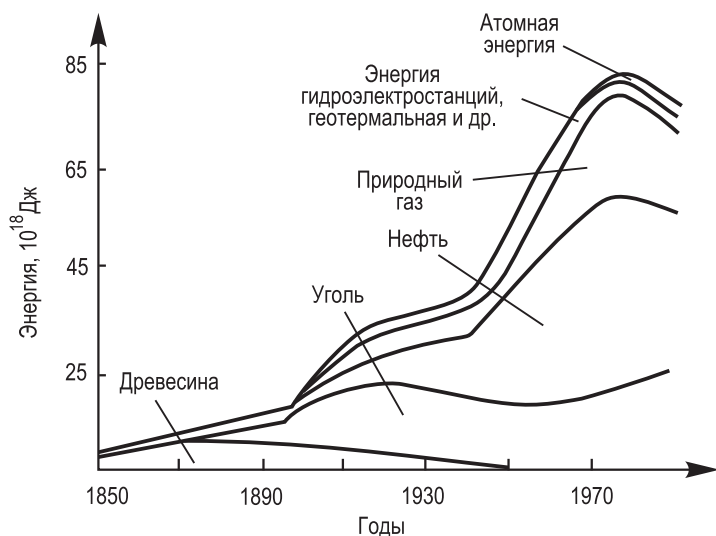


Рис. 8.2. Использование различных видов топлива для производства энергии в США за период с 1850 по 1980 г.

1. Органические виды топлива относятся к *невозобновляемым* и *очень ограниченным* ресурсам планеты. Природа накапливала их миллионы лет, и в течение обозримого будущего можно рассчитывать только на еще не разведанные и пригодные к разработке запасы, уже имеющиеся в земных недрах. Существуют различные способы оценки того, на какой период их может хватить человечеству. Самый простой из них — деление известных сейчас запасов на нынешнее потребление. Более сложные расчеты учитывают возможный рост разведанных запасов и прогнозируемый рост потребления топлива. В любом из рассматриваемых сценариев раньше всего должны исчерпаться запасы нефти (через 30...50 лет), потом газа (через 50...100 лет) и затем угля (через 500...1000 лет). Из этого со всей неизбежностью вытекает необходимость поиска альтернативных источников энергии.

2. Энергетика, основанная на сжигании органического топлива, является сильнейшим загрязнителем окружающей среды, с которым проще всего бороться, вытесняя эту технологию из энергетического баланса. В настоящее время «большая» энергетика занимает первое место по ущербу, наноси-

мому окружающей среде, среди всех отраслей индустриальной деятельности и второе (после сельского хозяйства) – в целом.

3. Если в энергетике органическое сырье еще можно заменить на нетрадиционные источники энергии (о чем речь пойдет ниже), то в нефтехимической промышленности и на транспорте им нет альтернативы. Д.И. Менделеев еще в XIX в. говорил: топить нефтью – это все равно, что топить ассигнациями, имея ввиду, что нефть – ценнейшее сырье для более сложного и полезного использования.

Чем же можно заменить нефть, а затем и газ в энергетике? В первую очередь углем, что уже и делается, несмотря на большие трудности в его добыче, транспортировке, сжигании. Люди, не посвященные в тонкости энергетики и экономики, часто думают, что на смену традиционным, невозобновляемым источникам энергии могут со временем прийти так называемые *природные возобновляемые источники*: гидроэнергия рек, солнечная энергия, энергия ветра и морских волн, геотермальная энергия, биоэнергетика и т.д. Все они достаточно хорошо исследованы наукой и освоены практикой в относительно небольших масштабах. Но рассчитывать на замещение ими топливной энергетики в мировой экономике пока нет никаких оснований. Себестоимость получения энергии таким способом (несмотря на отсутствие необходимости в непрерывном снабжении топливом) во много раз выше, чем в традиционной энергетике. Эти источники имеют суточную, сезонную и климатическую зависимость, что крайне неудобно для большой энергетики. Малая плотность потока энергии (выражаемая числом киловатт, переносимых через квадратные метры поверхности) заставляет строить очень громоздкие, материалоемкие конструкции, к тому же выводящие из хозяйственного оборота большие площади земли. В результате оказывается, что они не только намного дороже обычных, но и менее экологичны (за счет необходимости добывать для них больше руды, выплавлять больше металла, занимать больше места и т.д.). Но все это не исключает расширения использования возобновляемых источников энергии в удобных для этого местах и ситуациях (например, для покрытия пиковых нагрузок, обогрева жилищ, подогрева воды, полива сельхозугодий и т.д.).

По большому счету надежды на экономически целесообразный и практически безграничный источник энергии мо-

гут быть связаны пока только с использованием *ядерной энергии*. Для этого имеются две принципиальные возможности: реакции расщепления тяжелых ядер (урана, плутония) на более легкие и реакция синтеза ядер водорода в ядра гелия. И те и другие давно освоены в научном отношении, а первая – и в технологическом. Именно на реакциях расщепления основана работа всех существующих атомных электростанций (АЭС). И они уже сейчас дают около 15 % всей вырабатываемой в мире электроэнергии (а в некоторых европейских странах – Франции, Бельгии, Швеции, Швейцарии – близко к 100 %). Но, в принципе, нынешние АЭС работают, как и традиционные ТЭЦ, на невозобновляемом топливе – природном уране. Есть, правда, проекты гражданских реакторов на так называемых быстрых нейтронах (в военных целях они уже давно эксплуатируются), в которых топливо даже вырабатывается в больших количествах, чем сжигается. В связи с большим количеством накопленного оружейного урана и плутония, несмотря на принципиальную исчерпаемость данного источника энергии, такого ограничения пока реально не ощущается, тем более, что в качестве топлива используются не высокообогащенные необходимым изотопом (для оружия очень близко к 100 %), а малоконцентрированные (3...4 %) смеси.

Большие сложности возникают в связи с необходимостью захоронения радиоактивных отходов ядерного цикла. Существующие технологии вызывают беспокойство общественности и зачастую являются предметом политических и экономических спекуляций, отвлекающих от решения реальных проблем. Одно совершенно определено: существующая ядерная энергетика стала экономически целесообразной (после нескольких скачкообразных повышений цен на нефть за последние 30 лет), экологически гораздо более чистой, чем традиционная топливная энергетика (исключая нештатную ситуацию в Чернобыле, определяющей причиной которой был человеческий фактор, а не технический, и вызванного землетрясением взрыв АЭС в Японии). Загрязнение окружающей среды атомными станциями по сравнению с тепловыми неизмеримо меньше (за счет отсутствия выбросов газообразных продуктов сгорания, частиц копоти и т.п.), включая учет и радиационной составляющей, поскольку АЭС годами работают в замкнутом цикле, а ТЭЦ выбрасывают в атмосферу огромное количество слаборадиоактивных веществ.

8.2. Перспективы использования наноматериалов и нанотехнологий

Промышленная, или «большая», энергетика мегаваттных мощностей и мегавольтных напряжений (в отличие от «малой», локальной, бытовой, с характерными мощностями от ватт до единиц киловатт и напряжениями от единиц до сотен вольт) – вероятно, не самая активная арена приложения нанотехнологий. Однако с учетом колоссальных масштабов мировой энергетики, ключевого значения ее для развития цивилизации и для уровня жизни, оказываемого давления на окружающую среду даже небольшие изменения в ней приводят к серьезным последствиям в экологии, экономике и обществе в целом.

В малой энергетике достижения нанотехнологий уже реально используются (или будут применены в ближайшее время) при изготовлении электронных компонентов и микросхем, компактных аккумуляторов, светодиодных индикаторов и осветительных приборов, лазеров, высокоэффективной изоляции. Крупные энергетические агрегаты, плотины, распределительные сети находятся на противоположном конце масштабной шкалы по отношению к наноструктурам. На первый взгляд может показаться, что в этом заключено некоторое противоречие, препятствующее планам применения нанотехнологий в большой энергетике. Однако это не так. Существует множество задач и объектов как в традиционной энергетике, основанной на сжигании органического топлива (ТЭЦ), контролируемых ядерных реакциях (АЭС) или энергии падающей воды (ГЭС), так и в нетрадиционной энергетике с возобновляемой энергией солнечного излучения, ветра, биоресурсов (рис. 8.3, 8.4).

В традиционной энергетике можно ставить задачи усовершенствования электропроводящих материалов с целью уменьшения потерь энергии при протекании тока по ним (сейчас около 10 % вырабатываемой энергии тратится на потери в проводах линий электропередачи), улучшения качества изоляционных материалов (увеличение электрического сопротивления, механической и тепловой стабильности, химической стойкости); снижения материалоемкости и увеличения надежности; продления времени жизни оборудования и др. Вот только несколько примеров.



Рис. 8.3. Нанотехнологии в традиционной энергетике

Расчетное электрическое сопротивление медного проводника при добавлении к нему углеродных НТ уменьшается. Установлено, что при содержании углерода около 40 % сопротивление проводника уменьшается более чем в 2 раза. Соответственно, во столько же раз уменьшаются и потери на нагрев при пропускании по нему тока. Помимо сбережения энергии, это снизит тепловыделение и температуру в трансформаторах, электродвигателях, генераторах, изоляции кабелей, что увеличит срок их службы.

Введение нанонаполнителей (наночастиц SiO_2 и Al_2O_3) в полимерную матрицу приводит к улучшению диэлектрических характеристик высокомолекулярных изоляторов. Нанесение на поверхность керамических изоляторов, которые используются в воздушных высоковольтных линиях электропе-

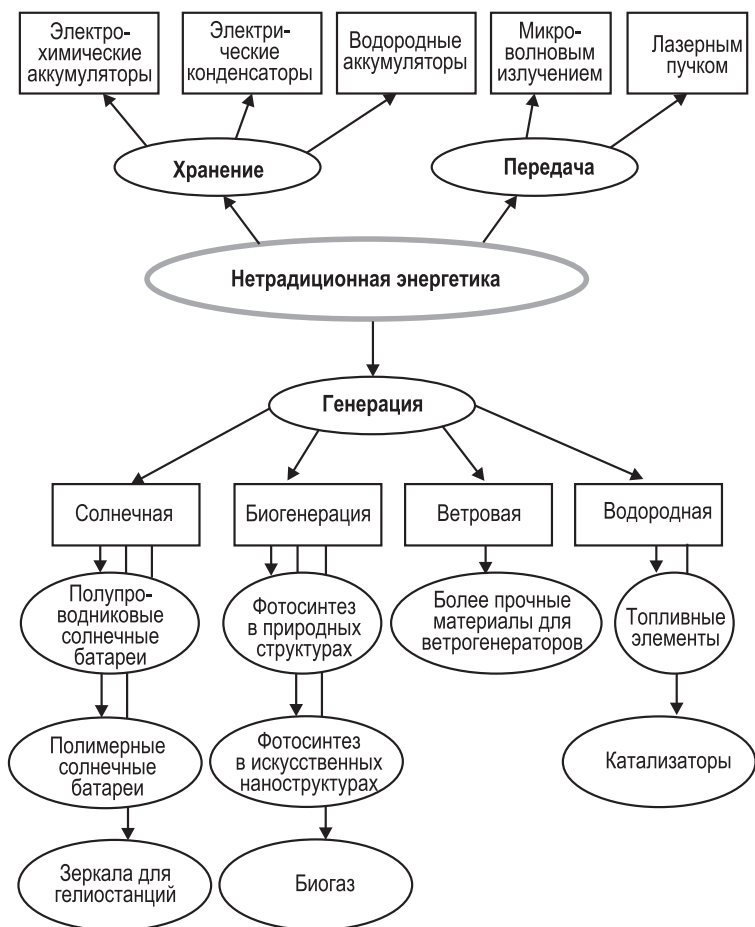


Рис. 8.4. Нанотехнологии в нетрадиционной энергетике

редач, гидрофобного наноструктурированного покрытия приводит к улучшению условий для скатывания с их наклонных поверхностей микрокапелек воды (эффект лотоса), что обеспечивает самоочистку их поверхности, снижение токов утечки по изоляции и потерь энергии при ее передаче.

Прогресс в области нетрадиционной энергетики характеризуется следующими данными. Объем рынка оборудования для возобновляемой энергетики растет в последнее время со скоростью около 10 % в год. В 2007 г. он составил 95,8 млрд дол.

По прогнозам, он достиг 125 млрд дол. в 2010 г. и около 200 млрд дол. в 2015 г. Эффективность (КПД) нетрадиционных источников энергии улучшается со скоростью около 2 % в год.

Новый качественный скачок в энергетике несомненно будет связан с повышением эффективности устройств для выработки, передачи и использования энергии при одновременном снижении загрязнения окружающей среды. Отметим несколько типов высокоэффективного энергетического оборудования.

1. Преобразователи так называемого прямого действия для превращения тепловой энергии в электрическую без паровых котлов, турбин и машинных генераторов с КПД до 70 %. Ориентировочная стоимость оборудования составляет 50...200 дол. США за 1 кВт установленной мощности. Опубликованные прогнозы свидетельствуют, что к 2020 г. большая часть электроэнергии будет производиться с помощью топливных элементов прямого действия, а объем рынка подобного оборудования приблизится к 2 трлн дол.

2. Термоэлектрические преобразователи обратного действия для охлаждения вещества (в холодильниках, кондиционерах) с помощью электроэнергии при КПД 50...70 %. Основные аргументы в пользу такого подхода:

- требуемая энергия уменьшается в 2 раза по сравнению с традиционными компрессионными холодильниками;
- отпадает необходимость во фреонах, загрязняющих окружающую среду;
- приборы становятся бесшумными;
- благодаря отсутствию подвижных частей устройства характеризуются высокой надежностью и низкими эксплуатационными расходами.

Объем рынка такого оборудования составляет около 4 трлн дол. в год.

3. Фотоэлектрические преобразователи солнечного света в электроэнергию с КПД 60...70 %. Перевод «большой» энергетики на солнечные батареи становится целесообразным только в том случае, если их КПД возрастет с нынешних 10...20 % до 40...60 % при одновременном уменьшении стоимости оборудования не меньше чем в 2 раза по сравнению с батареями на аморфном кремнии. Лабораторные образцы таких солнечных элементов созданы, требуется разработка промышленных технологий. Объем рынка солнечных батарей растет со скоростью 30 % в год начиная с 2000 г., когда он составлял 2,5 млрд дол.

4. Квантовые аккумуляторы энергии (суперконденсаторы) с плотностью запасаемой энергии более 1,5 МДж на 1 кг массы устройства (для сравнения: в автомобильном аккумуляторе она составляет менее 0,1 МДж/кг). Инновационным компонентом в этих аккумуляторах является наноструктурированный диэлектрик, который сохраняет работоспособность при температуре от -70 до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение десятков лет.

Топливная ячейка – это электрохимическое устройство для преобразования энергии. Оно производит электроэнергию в процессе окисления топлива между электродами и может работать в непрерывном режиме, пока топливо протекает через межэлектродное пространство. Этим такие элементы отличаются от обычных электрохимических элементов или аккумуляторов, которые не обмениваются веществом с окружающей средой в процессе эксплуатации, т.е. являются изолированными.

В качестве топлива может использоваться водород, а в качестве окислителя – кислород (в результате реакции окисления в ячейке будет вырабатываться электрическая энергия и вода). Другой такой парой могут быть углеводороды и спирты. В данном случае в результате реакции окисления продуктами будут вода и диоксид углерода, которые не представляют угрозы для природы.

Электроды в топливной ячейке покрывают катализатором (платиной, палладием, нанопорошком железа) для обеспечения необходимой скорости окисления при невысокой температуре (близкой к комнатной), что и определяет высокую стоимость топливных ячеек. Поэтому поиски материалов электродов, катализаторов – ключевая задача совершенствования топливных ячеек. Нанотехнология может предложить ряд эффективных решений.

Один из перспективнейших источников энергии – солнечное излучение. На Землю от Солнца за один день поступает энергии больше, чем все человечество тратит за год. Пока только около 0,1 % от мирового потребления энергии вырабатывается солнечными батареями. Большему использованию солнечной энергии препятствуют высокая стоимость (капиталоемкость) гелиостанций и неравномерность выработки энергии на них (зима-лето, день-ночь, ясно-облачно). Привлечение нанотехнологии – наиболее перспективный путь снижения остроты этих проблем, и сейчас разрабатываются более совершенные фотовольтаические материалы для прямого преобразования

энергии солнечного излучения в электричество. Напомним, что в традиционной энергетике, основанной на сжигании органического топлива (угля, нефти, газа, которые образовались и аккумулировали энергию, также поступающую от Солнца), энергия претерпевает многочисленные преобразования: из химической в тепловую (в топке), затем в энергию пара (в котле), в механическую (в турбине) и только потом – в электрическую (в машинном генераторе). Естественно, что на каждом этапе преобразования происходят потери энергии, в результате чего КПД на существующих ТЭЦ не превышает 40 %.

В более отдаленной перспективе прогнозируется создание генераторов (накопителей) энергии на базе фотосинтеза в искусственных наноструктурах, подобно тому как это делают растения. Такой подход хорош еще и тем, что одновременно с улавливанием солнечной энергии происходит и ее аккумулярование активной средой. Возможна также комбинация солнечной батареи с топливной ячейкой, в которой во время освещения нарабатывается водород. Во всех подобных устройствах необходимым элементом является нанопористая мембрана – от ее свойств зависит КПД преобразования энергии.

8.3. Наноструктурные материалы в ядерной энергетике

Ядерная энергетика является важным источником электрической и тепловой энергии и в будущем обеспечит энергетическую независимость Беларуси. Она включает добычу и обогащение ядерного топлива, производство конструкционных материалов и тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) для активной зоны ядерных реакторов, выгорание топлива в активной зоне ядерных реакторов и производство электроэнергии, переработку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), регенерацию, удаление и захоронение радиоактивных отходов (РАО). Эта многоотраслевая цепочка составляет замкнутый ядерный топливный цикл (ЯТЦ).

В ядерной энергетике и ядерной промышленности очень важна проблема модернизации топливных и конструкционных материалов для активной зоны ядерных реакторов. К топливным материалам относится широкий круг урановых и трансурановых элементов и их соединений. К конструкционным материалам ядерных реакторов принадлежат аустенит-

ные, ферритные, ферритно-мартенситные и другие сорта сталей и сплавов, графит и углеродные материалы, циркониевые сплавы, различные керамические материалы. Кроме того, важным является решение проблемы окончательного и надежного захоронения ОЯТ и РАО, а также разработка новых квазистационарных методов переработки и минимизации жесткости нейтронного спектра ОЯТ. В связи с этим одной из задач является развитие фундаментальных и прикладных исследований в области радиационного материаловедения и радиационных технологий. При проведении таких исследований важной задачей является создание новых топливных и конструкционных материалов и новых методов анализа и контроля материалов.

Нанотехнологии в последнее время стали применяться практически во всех сферах новейших технологий и по сути дела превратились в междисциплинарную область науки и техники. В атомной отрасли нанотехнологии применялись еще до того, как стали использовать приставку «нано-», потому что созданные топливные и конструкционные материалы во многом были основаны на качественном изменении свойств материалов при переходе в нанометрический диапазон размеров.

Области применения нанотехнологий в атомной энергетике весьма многообразны и охватывают практически весь круг проблем ядерного топливного цикла и создаваемого термоядерного цикла.

1. Создание нового высокоплотного ядерного топлива с надобавками, топливных композиций для тепловыделяющих сборок активной зоны АЭС. Создание нового класса смешанного уран-плутониевого оксидного топлива – МОКС (от «МОХ» – mixed oxides). Освоение торий-уранового цикла – наукоемкая задача, требующая применения высоких технологий.

2. Создание нанодисперсных материалов конструкционного и функционального назначения. Циркониевые сплавы для твэлов. Дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) ферритно-мартенситные стали или нанодисперсные ДУО-стали. Исследование стабильности систем, имеющих наномасштабные особенности, особая стабильность нанокластеров в ДУО-сталях.

3. Исследование и разработка материалов для быстрых реакторов и будущих реакторов 4-го поколения. Исследование радиационно-индуцированной микроструктуры. Микрострук-

турные предсказания возможности продления срока эксплуатации реакторов, корпуса (охрупчивание), внутрикорпусные стали (распухание).

Разработка и производство быстрозакаленных сплавов-припоев для высокотемпературной безфлюсовой (вакуумной) пайки сплавов циркония, коррозионно-стойких сталей, переходников «сталь – цирконий» и «сталь – титан» и других разнородных материалов обеспечивают их заданный уровень радиационной и коррозионной стойкости паяных соединений.

4. Наномембраны и нанофильтры для технологий обращения с ОЯТ и РАО, керамические материалы для дожигания радиолитического водорода.

5. Разработка метрологического обеспечения использования конструкционных и функциональных устройств на основе наноматериалов для ядерных установок.

6. Мультимасштабное моделирование наноструктур, материалов и процессов.

7. Нанодатчики и наносенсоры для ФЗ и АСУ ТП АЭС. Новые возможности для повышения в десятки раз тактико-технических характеристик систем безопасности и охраны АЭС.

8. Исследование и разработка материалов будущих термоядерных реакторов. Наноструктурированные материалы blankets и первой стенки ТЯР.

9. Наноструктурные сверхпроводники (низко- и высокотемпературные сверхпроводники) для магнитов ПТЭР.

При реализации указанных проблем разрабатываются опытно-промышленные технологии получения функциональных веществ и изделий с использованием нанотехнологий и наноматериалов для ядерной, термоядерной, водородной и обычной энергетики, медицинских препаратов. Рассмотрим некоторые результаты исследования и разработок наноструктурных материалов в ядерной энергетике.

Ядерное топливо с манометрическими добавками. Энергетическая стратегия предусматривает постепенный ввод новых ядерных энерготехнологий на быстрых нейтронах с замыканием ядерного топливного цикла с МОКС-топливом. Дальнейшее развитие атомной энергетики требует включения в структуру мощностей АЭС быстрых реакторов. Из всех типов быстрых реакторов промышленно освоенными на сегодня являются реакторы с натриевым теплоносителем (БН). Примером таких реакторов является реактор БН-600 на Белоярской АЭС, работающий с 1980 г. Предусматривается строи-

тельство и пуск в эксплуатацию 4-го энергоблока Белоярской АЭС с реактором БН-800, создание производства МОКС-топлива и реализация замкнутого топливного цикла на базе этого реактора.

Одним из условий повышения эффективности работы АЭС является увеличение глубины выгорания ядерного топлива. Для обеспечения глубоких выгораний топлива необходимо создание крупнокристаллических структур ядерного топлива с контролируемой пористостью. Крупнокристаллические структуры ядерного топлива удерживают газообразные и летучие продукты деления, препятствуют транспорту осколков деления по границам зерен к оболочке тепловыделяющего элемента, в результате чего существенно снижается повреждаемость оболочки тепловыделяющего элемента.

Для достижения крупнокристаллического состояния при прессовании топливной керамики (UO_2 , $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$, $(\text{U}, \text{Pu})\text{N}$) в нее добавляют ультрадисперсный порошок UO , с размерами нанокристаллитов приблизительно 40 нм. В результате температура спекания топливной керамики снижается на примерно 200°C , повышается плотность керамики и увеличивается размер зерна до $35\ldots 40$ мкм без ухудшения других характеристик. Активация процесса спекания за счет нанодобавок может явиться одним из направлений создания технологий новых видов уран-плутониевых оксидов и нитридов для ядерного топлива быстрой энергетики (рис. 8.5). Такими направлениями являются модифицирование ядерного топлива, создание сложного карбонитрида UZrCN , легированного наноалма-

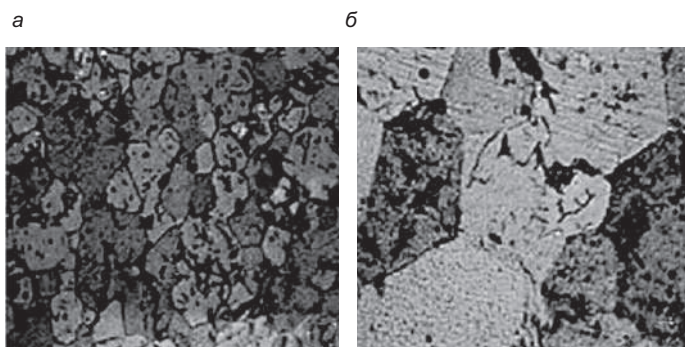


Рис. 8.5. Микроструктура ядерного топлива:

а – стандартная микроструктура; *б* – микроструктура, полученная с использованием нанодобавок

зом, доработка и модернизация проекта пилотного завода по изготовлению МОКС – топлива для БН-800; разработка модели формирования твердых структур на границе расплава реакторных материалов; исследование взаимодействия прототипов расплавленных материалов активной зоны с корпусом реактора, механизм взрыва жидкометаллических капель, крупномасштабное моделирование материалов активной зоны (АЗ). Парадокс использования ультрадисперсных добавок при изготовлении топливной керамики состоит в применении нанодобавок для получения структуры, близкой к монокристаллической.

Дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) ферритно-мартенситные стали. Нанодисперсные ДУО-стали. Увеличение эффективности работы и срока службы перспективных реакторов на быстрых нейтронах требует прежде всего повышения степени выгорания топлива до 18...20 % без снижения параметров теплоносителя. Решение этих проблем неразрывно связано с разработкой радиационно стойких конструкционных материалов, способных работать в активной зоне реакторов на быстрых нейтронах ($E > 0,1$ МэВ) при флюенсах до $2 \cdot 10^{16}$ нейтр./см²с) до повреждающих доз 160...180 с.н.а. при температурах 370...710 °С. Основными факторами, определяющими радиационную стойкость конструкционных материалов реакторов на быстрых нейтронах, являются: радиационное распухание, радиационная ползучесть, высоко- и низкотемпературное радиационное охрупчивание, а также радиационная стабильность структуры и свойств материала в поле нейтронного облучения. Подобные проблемы существуют при создании радиационно стойких конструкционных материалов для первой стенки и бланкета международного термоядерного реактора – ИТЭР. При решении данной проблемы возникает необходимость создания нового класса радиационно стойких металлических материалов, упрочненных наночастицами оксидов металлов. Эти материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

- иметь низкую ползучесть при температурах до 970 К и стабильность размеров, долговечность около 9 лет;
- обладать высокой радиационной стойкостью к нейтронному облучению. Доза облучения составляет приблизительно 250 с.н.а.;
- обеспечить радиационную стойкость материала оболочек при повышенных характеристиках жаропрочности;

- иметь высокие механические свойства: высокий предел прочности более 300 МПа при 970 К, предел длительной прочности выше 120 МПа за 10^4 ч при 970 К, относительное удлинение более 1 %;

- обладать высоким сопротивлением коррозии по отношению к теплоносителям при повышенных температурах и химическую совместимость с топливом;

- в контакте с топливом и потоком натрия иметь высокую химическую совместимость.

Один из путей решения данной проблемы – создание и использование нового класса ферритно-мартенситных радиационно стойких сталей, упрочненных частицами оксидов нанометрового размера (ДУО-стали), обладающими при этом высокими прочностными и механическими свойствами. Такой путь лежит в глобальном направлении создания конструкционных материалов, упрочненных высодисперсными неметаллическими частицами (наночастицами) и предназначенных для элементов активных зон перспективных ядерных реакторов. Данное направление интенсивно развивается в странах, имеющих развитую инфраструктуру ядерной энергетики (России, США, Японии, Китае, Франции, Украине).

Основные результаты более ранних исследований дисперсно-упрочненной ферритной стали и разработанных порошковых ферритных сталей (на основе базовой стали Х13 для всего класса ферритных нержавеющих сталей) после упрочнения высокодисперсными оксидами приводят к следующему выводу. При всех условиях облучения (в ускорителе тяжелых ионов, в реакторах ВВР-М и БН-600) охрупчивания материала не наблюдается. При флюенсе $2,6 \cdot 10^{23}$ нейтр./см² набухание материала составляет 0,25 %, остаточная пластичность 3...4 %. Коррозионная стойкость дисперсно-упрочненных сталей в жидком литии, эвтектике «литий – свинец», в парах цезия и теллура равна или несколько выше таковой лучших из промышленных сталей реакторного назначения. Сталь обладает достаточно высокой жаропрочностью при 970 К, высокой радиационной и коррозионной стойкостью в жидкометаллических средах и продуктах деления. Несмотря на приведенные факты, порошковая технология не обеспечивает достаточной гомогенности изделий.

В последние годы в России разработан ряд ДУО-ферритно-мартенситных сталей для ядерных реакторов на быстрых нейтронах, в том числе и на основе стали ЭП-450 (Fe-13Cr–

2Mo–Nb–V–B–O–12C), которая используется в качестве штатного материала тепловыделяющих сборок реактора БН-600.

Разработана новая технология получения ДУО-стали, которая включает: получение гомогенных быстрозакаленных порошков со сферической или чешуйчатой формой методом центробежного распыления расплава, твердофазное легирование матричного материала нанодисперсными оксидами иттрия в высокоэнергетическом атриторе, компактирование порошков и термомеханическую обработку изделия. Эти процедуры способствуют созданию в матрице стали выделений оксидов иттрия нанометрового масштаба. Для получения быстрозакаленных порошков путем диспергирования расплава методом центробежного распыления выбрана технологическая схема получения ДУО-ферритно-мартенситных сталей на основе стали ЭП-450. Центробежным распылением расплава получали порошки двух типов.

Порошки со сферической формой частиц при кристаллизации в свободном полете в атмосфере камеры (рис. 8.6). Структура поверхности материала сферического порошка мелкозернистая и однородная (рис. 8.7).

Порошки с чешуйчатой формой частиц, получаемой при кристаллизации порошка на медном экране (рис. 8.8). На поверхности чешуйчатого порошка прослеживается зернистость и вытянутость зерен вдоль направления теплоотвода (рис. 8.9). В обоих случаях при распылении сталей изменений химического состава не происходит. Используемые оксиды иттрия

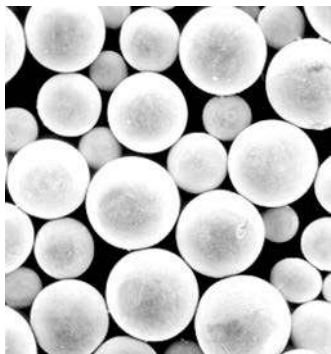


Рис. 8.6. Микрофотография порошка со сферической формой частиц

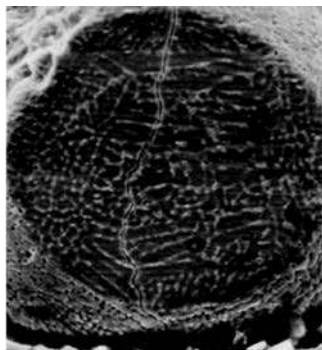


Рис. 8.7. Микрофотография поверхности сферических частиц



Рис. 8.8. Микрофотография порошка с чешуйчатой формой частиц

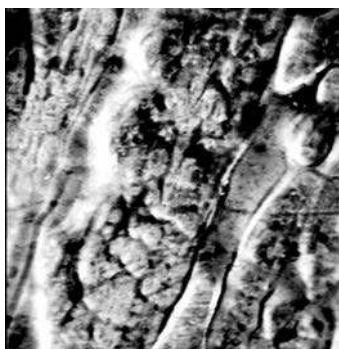


Рис. 8.9. Микрофотография поверхности чешуйчатых частиц

в исходном состоянии представляли собой агломераты размером несколько микрометров (рис. 8.10). На рис. 8.11 представлена структура отдельно взятого агломерата. Видно, что он состоит из отдельных кристаллитов, размер которых находится в интервале 40...80 нм. Показано, что наноструктурированная сталь сохраняет достаточно высокое остаточное удлинение после холодной деформации на 60 %.

В результате экструзии произошло, с одной стороны, образование полигонизованной структуры с размером зерен около 3–5 мкм (рис. 8.12, б), с другой – измельчение оксидов иттрия (рис. 8.12, а). Оксиды иттрия расположены в объеме зерна. Размер оксидов внутри зерен составляют 5...10 нм (рис. 8.12, а).

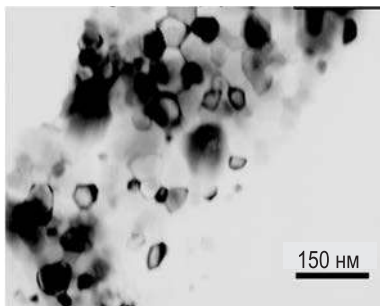


Рис. 8.10. Микрофотография агломератов оксида иттрия

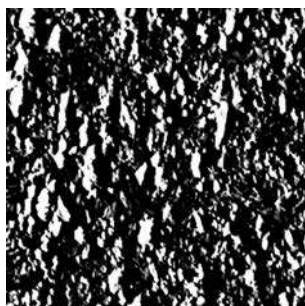


Рис. 8.11. Структура отдельного агломерата оксида иттрия

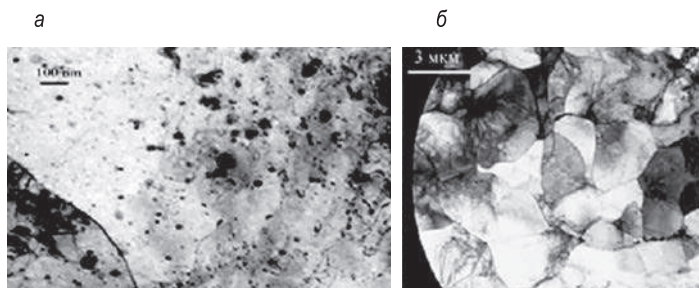


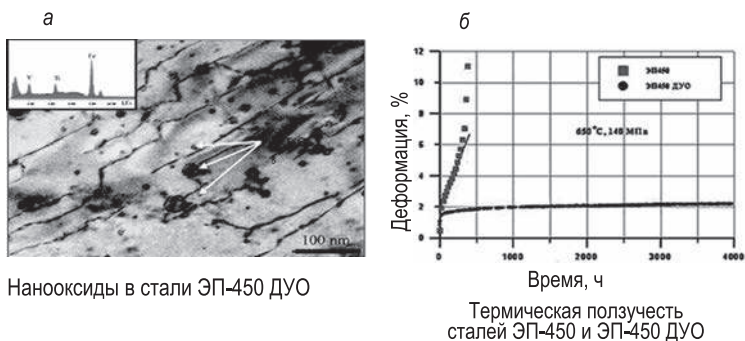
Рис. 8.12. Структура ДУО-стали:
а – наноструктура; б – макроструктура

Некоторые результаты высокотемпературных испытаний стальных ЭП-450 и ЭП-450 ДУО представлены в табл. 8.1.

Таблица 8.1. Результаты испытания сталей ЭП-450 и ЭП-450 ДУО

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{МПа}$	Тип материала	Время до разрушения, ч
650	140	Стали по ТУ	392
		ДУО-сталь	Нет разрушений образцов, испытания остановлены после 3000 ч
700	120	Сталь по ТУ	2,3
		ДУО-сталь	187

Сталь ЭП-450 ДУО имеет ферритную структуру с вытянутыми областями вдоль направления экструзии (рис. 8.13, а), состоящими из крупных (30...50 мкм) и мелких (0,5...2 мкм)



Нанооксиды в стали ЭП-450 ДУО

Термическая ползучесть
сталей ЭП-450 и ЭП-450 ДУО

Рис. 8.13. Структура экструдированного образца стали ЭП-450 ДУО (а) и термическая ползучесть (б) исходной стали (■) и ДУО стали (●)

зерен. Термическая ползучесть стали ЭП-450 ДУО при температуре 650...700 °С значительно ниже по сравнению с обычной сталью (рис. 8.13, б).

В опытно-промышленных условиях были изготовлены изделия (трубные заготовки, тонкостенные трубы и пластинчатые образцы) (рис. 8.14), дореакторные испытания которых показали многократное, до 8–10 раз, увеличение временных характеристик жаропрочности и высокую радиационную стойкость по сравнению со штатной сталью. Начато опробование технологии производства изделий в заводских условиях.

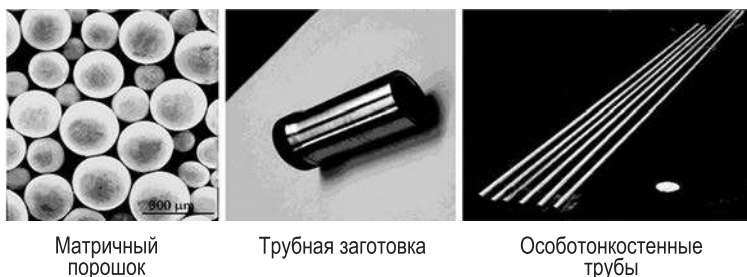


Рис. 8.14. Стадии производства изделий из дисперсно-упрочненных сталей

Наилучшие характеристики по сопротивлению ползучести достигаются при образовании максимального количества равномерно распределенных нанокластеров размером 1...2 нм. Эти частицы распределены с высокой плотностью в объеме материала стали.

На рис. 8.15 показано изменение распределения частиц Y_2O_3 по размерам для различных вариантов дополнительного легирования сталей с 12 % Cr + 0,25 % Y_2O_3 добавками переходных металлов Ti, Nb, V, Zr. Видно, что добавки титана и циркония в наибольшей степени способствуют измельчению частиц Y_2O_3 .

С учетом полученных результатов в России разработана долговременная программа работ по ДУО-сталям с перспективой изготовления на их основе твэлов для реактора БН-600. В Японии проведены предварительные исследования жаропрочных свойств и радиационной стойкости высокохромистых ДУО-сталей с содержанием 0,37 мас. % нанооксидных частиц Y_2O_3 с размерами около 5 нм.

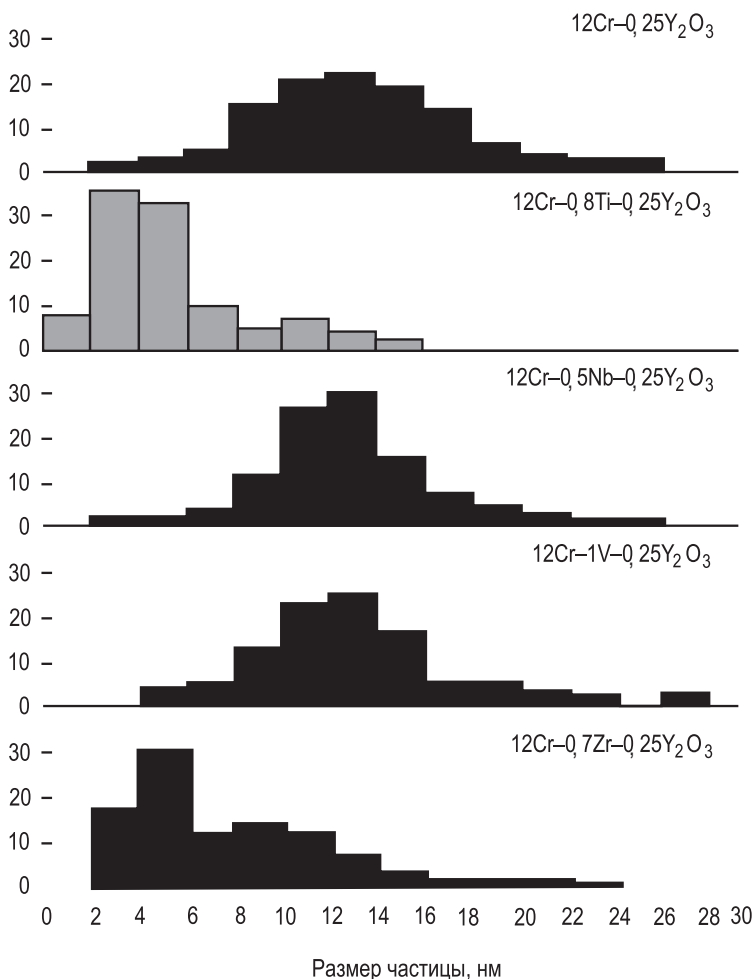


Рис. 8.15. Распределение частиц оксида иттрия по размерам в ДУО-ферритной стали, легированной Ti, Nb, V и Zr

Некоторые результаты исследований показаны на рис. 8.16. Видно, что предел прочности ДУО-сталей при 700 °С более чем в 2 раза выше стали с обычной структурой, а предел длительной прочности при 700 °С за 10 000 ч составляет 120 МПа.

На рис. 8.17 приведены сравнительные зависимости распухания от повреждающей дозы для различных сталей, приме-

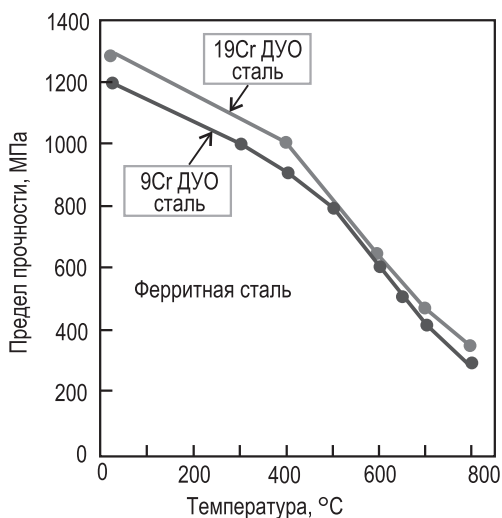


Рис. 8.16. Зависимость предела прочности при растяжении от температуры ДУО-сталей и обычной стали

няемых в реакторостроении. Видно, что использование сталей ДУО (ODS)-класса имеет значительные перспективы.

На рис. 8.18 приведена структура сплава «Ni–Cr–Mo» после обработки, имитирующей действие реакторного облучения. Исходное гомогенное состояние превратилось в упорядоченную структуру новых фаз с периодом несколько нанометров. Образование в твердом растворе наноструктурной подрешетки кластеров ближнего упорядочения – ловушек вакансий и интерстиций с периодом 5...10 нм, соизмеримой с длиной свободного пробега радиационных точечных дефектов, является наиболее эффективным способом обеспечения радиационной стойкости. Этот интересный эффект, обеспечивающий высокие свойства реакторных материалов, обнаружен в некоторых сплавах. В отличие от обычной деградации свойств реакторных материалов, связанной с появлением хрупкости при радиационном воздействии, облучение данных сплавов приводит к увеличению характеристик прочности при сохранении вязкости при высокодозовом облучении. Сплавы подобного класса уже используются для особо ответственных элементов ядерных реакторов: систем управления реакторов АЭС, конструкционных материалов активных зон транс-

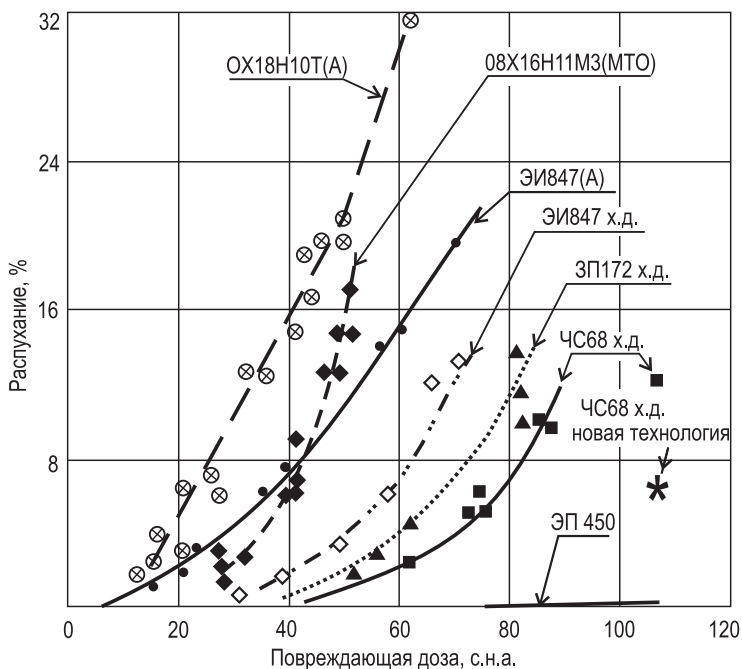


Рис. 8.17. Дозная зависимость распухания материалов аустенитного и ферритно-мартенситного классов

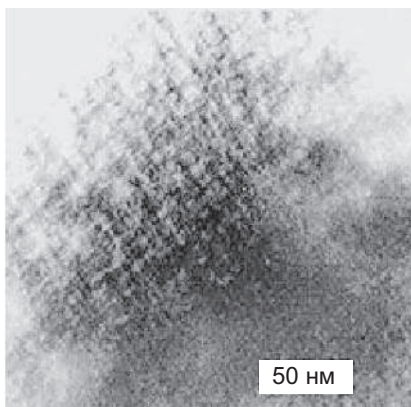


Рис. 8.18. Наноструктура сплава «Ni-Cr-Mo» после обработки, имитирующей действие реакторного облучения

портных реакторов нового поколения. Обнаруженный эффект исследуется применительно к другим системам, и, похоже, может явиться началом развития нового направления радиационного материаловедения – создания конструкционных материалов, «положительно» реагирующих на фактор радиации.

Результаты исследования радиационного воздействия не выявили охрупчивания у ДУО-сталей после облучения (рис. 8.19).

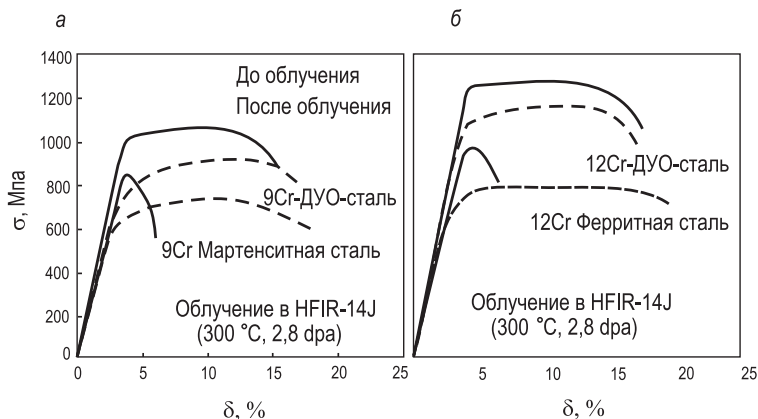


Рис. 8.19. Влияние реакторного облучения на кривые растяжения ДУО-сталей: а – 9Cr-D40 по сравнению с исходной мартенситной 9Cr сталью; б – 12Cr-D40 по сравнению с исходной ферритной 12Cr сталью

Микроструктурные исследования ДУО-сталей после радиационного воздействия показали, что облучение приводит к гетерогенному распределению дислокационных петель и повышению их плотности. С увеличением дозы облучения уменьшаются плотность и размер оксидных включений, увеличивается их растворимость в матрице.

ДУО-стали, содержащие 9Cr, после идентичных коррозионных испытаний по сравнению со стандартной ферритной сталью NF616 (содержащей 9Cr) демонстрируют формирование оксидной пленки с отличной от исходной стали структурной морфологией и другим механизмом роста оксида, который образуется на поверхности стали с мелкозернистой структурой. Наиболее резким отличием является формирование достаточно толстого оксидного слоя для ДУО-стали (слой 2 на рис. 8.20, а), связанного с сверхмелкозернистой структурой стали. Для окисленной ДУО-стали полосы оксида, обогащенные иттрием и хромом, были сформированы по границам

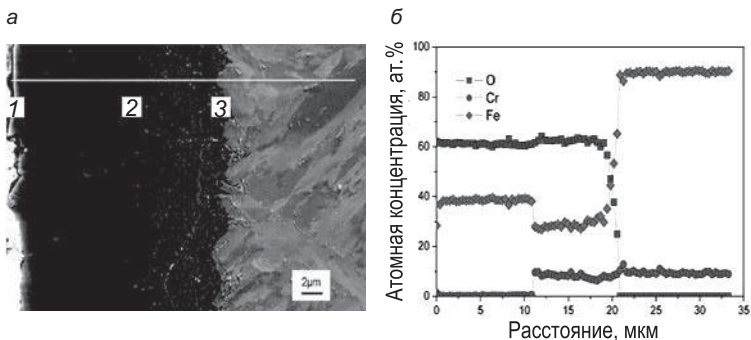


Рис. 8.20. Микрофотография шлифа оксидного слоя (а) и распределение элементов по глубине слоя ДУО-стали (б)

зерен и расположены во внутреннем окисном слое (слой 3 на рис. 8.20, а). На рис. 8.20, а цифрой 1 обозначена граница между верхним поверхностным слоем толщиной до 2 мкм и средним слоем толщиной от 2 до 12 мкм, цифрой 2 – граница между средним слоем и внутренним слоем оксидной пленки, цифрой 3 – граница между оксидной пленкой и поверхностью стали. Значительное понижение плотности пленки при увеличении времени выдержки вызывается истощением содержания железа в диапазоне толщин пленки 12...20 мкм, что является результатом роста вакансий и пор во внешнем $(\text{FeCr})_3\text{O}_4$ слое (средняя по вертикали кривая рис. 8.20, б). Слой, формирующийся на исходной стали NF616, является более плотным с меньшей пористостью, чем на 9Cr-ДУО-стали. Прирост массы при коррозии для ДУО-стали меньше, чем для стали NF616. Повышенное коррозионное сопротивление 9Cr ДУО-стали может быть результатом действия иттрия как барьера для диффузии катионов вдоль границы «оксид – металл».

На рис. 8.21 показаны структура и состав оксидных/матричных границ, зависящих от размера частицы $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ для сталей Super ODS. Некогерентные частицы укрупняются гораздо быстрее из-за более высокой граничной энергии, приводящей к изменениям силы стоков, которые поглощают точечные дефекты и пузырьки гелия. На рис. 8.21 слева: крупное выделение (размером более 15 нм) характеризуется некогерентной границей с матрицей, связанной со сферической оболочкой. На рис. 8.21 справа показаны мелкие выделения (размером менее 10 нм) с полукогерентной границей, связанные с фасеткой выделения (внизу справа).

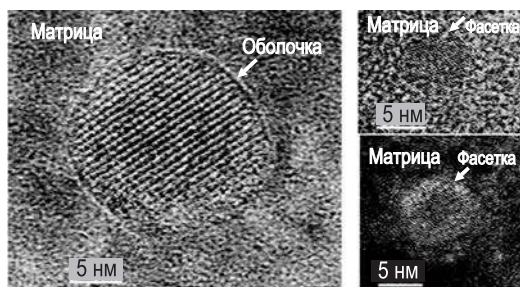


Рис. 8.21. Структура и состав оксидных/матричных границ, зависящих от размера частицы $Y_4Al_2O_9$ для сталей Super ODS

Роль нанооксидных частиц в процессах коррозии сталей и основные механизмы их влияния на свойства ДУО-сталей характеризуются следующими важными факторами:

- нанооксидные частицы способствуют более однородному формированию и равномерному распределению исходных оксидов Cr_2O_3 или Al_2O_3 в оксидном слое на сталях, что увеличивает коррозионную стойкость сталей типа Super ODS;
- подавляют фазовый распад, что тормозит эффекты охрупчивания в результате старения;
- затормаживают движение дислокаций и подавляют их каналирование, что приводит к упрочнению ДУО-сталей и более высокой жаропрочности за счет присутствия в структуре термически стабильных оксидов размером 3...5 нм.

В результате увеличивается сопротивление коррозии, повышаются высокотемпературная прочность и радиационная стойкость сталей.

Примером успешной разработки также являются бористые нержавеющие стали. Для получения равномерного распределения боридов в стали использован метод сверхбыстрого охлаждения частиц расплава с получением рентгеноаморфной структуры. При последующих переделах образуются выделения боридов нанометрового уровня. Переход к наноструктурным боросодержащим выделениям (от 5 до 100 нм) позволяет увеличить содержание бора в 3–4 раза при сохранении пластичности и свариваемости нержавеющих сталей. Изготовлены тонкостенные трубы из бористых нержавеющих сталей с толщиной стенки несколько десятых долей миллиметра (рис. 8.22). Нержавеющие бористые стали перспективны для использования в системах управления ядерных реакторов,

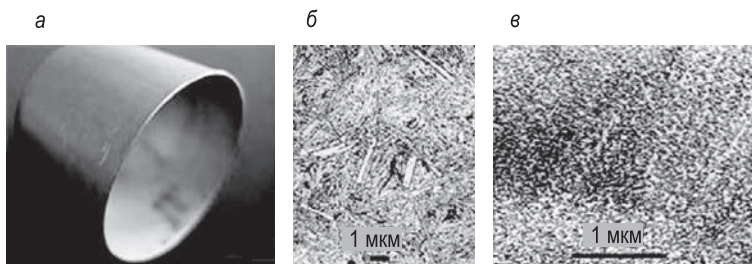


Рис. 8.22. Нержавеющие бористые нанокompозиты:

а – особо тонкостенные изделия из бористой стали; *б* – обычная сталь; *в* – нанокompозитная сталь

создания ядерно-безопасного оборудования для обращения с отработавшим ядерным топливом и его переработке.

Новым направлением в нанотехнологии конструкционных материалов ядерной энергетики является технология высокотемпературной пайки быстрозакаленными припоями (БЗП), которая позволяет использовать в производстве конструктивных элементов активной зоны ядерных реакторов дисперсно-упрочненные сплавы и разнородные композиции материалов. Обоснование внедрения пайки БЗП основано на известных проблемах сварных соединений: в местах сварки происходит наводороживание, нодулярная и щелевая коррозии, возможны непровары, проплавления и низкая жесткость. Под сварку требуется определенная контактная площадь, что ограничивает возможность изменения формы, необходим отжиг для снятия напряжений от сварки, приводящий к рекристаллизации и разрушению. Пайка быстрозакаленными припоями – это диффузионное соединение материалов через прослойку, уменьшающую температуру и время создания соединения. Технология пайки с использованием БЗП дает возможность бороться за увеличение ресурса конструкций в активной зоне при следующих преимуществах: узком (прогнозируемом) температурном интервале плавления; равномерном плавлении припоя по объему; хорошей растекаемости и смачиваемости поверхности; высокой капиллярной активности припоя; высокой диффузионной активности компонентов; точно воспроизводимых рабочих характеристиках зоны пайки (ширина, состав).

На основе нанотехнологических представлений разработана методика жидкофазного поверхностного легирования материалов с помощью концентрированных потоков энергии (рис. 8.23).

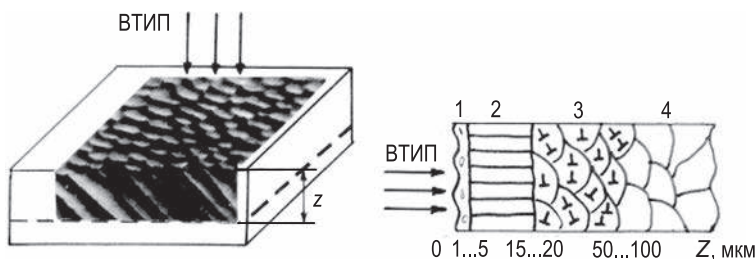


Рис. 8.23. Обработка потоками высокотемпературной импульсной плазмы (ВТИП) приводит к созданию градиентного композитного материала

Показано, что при разработке новых коррозионно-стойких сталей с защитными покрытиями эффективным является модифицирование поверхностных слоев с применением концентрированных потоков энергии (КПЭ) (импульсных электронных пучков, потоков плазмы). Эта методика использована для поверхностного легирования фрагментов твэльных труб потоками импульсной плазмы (рис. 8.24).

Основными преимуществами обработки потоками импульсной плазмы являются: одновременное использование рабочего вещества плазмы как средства для нагрева и легирования; возможность финишной обработки относительно больших (до $0,1 \text{ м}^2$) площадей поверхности или готовых изделий за короткий промежуток времени (несколько импульсов длительностью $10...60 \text{ мкс}$); возможность одновременной всесторонней обработки поверхности изделий цилиндрической формы. Основные недостатки: недостаточная изученность процессов, происходящих при взаимодействии потоков импульсной плазмы с твердым телом; трудности в управлении потоком плазмы в имеющихся в настоящее время ускорителях. Схема поверхностного легирования твэльных труб приведена на рис. 8.24.

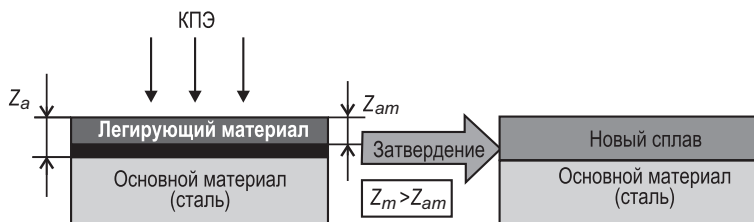


Рис. 8.24. Схема поверхностного легирования с помощью КПЭ твэльных труб

Поверхностное легирование сталей включает: предварительную очистку поверхности труб слабым импульсом ВТИП; далее – нанесение тонких (0,2...1,3 мкм) однородных слоев легирующих элементов (алюминия, иодидного хрома и сплава на основе силумина) толщиной $Z_m - Z_{ам}$ на внешнюю поверхность трубки; далее – промежуточный вакуумный отжиг для диффузионного сцепления покрытия и подложки; затем – жидкофазное перемешивание покрытия с материалом поверхности трубки под воздействием потоков импульсной плазмы. Результаты поверхностного легирования приведены в табл. 8.2. Поверхностный слой после ВТИП близкий к нанокристаллическому.

Таблица 8.2. Результаты поверхностного легирования стальных труб

Легирующий элемент	Толщина покрытия до обработки, мкм	Максимальная концентрация легирующего элемента, мас. %	Глубина внедрения легирующего элемента, мкм
Никель	1,7...4,3	10,0...20,0	47,5...28,0
Хром	0,2...0,65	1,0...6,0	18,0...34,0
Титан	0,2...0,3	0,5...2,0	8,5...24,3
Ванадий	0,8...0,9	2,0...4,0	28,0...34,0

Обработка потоками импульсной плазмы повышает в 3–10 раз коррозионную стойкость сталей при испытаниях на межкристаллитную коррозию в потоке жидкого свинца и при взаимодействии с парами имитаторов продуктов деления ядерного топлива.

Обработка потоками импульсной плазмы и метод поверхностного легирования с использованием плазменной обработки перспективны для повышения коррозионной стойкости хромистых сталей в потоке жидкого свинца при температуре, соответствующей рабочим температурам твэльных трубок в быстрых реакторах.

Энергетическая стратегия предусматривает постепенный ввод новой ядерной энерготехнологии на быстрых нейтронах с замыканием ядерного топливного цикла с МОКС-топливом. Дальнейшее развитие атомной энергетики потребует включения в структуру мощностей АЭС быстрых реакторов.

В настоящее время использование аустенитной стали ЧС68 (06Х16Н15М2Г2ТФР) для оболочек твэлов и ферритно-мартенситной стали ЭП-450 (1Х13М2БФР) в качестве чехлов обеспечили работоспособность ТВС в реакторе БН-600 до по-

вреждающей дозы 83 с.н.а. и выгорания топлива 11 % т.а. Однако достигнутое выгорание топлива не обеспечивает эффективных технико-экономических показателей топливного цикла БН. На данный момент ограничение максимального выгорания топлива связано с относительно низкой радиационной стойкостью аустенитных сталей и низкой жаропрочностью ферритно-мартенситных сталей. Жаропрочность высокопрочных стареющих сталей определяется устойчивостью, упрочненной частицами стальной матрицы при повышенных температурах и нагрузках.

Обычно применяемые для целей упрочнения частицы интерметаллидных фаз или дисперсные карбиды при температурах более 700 °С начинают коагулировать и растворяться. Для реакторов типа БН в качестве перспективных конструкционных материалов для поэтапного повышения выгорания рассматриваются стали практически всех классов: аустенитные, ферритные и ферритно-мартенситные.

Впечатляющие характеристики ДУО-сталей как по механическим свойствам, так и по радиационной стойкости (рис. 8.25), позволяют прогнозировать использование подобных сталей в термоядерной энергетике в качестве материала первой стенки и blankets термоядерного реактора.

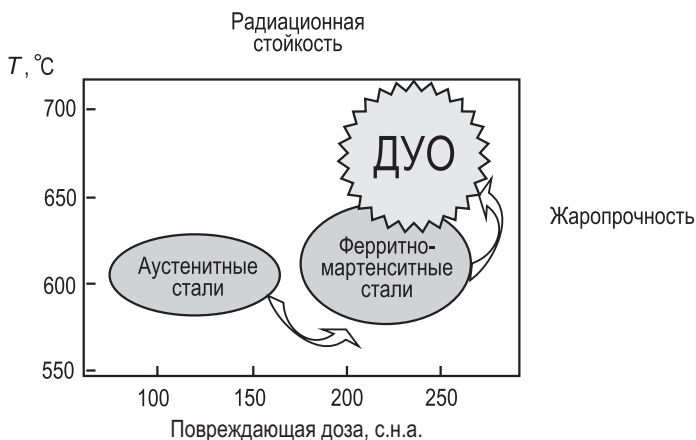


Рис. 8.25. Схема, иллюстрирующая потерю эффекта дисперсионного твердения в ферритно-мартенситных сталях при температурах свыше 920 К и эффективность дисперсного упрочнения оксидными частицами ДУО-сталей при температурах свыше 970 К

Нанокаркасы и пористая нанокерамика. Важным направлением в нанотехнологиях является создание из различных функциональных материалов пористых нанокаркасов с толщиной стенки отдельных пор 10...100 нм и размером ячейки до 1000 нм. На рис. 8.26 показана структура нанокаркаса из бериллия с низкой плотностью и образцы элементов конструкций blankets ИТЭР на основе бериллиевых пористых нанокаркасов.

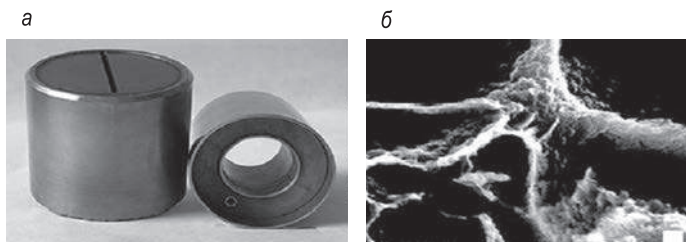


Рис. 8.26. Пористый бериллий для blankets ИТЭР:
а – детали устройств; б – сверхпрочный нанокаркас из бериллия

Основными направлениями разработки нанокаркасов является получение сверхпрочных и сверхлегких конструкционных материалов для создания высокопрочных пористых емкостей для хранения высокоэнергетических веществ, включая водород. В качестве материалов для построения каркаса используются металлы, интерметаллиды и керамика. Исследование свойств нанопорошков металлов с различной кристаллической структурой в зависимости от размера частиц показало, что структура на атомном уровне в частицах существенно отличается от атомной структуры даже микроскопических металлов. Так, на рис. 8.27 приведена зависимость координационного числа (КЧ) для платины с ГЦК-структурой (КЧ = 12) в зависимости от размера частиц. Видно, что даже при размере частиц 40 Å число ближайших соседей достигает только значения КЧ, равного 10. На основе исследования нанопорошков тантала, ниобия и алюминия разработана оригинальная технология получения нанопорошков тантала и ниобия для высокеемких конденсаторов (рис. 8.28). Получены порошки с рекордными электрофизическими свойствами: с удельным зарядом до 150 000 мкКл/г.

Пористая нанокерамика характеризуется существенно нелинейными механизмами упругой деформации, что обеспечи-

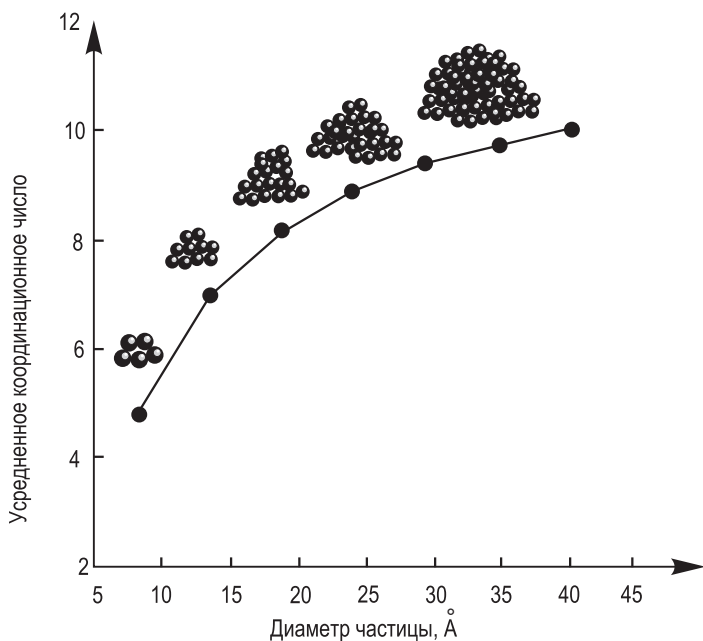


Рис. 8.27. Зависимость числа ближайших соседей от диаметра частицы платины

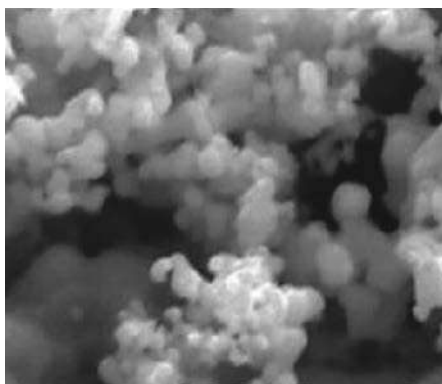


Рис. 8.28. Нанопорошки тантала и ниобия для высокочастотных конденсаторов

дает высокие характеристики ее прочности, износостойкости и вязкости разрушения. Структура нанокристаллических керамик на атомном уровне также отличается от структуры

крупнозернистых материалов существенными особенностями. Это приводит к принципиальным отличиям в проявлении упругих, демпфирующих, прочностных, тепловых, электрических, магнитных и диффузионных свойств. Причем такие отличия обусловлены не только малым размером зерен в нанокристаллических материалах, но и большой долей и особым состоянием границ зерен в них.

В последние годы успешно решается и проблема изготовления крупногабаритных заготовок с нано- и субмикроструктурной структурой на основе технологий получения нанокерамических порошков. Предложены методы, позволяющие получать нанопорошки с помощью электрического взрыва, испарением мишени импульсным CO_2 -лазером и импульсные электромагнитные прессы для компактирования нанопорошков.

Это позволяет создавать слабоагломерированные нанопорошки металлов, сплавов и керамик со средним размером частиц в области 20...100 нм при производительности до 200 г/ч и затратах энергии до 5 кВт/ч. Форма частиц близка к сферической. Получены нанопорошки Al_2O_3 , MgAl_2O_x , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , NiO и др. Средний размер частиц – 15...50 нм, форма частиц близка к сферической, но в некоторых случаях (NiO) имеются и частицы с формой, близкой к параллелепипеду или кубу. При средней мощности излучения 650 Вт производительность установки составляет от 20 до 60 г/ч, а средний размер частиц – 10...15 нм. Создание износостойких материалов исследовалось на основе порошков Al_2O_3 , с добавкой порошков TiO_2 и ZrO_2 , а также на основе порошков MgAl_2O_x , полученных взрывом проволоки из сплава Al с Mg . Средний диаметр частиц 9,4 нм.

Показано, что микротвердость таких керамик достигает 24 ГПа при размере зерна не выше 300 нм. Примеры созданных изделий из высокопрочных керамик показаны на рис. 8.29. Такие изделия применяются для агрегатов гидроабразивного резания и для топливных энергетических элементов.

Наномембраны и нанофильтры. Металлические объемные нанофильтры перспективны для использования в системах водоподготовки и очистки теплоносителя реакторов АЭС. Наномембраны, нанофильтры, нанокатализаторы используются в ядерной энергетике, в системах водоподготовки и очистки теплоносителей, дожигания радиолитического водорода, очистки воздуха, технологических газов и других целей.

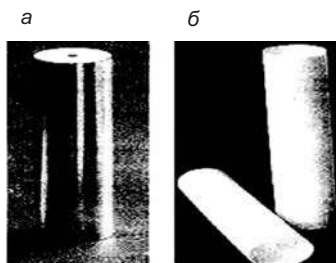


Рис. 8.29. Керамические изделия с наноструктурой:

а – сопло из керамики $MgAl_2O_3$; *б* – трубки из керамики 9,8YSZ для топливных элементов

Опытно-промышленные установки с использованием нанофильтрации используются в России для дожигания водорода в системах водородной безопасности АЭС, для переработки жидких радиоактивных отходов, очистки газов от радиоактивных аэрозолей, тонкой очистки воздуха и технологических газов.

На рис. 8.30 приведена принципиальная схема очистки мембранной технологии. Такая технология позволяет снижать активность радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr на четыре порядка (табл. 8.3). Нанофильтры (цеолит, Al_2O_3 , оксиды Cu , Sn , Ni , Bi) – новое направление использования развития нанотехнологии для ультрафильтрации, основанное на создании в объеме системы сообщающихся разветвленных каналов, имеющих нерегулярное сечение от микрометрического до нанометрического размера. Металлические объемные нанофильтры перспективны для использования в качестве тепловых труб. Из-

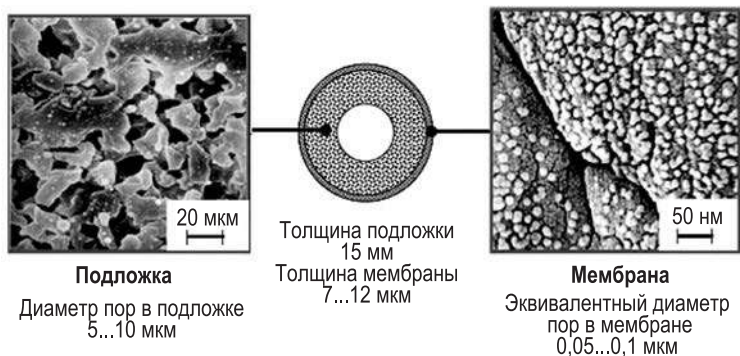


Рис. 8.30. Принципиальная схема очистки мембранной технологии

деляя подобного типа применяются в космосе как элементы системы обеспечения жизнедеятельности космонавтов на МКС, используются в медицинской технике для стерилизации жидкостей, очистки сред в пищевой промышленности.

Таблица 8.3. Результаты очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО)

Радионуклид	Начальная активность A_n , Бк/л	Конечная активность A_k , Бк/л
^{137}Cs	$3,1 \cdot 10^4$	< 1
^{90}Sr	$8,3 \cdot 10^4$	< 5

Сравнительно малое внимание уделяется пока фуллеренам, углеродным нанотрубкам (УНТ) и графенам.

Способность изменять проводимость на порядки величины делает НТ идеальным элементом для нового поколения электроники – молекулярной электроники. Нанотрубки могут быть использованы для упрочнения связующих при производстве роторов урановых центрифуг. Еще одно важное свойство УНТ обусловлено уникальными сорбционными способностями. Поскольку УНТ является поверхностной структурой, то вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Значение удельной поверхности нанотрубок достигает рекордной величины $2600 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Благодаря этому, а также из-за наличия внутри полости, УНТ способна поглощать газообразные и жидкие вещества. Поскольку диаметр внутреннего канала УНТ лишь в 2–3 раза превышает размеры молекулы, капиллярные свойства проявляются на нанометровом масштабе.

Сверхпрочные и высокоэлектропроводные материалы.

Для термоядерных реакторов требуются и обычные проводящие материалы с высокой проводимостью и прочностью, способные работать в сильных магнитных полях и выдерживать высокие механические нагрузки.

Таковыми материалами, например, являются нанокompозиционные проводники на основе сплавов «Cu–Nb», имеющие прочность стали и электропроводность, близкую к меди. Для исследовательской техники и бытового применения требуются сверхпрочные и упругие высокоэлектропроводные материалы.

Ряд современных исследовательских проектов предполагает использование импульсных магнитных полей предельно высокой интенсивности, с индукцией более 50 Тл. Создание импульсных магнитных систем потребовало разработки но-

вых обмоточных материалов с уникальным сочетанием высоких прочностных и электропроводящих свойств.

Разработаны технологии нового класса высокопрочных Cu-Nb-обмоточных проводов прямоугольного сечения со следующими свойствами: предел прочности – 1100...1250 МПа; электропроводность около 70 % от меди. Наноккомпозит имеет прочность стали при электропроводности, близкой к меди. Разработаны технические высокопрочные Cu-Nb тонкие провода диаметром от 0,4 до 0,05 мм со следующими свойствами: предел прочности – 1300...1600 МПа, электропроводность – 70...80 % от меди. Показана принципиальная возможность создания контактных проводов нового поколения с существенно более высоким комплексом свойств путем использования наноструктурных компонентов. На рис. 8.31 показано место новых наноструктурных электропроводных композитов по отношению к другим известным проводящим материалам.

Сверхпроводящие наноструктурированные материалы для термоядерной энергетики. Разработка сверхпроводящих материалов в виде наноструктурных сверхпроводников – пример разработки, изначальной целью которой явилось получение объемных наноструктурированных материалов.



Рис. 8.31. Сравнение характеристик различных проводников

В результате перехода к нанометрическим структурам удалось в несколько раз увеличить токонесущую способность сверхпроводников, что позволило создать мощные магнитные системы и сэкономить при этом до 30 % электроэнергии. Мощные магнитные поля, удерживающие плазму в термоядерных реакторах, создаются сверхпроводящими системами. Примеры структур сверхпроводящих нанокмпозитов показаны на рис. 8.32 и 8.33. В России по промышленным технологиям изготовлено более 100 т многокилометровых сверхпроводящих нанокмпозитов с размером структурных составляющих 1...50 нм. Рассматривается задача по разработке

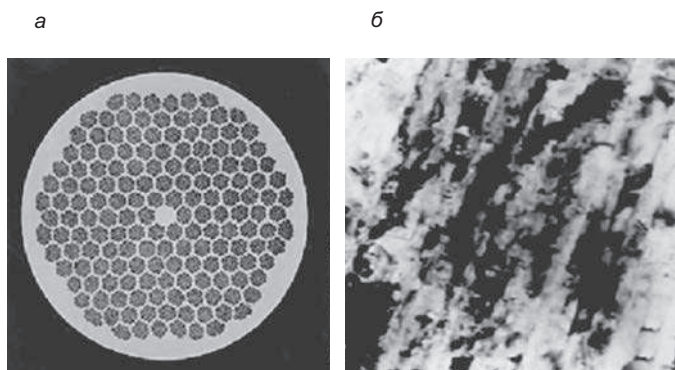


Рис. 8.32. Сверхпроводящие наноструктурированные материалы для термоядерной энергетики:

a – провод Nb–Ti сверхпроводника, диаметр провода 0,85 мм; *б* – размер выделений титана в волокнах 10...50 нм

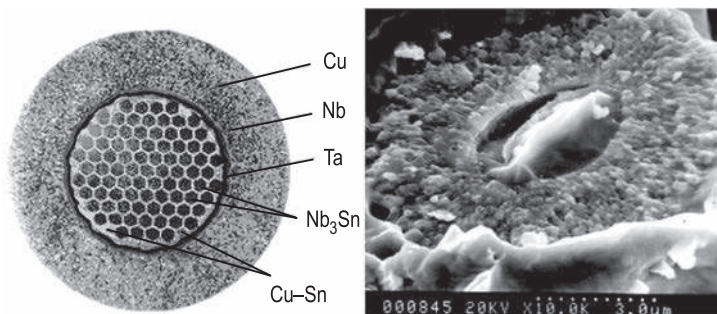


Рис. 8.33. Микроструктура провода Nb₃Sn сверхпроводника (слева). Комплекс свойств достигается при размере кристаллитов 20...30 нм (справа)

сверхпроводящего наноструктурированного кабеля, применяемого в области азотных температур.

Реализация транспортных сверхпроводящих характеристик, высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) затруднена. Подробнее данные проблемы обсуждались многими исследователями. В связи с этим проиллюстрируем возможность применения нанотехнологии примерами, связанными с введением наноразмерных добавок TiO_2 (рис. 8.34) и использованием принципа наследственности свойств при росте тонких пленок (рис. 8.35).



Рис. 8.34. Микрофотография поверхности сверхпроводящей композиционной ленты на основе Bi-2223 с наноразмерными добавками $\text{TiO}_2(800^\circ\text{C})$

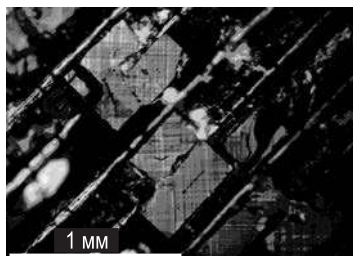


Рис. 8.35. Сверхпроводящий купрат иттрия и бария $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, находящийся на подложке из сплава «серебро – палладий» с полосчатым рельефом поверхности

Окрашивания структурных составляющих, как выделений, так и зерен ВТСП матрицы, дает возможность проведения их идентификации и оценки их текстуры (см. рис. 8.34). Поверхностный рельеф – как «геометрическое поле», управляющее ростом кристаллитов. Изображенные на рис. 8.35 кристаллы представляют собой сверхпроводящий $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, находящийся на подложке из сплава «серебро – палладий», которая обладает определенной структурой – рельефом поверхности. Происхождение полос на поверхности кристаллов связано с формированием двойниковых дефектов. Наличие двойниковых дефектов подтверждает, что кристаллы прошли стадию окисления и обладают сверхпроводящими свойствами, а также то, что они ориентированы совершенно определенным образом – с осью «с», направленной строго вверх, и осями «а» и «b», расположенными параллельно соответствующим граням кристалла. Именно такое, достигнутое ис-

кусственно (за счет полосчатого рельефа поверхности) расположение кристаллов наиболее выгодно с точки зрения реализации транспортных сверхпроводящих характеристик, поскольку ВТСП фазы обладают высокой кристаллографической анизотропией свойств.

Магнитные наноккомпозиты. В настоящее время производители проявляют повышенный интерес к композитным магнитам, которые обеспечивают повышение уровня технических параметров магнитных систем при одновременном уменьшении их габаритов. Прежде всего новые магнитные материалы применяются в малогабаритных, сверхскоростных электродвигателях и генераторах для авиакосмической, автомобильной и приборостроительной отраслей. Так, с использованием эффекта Виганда были созданы магнитные микрокомпозитные материалы на основе сплавов «Co–Fe–Nb» и «Fe–Ni». Получение бистабильного магнитного провода заключается в том, что заготовку, состоящую из магнитомягкой сердцевины и магнитополужесткой оболочки, подвергают обжигу и волочению. Затем ее отжигают при температуре 1000...1200 °С, проводят волочение до конечного диаметра 0,1...0,3 мм и подвергают деформации. Деформация заключается в растяжении усилием 5...10 кг/мм² и кручении с плотностью прокручивания 2...5 об/см. В результате такой обработки петля гистерезиса провода приобретает два участка со скачкообразным изменением намагниченности при значениях внешнего магнитного поля. При перемагничивании бистабильного магнитного провода внешним полем в считывающей катушке, размещенной на проводе, наводится импульс электродвижущей силы, соответствующий основному или дополнительному скачкам намагниченности. Разработана и запатентована технология получения нанокристаллических магнитных материалов *методом центробежного распыления расплава* (рис. 8.36). Нанокристаллические магнитные материалы превосходят известные ферриты бария и стронция по магнитной энергии в 6–8 раз.

Высокие магнитные свойства композитных магнитов достигаются при точном соблюдении фазового состава материала и создании структуры с размером кристаллитов основной магнитной фазы 20...30 нм. Для этого используется многоэтапная технология, включающая: получение слитков исходных сплавов в вакуумных индукционных печах; центробежное распыление и получение порошков сплавов в аморфном состоянии; кристаллизационный отжиг и получение порошков с требуемой нанокристаллической структурой.

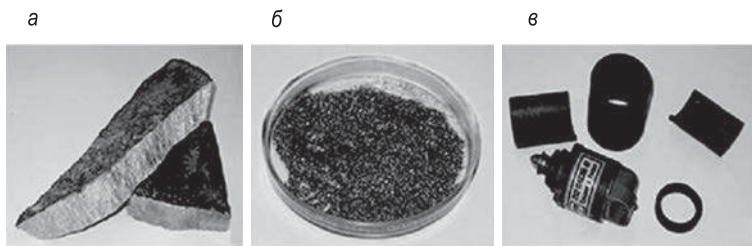


Рис. 8.36. Магнитные нанокompозиты:
а – слитки; б – аморфный порошок; в – изделия

Магнитные нанокompозиты перспективны для использования в приборах диагностики состояния элементов конструкций активных зон ядерных реакторов, а также в магнитных подвесах высокоскоростных устройств, применяемых в атомной технике.

Наноматериалы в системах безопасности. Современные достижения в области наноматериалов и нанотехнологий открывают новые возможности для повышения характеристик систем безопасности и являются по своей сути инновационными, поскольку направлены на создание главным образом новой продукции, востребованной рынком систем безопасности. В ближайшие годы будут наиболее перспективны направления использования нанотехнологий в системах безопасности, отраженные в следующих примерах создания технических средств безопасности на базе нанотехнологий и наноматериалов.

1. Нанодатчики на различных физических принципах: туннельные датчики давления; интеллектуальные датчики «умная пыль»; распределенные массивы наносенсоров типа «умная пыль» для охраны границ и периметров объектов; датчики сверхраннего обнаружения пожаров. Нанодатчики на основе туннельного эффекта обладают сверхвысокой чувствительностью в диапазоне от 0,1 Гц до 200 кГц и могут быть использованы в системах сейсмо- и акустолокации, мониторинга, контроля прочностных характеристик материалов. Чувствительным элементом датчика является наносистема, состоящая из проводящей иглы, выполненной с применением кремниевой микромеханики, сверхтонкой слоистой гофрированной мембраны и системы поддержания туннельного тока.

2. Антитеррористические средства, в том числе спектральные наноанализаторы сверхнизких концентраций запрещенных к распространению веществ. Многофункциональные сенсоры «электронный нос» для обнаружения и идентификации сверхмалых количеств опасных веществ. На рис. 8.37 показана наносенсорная нейроподобная система «электронный нос», включающая в себя блок наносенсоров, систему записи регистрации сигналов и программное обеспечение распознавания обонятельных образов. Принцип работы прибора заключается



Рис. 8.37. Схема «электронного носа»

в измерении электропроводности набора химических сенсоров при их взаимодействии с парами веществ. В результате адсорбции молекул исследуемого вещества электропроводность чувствительных материалов сенсоров увеличивается. Математическая обработка данных сенсорного массива позволяет сформировать химический образ анализируемого вещества.

3. Системы контроля и управления доступа; идентификационные документы и системы контроля и управления доступа на базе нанометок и нанопамати; замковые устройства для режимных помещений с уникальными электронными ключами – нанометками; новые средства и методы контроля и защиты документов от подделки, например на основе наноматериалов, микропечати, тонких электронных схем, бумаги с добавлением наночастиц, компактных устройств считывания данных.

Более компактные и информативные портативные и стационарные металлоискатели и детекторы движения на основе наносенсоров. Технологии создания наноразмерных гетеромагнитных структур с повышенной устойчивостью к механико-климатическим воздействиям и воздействиям специальных факторов.

4. Технологии получения и нанесения нанокompозитных многофункциональных защитных покрытий на конструктивные элементы технических средств и систем безопасности. Основные характеристики покрытий: увеличенный в 2–4 раза срок службы конструктивных элементов систем безопасности в условиях воздействия агрессивных химических кислотно-щелочных сред, а также повышенной влажности и соляного тумана, повышенная до 20 дБ помехозащищенность систем безопасности в условиях воздействия повышенных электромагнитных помех и радиационного фона.

Выводы. Из приведенных результатов видно, что наноструктурные материалы приобретают важную роль в атомной энергетике как конструкционные и функциональные материалы практически на всех стадиях ядерного топливного цикла. Чрезвычайно важным является образование в наноструктурных материалах после облучения упорядоченной наноструктуры из новых фаз с периодом в несколько нанометров, способствующей сохранению свойств материалов при высокодозном облучении. Обнаруженное явление может явиться началом развития нового направления радиационного материаловедения – создания конструкционных материалов, «положительно» реагирующих на фактор радиационного воздействия.

Перспективы применения нанотехнологий в ядерной энергетике связаны с созданием наноструктурных материалов и покрытий конструкционных элементов АЭС и будущих ТЯР с целью повышения твердости, коррозионной и радиационной стойкости, разработкой методов модифицирования ядерного топлива, созданием наноструктурных композитов, фильтров и мембран, наноструктурных суперпроводников и сверхпроводников, разработкой новых систем доступа и контроля безопасности АЭС.

Увеличение эффективности работы и срока службы перспективных реакторов на быстрых нейтронах неразрывно связано с разработкой радиационно стойких конструкционных материалов, таких как новый класс ферритно-мартенситных сталей, упрочненных частицами оксидов нанометрового размера (ДУО-стали) и обладающих при этом высокими прочностными и механическими свойствами. Этот путь лежит в глобальном направлении создания конструкционных ма-

териалов, упрочненных высокими дисперсными неметаллическими частицами (наночастицами) и предназначенных для элементов активных зон перспективных ядерных реакторов. Данное направление интенсивно развивается в странах, имеющих развитую инфраструктуру ядерной энергетики (России, США, Японии, Китае, Франции, Украине).

Впечатляющие характеристики ДУО-сталей, как по механическим свойствам, так и по радиационной стойкости, позволяют планировать использование подобных сталей в термоядерной энергетике в качестве материала первой стенки и blankets термоядерного реактора.

Другие применения нанотехнологий в энергетике: солнечные батареи, химические преобразователи энергии, новые источники хранения энергии, реакторы по переработке углеводородного сырья в водородное топливо, накопители водорода. Переход к наноструктурным материалам позволит создавать для ядерной энергетики материалы с качественно новыми свойствами и новые направления разработок энергетического оборудования. Поэтому актуальной задачей является ускоренное развитие работ в области нанотехнологий и наноматериалов, призванное обеспечить реализацию экономической стабильности и инновационные преобразования промышленности.

8.4. Наноматериалы в водородной энергетике

Создание экологически чистого водородного транспорта сопряжено с решением проблемы безопасного хранения и транспортировки водорода.

Выделяется ряд базовых принципов хранения водорода – в сжатом виде под давлением, в виде жидкости, в химически связанном виде (металлогидриды), впитанным в пористые материалы. Причем именно последний способ считается наиболее перспективным.

Среди множества предложенных абсорбирующих водород материалов – углеродные наноструктуры, обладающие одним из высоких сорбционных показателей.

Наибольший интерес в данном случае представляют УНТ, которые наряду с металлами и жидкостями могут заполняться газообразными веществами и связывать большое их количество (рис. 8.38).

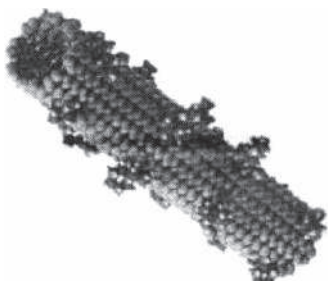


Рис. 8.38. Модель адсорбции газов нанотрубкой

Указанная способность нанотрубок имеет большое практическое значение, так как открывает возможность безопасного хранения H_2 с целью его дальнейшего использования в качестве экологически чистого топлива в силовых установках на топливных элементах (согласно требованиям Международного энергетического агентства, системы хранения должны содержать не менее 5 мас. % водорода и вы-

делять его при температуре не выше 373 K).

Максимальное содержание водорода в жгуте однослойных НТ различного диаметра:

d , нм	0,4	0,6	0,8	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10
η_H , %	3,3	3,56	3,9	4,4	5,4	6,5	8,6	10,6	12,6	14,5	18	21,3

Расстояние d между поверхностями соседних НТ равно 0,335 нм.

Хранение газа с использованием УНТ привлекло большое внимание после эксперимента, в ходе которого, используя высокотемпературное статическое давление аргона (923 K, 170 МПа), обнаружили аргон в закрытых НТ, извлеченных после охлаждения и снятия давления.

Проведенные многочисленные исследования показали наличие очень высокой адсорбции водорода при температурах, близких к комнатной, и давлениях, близких к атмосферному.

Ряд исследователей в своих опытах получили огромную степень поглощения водорода при комнатной температуре и давлении 12 МПа и ниже. Максимальное поглощение соответствовало стехиометрическому соотношению 21 атом водорода на 1 атом углерода (H/C). Для примера, в более раннем патенте по поглощению водорода углеродными волокнами, поглощение составляло в 1000 раз меньшее значение. Исследователи считают, что критическим фактором для увеличения поглощения водорода является межплоскостное расстояние в НТ, составлявшее 0,337 нм – расстояние, характерное для турбоэстратного графита, другими словами, ученые считают, что во-

дород проникает и хранится в пространстве между углеродными слоями.

Нанотрубки значительно удобнее и практичнее графита в качестве поглощающей водород среды, поскольку они способны удерживать водород даже при комнатной температуре, а их изогнутая поверхность увеличивает энергию связи молекул водорода с графитом. Более того, при получении однослойных трубок образуются «связки», представляющие собой плотноупакованные треугольные решетки из параллельно уложенных цилиндров, расстояние между которыми составляет 3,4 Å, что почти точно соответствует расстоянию между соседними слоями в графите. Такая треугольная укладка НТ увеличивает аккумулирующую способность системы за счет возникающих в ней пустот.

Геометрическая упаковка молекул водорода внутри однослойных УНТ обеспечивает аккумулирование в количестве 3,3 вес. %. Объемы пустот добавляет к этой величине еще 0,7 вес. %, что доводит полную долю аккумулирования до 4 вес. %. Эта теоретическая оценка была подтверждена экспериментальными данными (табл. 8.4).

Таблица 8.4. Характеристики сорбции водорода углеродными наноматериалами

Материал	Максимальная емкость, мас. %	Температура, К	Давление водорода, МПа
Одностенные нанотрубки	8,25	80	7,18
	5...10	133	0,04
	4,2	300	10...12
	3,5	77...300	5...10
	6,5...7	300	0,1
Графитовое нановолокно	11...66	300	11
	10...12	373	11
Графитовое нановолокно + К	14	473...673	0,1
Графитовое нановолокно + Li	20	473...673	0,1

В настоящее время продолжают интенсивные поиски путей повышения водород-углеродного отношения при аккумулировании до практически приемлемого уровня, для применения в топливных элементах для транспортных средств или большой и малой стационарной энергетики.

Необходимо отметить, что остается интерес к неуглеродным НТ для целей хранения водорода – в частности к дисульфидным НТ (например, MoS_2 , WS_2). В совместной работе японские и китайские исследователи впервые изучили электрохимическое хранение водорода в MoS_2 -нанотрубках. Образцы синтезировали непосредственным нагревом $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ в среде «водород – тиофен». Типичная длина нанотрубок составляла несколько сотен нанометров. Чистота образца около 60 %.

Измерения доказали высокую электрохимическую активность электродов из наноструктурного MoS_2 , особенно после обработки КОН. Например, разрядная емкость при 50 мА/г и температуре 20 °С для необработанных НТ равнялась 240 мА · ч/г, для обработанных НТ – 260 мА · ч/г, что соответствует формуле $\text{H}_{1,57}\text{MoS}_2$, или 0,97 вес. % водорода. Для поликристаллического материала была выявлена гораздо более низкая разрядная емкость – всего 62 мА · ч/г. После 30 зарядно-разрядных циклов емкость электрода из обработанных НТ уменьшилась всего на 2 %.

Проведенные эксперименты показали, что количество водорода увеличивается с увеличением удельной поверхности образца. Обработка щелочью создает большое число дефектных центров, что снижает энергию адсорбции водорода на поверхности (внутренней и наружной) НТ и между ними. Для выяснения точного механизма взаимодействия водорода и MoS_2 -нанотрубок требуются дальнейшие исследования. Высказывается предположение, что высокая адсорбция водорода в MoS_2 -нанотрубках обусловливается физико-химическим взаимодействием, т.е. процессы являются промежуточными между процессами в УНТ (физический процесс) и металл-гидридных электродах (химический процесс).

При самом распространенном способе заполнения НТ молекулярным водородом используют высокие и сверхвысокие давления газа, обеспечивающие проникновение молекул водорода в мельчайшие поры и полости углеродных структур, размер которых соизмерим с поперечником молекулы водорода. При нагреве такого элемента в процессе эксплуатации он постепенно отдает накопленный водород.

Альтернативный путь – электрохимический процесс, в котором проникновение молекул в поры обеспечивается воздействием электрического поля на заряженную частицу.

Исследователи из американской Тихоокеанской Северо-западной Национальной лаборатории разработали компаунд на основе наноматериалов, способный впитывать и отдавать водород.

Ранее физики предлагали использовать для хранения водорода боран аммиака, после впитывания H_2 способного выделять газ при нагреве менее чем до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако скорость выхода водорода у данного материала мала. Ученые из вышеупомянутой лаборатории установили, что *наноструктурированный боран аммиака* выпускает водород в 100 раз быстрее. Однако, чтобы получить возможность практического применения этого открытия, нужно было найти способ создания цельного наноматериала в больших количествах. В качестве базы был выбран кварцевый материал с мельчайшими порами, диаметром примерно 6,5 нм. В поры закачивали раствор борана аммиака, который хорошо их пропитывал благодаря капиллярным силам. Затем растворитель удаляли, а боран аммиака осаждался на стенках кварцевых пор, образуя нанопористый материал.

Преимущества нового материала не только в том, что он быстро отдает и вбирает водород. При его массовом производстве не возникает побочных токсичных выделений.

По словам экспертов, новые топливные элементы на основе нанопористого борана аммиака побьют рекорд по официальному прогнозу развития водородной энергетики, так как емкость предполагаемых элементов на основе традиционной технологии гораздо ниже.

Компания *Nanomix* получила патент США в сфере хранения водорода. Патент описывает низкотемпературный способ с использованием наноструктурированных материалов, в том числе легких элементов. Новый способ позволяет химически не связано хранить водород при низком давлении.

Традиционно водород хранится при температуре 20 К. Технология *Nanomix* делает возможным хранение при температуре больших, чем температура сжижения азота (-77 K).

По заявлениям разработчиков новая технология позволит значительно снизить издержки хранения водородного топлива.

В системе хранения водорода *Nanomix* используется комбинация тепловой изоляции бака с управляемым распределением водорода в емкости. Установка не имеет ограничений по сроку хранения (в традиционных емкостях происходит неизбежное испарение H_2 при хранении) и имеет малую массу.

Исследователи из Университета штата Вирджиния (США) произвели эксперименты по синтезу вещества, обладающего рекордными показателями по поглощению водорода при нормальных температурных условиях.

Композиты на основе металлического титана продемонстрировали возможность поглощения 12,4 % водорода (весовая доля водорода в образце). Это значительно превышает уровень 5,4 %, который был определен Министерством энергетики США как пороговое значение, при достижении которого имеет смысл поддерживать дальнейшие разработки за счет федерального бюджета.

Авторы исследования исходили из теоретических работ, которые предсказывали возможность связывания молекулярного водорода с титаном, если атом последнего удастся связать с углеродными наноструктурами. В этом случае, согласно расчетам теоретиков, один атом тритана сможет удерживать 3...5 молекул водорода.

Новый материал получили следующим образом. Сначала титан испаряли в атмосфере этилена, где, по-видимому, происходит образование связи между отдельными атомами титана и молекулами этилена (возможно соединение одного или двух атомов тритана с одной молекулой этилена). Образующиеся в газовой фазе соединения осаждали на поверхности датчика поверхностных акустических волн, с помощью которого определяли нанограммовые количества связанного водорода.

Ученые объясняют, что полученный материал поглощает водород в режиме, когда связь между водородом и титаном сильнее, чем при физической адсорбции, но она слабее, чем при хемосорбции. Это открывает широкие возможности для дальнейших исследований, поскольку основная часть ранних работ по поиску аккумуляторов водорода использовала методы физической адсорбции, а для них требовались низкие температуры. С другой стороны, методам хемосорбции для выделения водорода необходима повышенная температура для разрушения химической связи между водородом и веществом-поглотителем.

Исследователи подчеркивают, что их работа – лишь самый первый шаг в новом направлении, и планируют проводить поиски новых соединений титана с другими органическими молекулами.

Корейские ученые из Сеульского государственного университета разработали пластик – металлоорганический полимер,

способный запасать большие объемы водорода и отдавать его по мере необходимости. Новый полимер в отличие от УНТ, клатратов, ультратонких графитовых слоев и других наноструктурных материалов не требует низких температур или высокого давления для закачки и хранения водорода.

Разработка может стать поворотным этапом в коммерциализации технологий топливных элементов. Полимер был найден в результате компьютерного моделирования электронной структуры, при этом просчитаны несколько комбинаций различных полимеров и металлов и оценены термодинамические характеристики данных макромолекул на основе фундаментальных исходных данных.

Среди полимеров в расчетах фигурировали полипиррол, полиамид и полиацетилен, а в качестве металлов – скандий, ванадий и титан.

Кроме того, рассматривались различные варианты присоединения металла к полимерной цепи. В итоге наилучшие показатели по способности поглощения водорода (7,6 % по весу, или 63 кг на кубический метр поглощающего материала) оказались у комбинации полиацетилен–титан, которая к тому же является и наиболее дешевой из всех. Полиацетилен вообще во многих отношениях – полимер уникальный. В обычном своем состоянии он является диэлектриком, однако при легировании (введении в него примесей химическим путем) полиацетилен становится проводником, как обычные металлы. На основе полиацетилена разработаны различные варианты проводящих полимеров.

В новом полимере в углеродной цепи полиацетилена чередуются одинарные и двойные связи, при этом каждый атом углерода связан ковалентной связью с атомом водорода, который, в свою очередь, может быть замещен атомом титана.

Каждый атом титана может присоединять до пяти молекул водорода. Рекордная абсорбционная емкость материала обусловливается большим числом атомов титана, которые буквально «облепляют» длинную полимерную цепь полиацетилена.

В настоящее время корейские ученые работают над синтезом новых полимеров и испытанием их абсорбционной емкости.

ГЛАВА 9. РЕАЛИЗОВАННЫЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

9.1. Строительное наноматериаловедение

Одной из причин сдерживания внедрения нанотехнологий в строительной отрасли является отсутствие инженерных высококвалифицированных кадров. Для решения этой проблемы в Московском государственном строительном университете начата подготовка бакалавров и магистров по специализации «Наноматериалы и нанотехнологии в строительстве» направления 270800 (Строительство, профиль «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций»). Кроме того, в университете организован научно-образовательный центр по направлению «Нанотехнологии» (НОЦ НТ), который оборудован уникальным исследовательским и испытательным оборудованием. На этом оборудовании свои исследования могут проводить не только студенты, аспиранты, докторанты и сотрудники университета, но и научные коллективы других вузов.

Развитие нанотехнологий в строительном материаловедении происходит достаточно активно. Над теоретическими и практическими вопросами их внедрения в практику строительного производства работает большое количество научных коллективов в различных университетах. Проводится оснащение лабораторий современным научным и испытательным оборудованием. Как правило, длительность инновационного процесса значительна, так как включает научный поиск, отработку технологии и ее внедрение в производство, которое часто не готово к освоению высокотехнологичных новаций как по причине отсутствия современного технологического оборудования, так и по причине отсутствия подготовленных специалистов.

Разрабатываются энергоэффективные теплоизоляционные материалы на минеральной основе, обладающие низкой теплопроводностью, сорбционной влажностью и повышенным шумопоглощением, наноразмерные органоминеральные модификаторы для дорожных бетонов; нанометрические металломинеральные биоцидные добавки для лакокрасочных материалов, строительных растворов и бетонов, работающих в условиях биологической агрессии; высокопрочные бетоны с

пониженной средней плотностью; нанометрические компенсаторы внутренних напряжений и др. Несколько лет назад разрабатывался строительный материал с применением наночастиц песка. Результатом работы стало несколько образцов цилиндрической формы размером 70×70 и 100×100 мм. Испытание молотком Кашкарова показало прочность изделий – в среднем 200 кг/см^2 . Важно отметить, что из данного материала можно изготовить не только строительный кирпич, но и плитку (тротуарную, фасадную, облицовочную и т.п.), тротуарные и дорожные бордюры, черепицу для кровли и т.д.

В качестве примера использования нанотехнологических решений в строительстве можно привести энергосберегающее стекло, применение которого позволяет снизить потери тепла, что соответственно приводит к существенной экономии электроэнергии. Суммарный экономический эффект от использования энергосберегающего стекла российскими предприятиями оценивается в миллиарды рублей, однако следует понимать, что для конкретного объекта эффект существенно зависит от предназначения здания и региона строительства. Кроме того, значительный экономический эффект может давать использование пеностекла, материалов, армированных наномодифицированными базальтовыми волокнами, огнестойких кабельных и облицовочных материалов.

Известно, что при производстве неавтоклавного пенобетона возникает ряд сложностей, связанных с получением устойчивой пены и пенобетонной смеси на ее основе. В различных источниках приводится информация о том, что можно повысить качество неавтоклавных пенобетонов стабилизацией пены добавками наноразмера.

Классические технологии производства пенобетона имеют существенный недостаток – нестабильность пены и самой пеномассы. Решить эту проблему можно, переходя на другую технологию производства пенобетонов, при которой используются сухие смеси, разработанные на кафедре Технологии строительных материалов и изделий Казанского государственного архитектурно-строительного университета (патент РФ № 2342347).

Неоспоримым преимуществом их изготовления и применения является высокая точность дозирования и степень гомогенизации компонентов и стабильность технологических и эксплуатационно-технических свойств конечного материала (одно из преимуществ – кинетика набора прочности, которая в 2 раза выше, чем у пенобетона, изготовленного по классиче-

ской технологии). Технология и ее аппаратное оформление достаточно просты, малоэнерго- и металлоемки. Нужно также отметить, что разработанная технология открывает широкие возможности модифицирования сухих смесей, можно более эффективно применять тонкодисперсные, в том числе нано- и волокнистые модификаторы. Составы таких пенобетонов разработаны, их исследования показали высокую эффективность. Нанодобавки вводят в сухие смеси при помеле, что обеспечивает хорошую гомогенизацию, и неавтоклавный пенобетон по свойствам (по прочности) близок к автоклавному газобетону.

В силу того что поверхностные свойства преобладают над объемными, наночастицы в составе композитов могут оказывать исключительно высокий технический эффект. Однако уровень структурных преобразований в композите определяется не только наноразмерностью частиц, а в первую очередь распределением частиц по размерам и склонностью их к агрегированию.

Наночастицы в настоящее время дорогостоящие. Но эффекты достигаются при очень малых концентрациях, поэтому появление новых строительных материалов с высоким комплексом свойств в строительной отрасли, где масштабы применения огромны, всегда будет давать ощутимые эффекты, оправдывающие высокую стоимость нанодобавок. Кроме того, есть и достаточно дешевые (даже из числа техногенных отходов) вещества, которые можно отнести к наноразмерным. Они дают очень высокий эффект при их использовании в составе композитов. Например, существуют нанодобавки, которые эффективны при концентрациях до 0,008 %. Выбрав удобную форму для совмещения, например, используя нанодобавки в виде различных устойчивых дисперсий частиц, зольей, эмульсий или же применяя метод предварительной подготовки высококонцентрированных премиксов, можно преодолеть возникающие технологические трудности.

В настоящее время известны многочисленные способы применения наноматериалов и нанотехнологий при строительстве частных домов. Здесь есть и самоочищающиеся поверхности черепичной кровли, и остекление, и аэрогелевая изоляция, и автономные источники энергии. К сожалению, нужно отметить, что все это – пилотные проекты; широкого применения подобная концепция «нанодома» пока не получила. Но все, несомненно, впереди.

Фотокаталитические свойства наноразмерных частиц TiO_2 в последние десятилетия вызывают все больший интерес в связи с перспективами их использования в строительных материалах, таких как керамическая плитка, стекло, краски, строительные растворы, бетоны, дорожные материалы и т.д. Это ведет за собой все большее практическое применение фотокатализаторов на основе нано- TiO_2 в самых различных областях строительства, в данном случае снижается загрязняющее воздействие окружающей среды, что особенно важно в условиях мегаполисов.

В проекте на лабораторных, модельных и пилотных образцах были оценены перспективы и экономическая эффективность применения материалов фасадов зданий, элементов мощения, дорожных одежд. Такие работы получили дальнейшее развитие: в Италии, Франции, Бельгии и Голландии были проведены многочисленные исследования бетона, изготовленного с применением нанокатализаторов. Испытания на шоссе близ Милана, где интенсивность дорожного движения составляет 1200 транспортных единиц в час, показали, что в безветренную погоду новый материал способен поглощать до 65 % диоксида азота и монооксида углерода. Установлено также, что в солнечный летний день при скорости ветра 0,7 м/с поверхностью покрытия (около 6000 м²) поглощалось до 50 % оксидов азота. При этом фотокаталитическая активность покрытия сохранялась и через год после его укладки. Аналогичный бетон уже использован при постройке некоторых крупных объектов, в том числе новой штаб-квартиры компании *Air France* в парижском аэропорту им. Шарля де Голля. В центре города Бергамо (Италия) с использованием защитных бетонных плит (12 тыс. м²) в сентябре 2006 г. была реконструирована улица с интенсивным транспортным движением. Фотокаталитические материалы применены на объектах строительства в городах Фулда (Германия, 2006) и Антверпен (Бельгия, 2005).

Аналогичные работы ведутся и в России. Так, Российской инженерной академией по заказу Правительства Москвы реализован проект, результатом которого стало создание составов и отделочных материалов для наружных и внутренних работ на основе цементных матриц, модифицированных фотокаталитическим диоксидом титана.

В ближайшие годы благодаря быстроразвивающимся нанотехнологиям будут производиться следующие нанопродукты, относящиеся к технологии бетонов:

- катализаторы для синтеза и ускорения гидратации обычных цементов;
- добавки для супертонкого помола и механохимической активации цементов;
- новое поколение суперпластификаторов для «абсолютного контроля подвижности» и резкого снижения расхода воды;
- вяжущие с наночастицами, наностержнями, НТ (включая ОСНТ), наноамортизаторами, наносистемами или нанопружинами;
- вяжущие с улучшенными наномоделированными внутренними связями между продуктами гидратации;
- вяжущие, модифицированные наночастицами полимеров, их эмульсиями или полимерными нанопленками;
- вяжущие с контролируемой степенью увлажнения и контролируемым процессом образования микротрещин;
- экологические вяжущие, модифицированные наночастицами и произведенные при значительном сокращении объема клинкера (до 10...15 %), или вяжущие на основе альтернативных систем (MgO, фосфаты, геополимеры, гипс);
- биоматериалы (включая имитирующие структуру и свойства раковин моллюсков);
- композиты на основе цемента, армированные новыми волокнами с НТ, а также волокнами с нанооболочками (для улучшения связей, коррозионной стойкости, придания материалу новых свойств, таких как электропроводность и т.п.);
- композиты на основе цемента с чрезвычайно высокой прочностью, тягучестью и твердостью;
- материалы чрезвычайно высокой долговечности на основе цемента с модифицированной нано- и микроструктурой;
- материалы, способные к самовосстановлению, и новые технологии ремонта;
- материалы с контролируемыми электропроводностью и деформативностью, безусадочные материалы и материалы с низким температурным расширением;
- «умные» материалы, такие как материалы с сенсорикой и заданными реакциями на температурные воздействия, влажность, напряжение.

Перечень главных научно-исследовательских работ, выполняемых в настоящее время за рубежом в области строительных наноматериалов и нанотехнологий, достаточно широк и включает:

- высокотехнологичные конструкционные материалы – наноструктурную модификацию стали/металлов, керамики/стекла, полимеров, цемента/бетона, композитов через управление производственным процессом или использование наночастиц, НТ и нанодобавок;

- понимание явлений в наношкале-наноструктуре и их проявления в отношении макросвойств (например, в гидратации, усадке, старении и т.д.) с использованием новых методов;

- функциональные тонкие пленки/покрытия, многократно повышающие качества материалов, например их оптические, тепловые свойства, долговечность, истираемость, сопротивляемость воздействиям, обеспечивающие самоочищаемость, препятствующие надписи на стенах и т.д.;

- новые многофункциональные материалы и компоненты – изолирующие аэрогели, эффективные фильтры/мембраны и катализаторы, а также самозалечивающиеся материалы;

- новые датчики, устройства и быстродействующие приборы, обеспечивающие улучшенный контроль состояния конструкций и условий окружающей среды, а также способность самоприведения в действие;

- энергетику для устойчивого развития, обеспечивающую охрану окружающей среды, – новые топливные ячейки, энергоэффективное освещение, специальную изоляцию и застекление, очистители загрязнений и т.д.

Разрабатывается производство новой серии биоцидных лакокрасочных материалов с наночастицами серебра, предназначенных для борьбы с бактериальными, вирусными и другими инфекциями. По заявлениям разработчиков, биоцидные краски позволяют эффективно защищать помещения лечебно-профилактических учреждений, а также рабочие, жилые, спортивные и другие помещения от возбудителей инфекционных заболеваний. Вирусы, микробы и грибки, а также плесень погибают, всего лишь попав на поверхность, окрашенную биокрасками.

Наночастицы серебра имеют размеры от 10 до 30 нм. Как показали исследования, в течение 30 мин они убивают до 150 видов бактерий и других микроорганизмов. Данное покрытие на стенах обладает антибактерицидным действием, предохраняя таким образом от распространения заболеваний.

Уникальность красок – в комплексной пролонгированной биоактивности (фунгицидной, бактерицидной). Краски не только предохраняют покрываемые поверхности от биодеструк-

ции (биокоррозии, гниения, порчи), но и открывают новые перспективы для дизайна интерьеров.

Наночастицы серебра сейчас активно применяются в косметике, дезинфицирующих средствах и т.д.

В качестве стабилизатора пены в неавтоклавном пенобетоне можно использовать нанодисперсные материалы техногенного происхождения, например наноразмерный карбонатный шлам (в котором основной материал – CaCO_3). Этот шлам сопутствует процессу водоумягчения на ТЭС и образуется в виде обводненной пасты. Размер твердых частиц колеблется в пределах 60...100 нм. Его введение в пенобетонную смесь не только позволяет стабилизировать пену, но и укрепляет стенки пор, что положительно сказывается на свойствах затвердевшего пенобетона.

Проблема получения неавтоклавных пенобетонов, обладающих высокой прочностью, малой средней плотностью и теплопроводностью, а также низкой сорбционной способностью, является важной задачей, над решением которой работают многие научные школы и ученые. Способов повышения устойчивости пены, состоящей из ПАВ и воды, достаточно много. Обеспечить устойчивость минерализованной пены, т.е. содержащей минеральную фазу, значительно сложнее, так как существенное влияние оказывают химическая природа минеральной фазы и ее дисперсность. В основном все усилия направлены на изменение скорости истечения жидкости из каналов Плато – Гиббса. Благодаря этому достигается изменение ее вязкости посредством введения загустителей, которыми могут являться различные минеральные частицы и (или) полимерные соединения. Вязкость суспензий экспоненциально зависит от содержания дисперсной фазы; при увеличении дисперсности степень наполнения, при которой наблюдается резкое увеличение вязкости (параметрическая точка), смещается в область меньших значений. Однако для частиц микроскопических размеров степень наполнения остается достаточно высокой, что снижает эффективность применения этого способа. Кроме того, химическая природа минеральной добавки может существенно влиять на устойчивость пены. Полимерные соединения оказывают влияние на весь процесс получения пены (на вспенивание и устойчивость). Повышение вязкости вспениваемого раствора вследствие введения добавки затрудняет процесс получения пены и требует повышения энергозатрат и расхода пенообразователя. Оптимальное влия-

ние на устойчивость пены оказывают коллоиды, которые, в сущности, являются объектами нанометрического размера.

Разработаны способы модификации пенобетона. Добавив в обычный пенобетон всего одну тысячную процента наноматериала, получили материал нового поколения, который обладает значительно большей прочностью и долговечностью, хотя внешне ничем не отличается от пенобетона, полученного обычным способом. Сейчас под руководством профессора Г.И. Яковлева разрабатывается ряд других проектов с применением нанотехнологий по замене строительных материалов на более экономичные, с меньшей затратой цемента.

Таким образом, использование наноматериалов ведет к эффективному решению многих проблем. В данном случае повышается не только качество строительных материалов, но и возможность экономической независимости от производителей цемента, диктующих цены.

Нанотехнологии создания нанодисперсной арматуры используются для повышения физикомеханических свойств пенобетона безавтоклавного твердения. В качестве нанодисперсной арматуры могут применяться природные минералы галлузит и хризотил, а также синтетические УНТ, имеющие трубчатую структуру и нанометровые диаметры.

Результаты исследований микроструктуры пенобетона показывают, что введение УНТ стабилизирует его структуру и устраняет перфорацию стенок пор (рис. 9.1). Стабилизация структуры пенобетона происходит за счет армирующего эффекта при добавлении фибриллярных структур и упрочнения вследствие формирования надмолекулярных структур в цементных стенках пор.

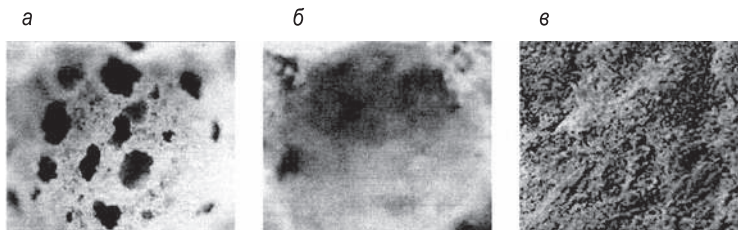


Рис. 9.1. Структура стенок пор в пенобетоне:

а – без добавки НТ (перфорирована); *б* – стабилизирована при добавлении 0,05 % НТ;
в – скопления на поверхности поры регулярно ориентированных НТ, покрытых продуктами твердения портландцемента

Распределяясь в объеме цементного пенобетона, НТ играют роль центров направленной кристаллизации, что приводит, с одной стороны, к появлению фибриллярной структуры в стенках пор, обеспечивая ее непрерывность и сплошность (см. рис. 9.1, б), а с другой – к появлению упрочняющей структурно-ориентированной надмолекулярной оболочки вокруг НТ (рис. 9.1, в). При этом достигается повышение прочности пенобетона и снижение теплопроводности изделий из него.

Введение в состав цементной смеси синтетических УНТ нанотрубок диаметром 40...60 нм с плотностью 0,086 г/см³ в количестве 0,05 % от массы исходной смеси обеспечивает повышение прочности пенобетона в 1,7 раза, снижение теплопроводности на 20 %, уменьшение его средней плотности, а также армирование стенок и стабилизацию размеров пор.

Улучшение свойств пенобетона с углеродными трубками достигается также при большей средней плотности. Так, при 500 кг/м³ предел прочности при сжатии у модифицированного пенобетона увеличивается на 65 % и составляет 1,45 МПа против 0,87 МПа у пенобетона с той же плотностью без наноармирования.

Таким образом, использование УНТ при изготовлении цементных пенобетонов позволяет повысить физико-механические свойства последних, улучшить теплофизические характеристики и снизить расход цемента при сохранении проектной прочности пенобетона.

Нанотехнологии уже находят свое конкретное применение в строительной отрасли. Предлагаем ознакомиться с некоторыми из них.

Дорожное строительство

Модификация асфальтобетонов:

- практика применения модификатора дорожных покрытий «Унирем» с добавками из высокодисперсной резины показывает, что асфальт с «Униремом» изнашивается в 2 раза медленнее.

Стабилизация грунтов:

- одна из больших и больших задач – за короткое время восполнить недостаток и улучшить качество дорог. В настоящее время количество и качество дорожных полотен значительно отстают от потребностей экономики и социального положения.

Мостостроение

Легкий наноструктурированный бетон:

- мостостроение является одной из самых консервативных областей строительной отрасли. Обычно на согласование каких-либо изменений в конструкции моста, касающихся строительных материалов, уходит много лет.

Мостовые конструкции из нанокompозитов:

- к современным мостовым конструкциям применяются довольно жесткие требования – обеспечение высокого качества и надежности, увеличение длины пролетных строений, технологичность и относительно невысокая стоимость изделий, простота и скорость монтажа, недоступность для проникновения влаги и других агрессивных сред в конструкционные элементы, негорючесть и «вандалоустойчивость». Применение в мостостроении стеклопластиковых и углепластиковых композитных материалов в сочетании с новейшими высокопроизводительными технологиями позволяет с успехом удовлетворить эти требования.

Фасады зданий

Вентилируемые фасады:

- рост применения вентилируемых фасадов в строительстве и реконструкции зданий значительно превысил ожидания специалистов. Ввод новых строительных норм послужил катализатором развития систем вентилируемых фасадов с применением нанотехнологических разработок.

Функции навесных фасадных систем. Вентилируемые фасады по своим физико-строительным параметрам являются наиболее эффективными, многослойными системами, имеющими ветровой и дождевой барьер. Изготовленные с применением передовых технологий (при правильном монтаже) они обеспечивают долговременную функциональную надежность зданий.

Преимущества фасадных систем:

- за счет разделения функций облицовки, утеплителя и несущей конструкции достигается полная защита здания от действия неблагоприятных погодных факторов;
- вся влага, проникающая через открытые места стыков облицовки, отводится циркулирующим воздушным потоком;
- наружные стены и утеплитель остаются сухими и полностью функционально способными;
- температурные нагрузки несущей конструкции почти исключены. Потери тепла зимой, а также перегрев летом

сведены к минимуму. Разрушительные температурные нагрузки несущей конструкции значительно снижаются;

- увеличивается эксплуатационный ресурс здания;
- вынужденные мостики холода блокируются, сохраняется комфортная температура помещений. В регионах с жарким климатом снижается расход электроэнергии на кондиционирование;
- профессионально установленные фасадные системы обеспечивают дополнительную шумовую защиту, а также комфортный влажностный режим зданий;
- применение фасадных систем дает возможность экономить невосполнимые природные ресурсы (уголь, нефть, газ).

Отрасль фасадного строительства стремительно развивается и ставит перед ключевыми игроками рынка актуальные задачи.

9.2. Наноматериалы в агропромышленном комплексе

Быстрый рост населения резко обостряет проблему дефицита продовольствия, особенно в развивающихся странах. Ученые и специалисты в области нанотехнологий надеются, что применение наноматериалов поможет удовлетворить растущий спрос на сельскохозяйственную продукцию. В настоящее время используется почти вся пригодная для обработки земля, запас важнейших питательных веществ (фосфора, калия) тоже ограничен. Наноматериалы могут повысить эффективность удобрений (например, минимизировать потери активных компонентов вследствие вымывания, фотолиза, гидролиза, деградации из-за микроорганизмов) и средств защиты растений, следовательно, снизить концентрацию вредных веществ в почве.

Самыми активными в плане научных публикаций являются страны с большим народонаселением и развитым сельским хозяйством (Китай, Индия, Корея), а по числу запатентованных технологий лидируют США и Германия (рис. 9.2). Тем не менее удобрений и средств защиты растений с указанием «нано» на мировом рынке практически нет.

Для нужд сельского хозяйства наноматериалы могут быть использованы в виде твердых частиц, эмульсий, полимерных композиций и др. Примерно 40 % публикаций посвящено ма-

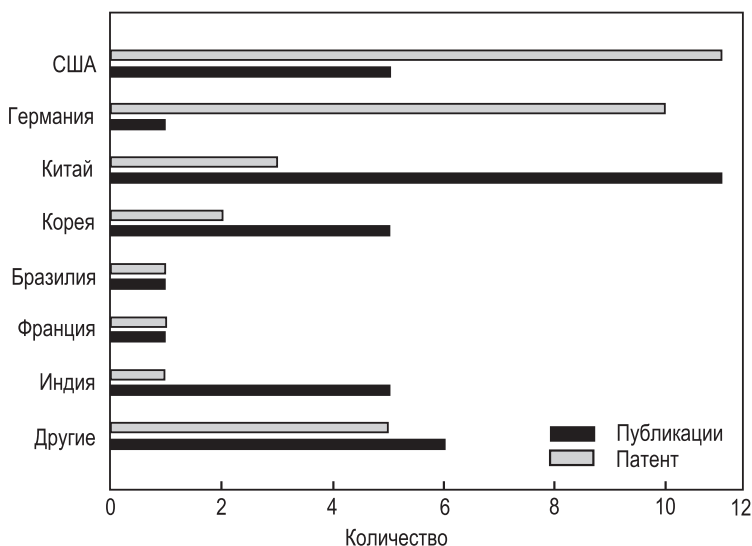


Рис. 9.2. Наноматериалы в сельском хозяйстве

териалам на основе углерода (УНТ, органическим полимерам, липосомам). Затем следуют металлы и оксиды металлов (в основном речь идет о TiO_2 и Ag), силикагели и др. Предлагаемые варианты использования наноматериалов в сельском хозяйстве представлены на рис. 9.3. Они могут применяться в средствах защиты растений (РРР), в удобрениях, для защиты от УФ-излучения (рис. 9.3, а). Средства защиты – фунгициды, инсектициды, гербициды, комбинированные варианты (рис. 9.3, б). Наноматериалы в средствах защиты могут быть как добавками, так и активными компонентами (рис. 9.3, в). Добавки в средствах защиты планируется использовать в качестве носителей, обеспечивающих контролируемое выделение, для диспергирования, биодоставки, защиты, как фотокатализаторы (рис. 9.3, г).

Нано- TiO_2 производится в больших количествах и используется в качестве «красителя» (добавки E171) в пищевых продуктах, лекарствах и средствах гигиены, в необрастающих и противомикробных покрытиях, в косметических средствах как поглотитель. Для сельского хозяйства наиболее важна фотокаталитическая активность этих наночастиц. Имеются

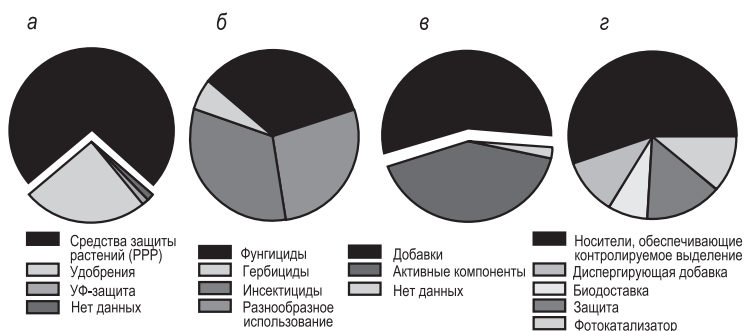


Рис. 9.3. Сельскохозяйственное применение наноматериалов

данные о возможностях применения нано- TiO_2 для деградации пестицидов и других загрязняющих почву веществ. Ширина запрещенной зоны диоксида титана около 3,2 эВ. Он активен в ультрафиолетовой части спектра солнечного света, что составляет всего 5 %. Это ограничивает его применение в сельском хозяйстве. Однако модифицирование с помощью добавок позволяет изменить запрещенную зону и повысить фотокаталитическую активность в видимом диапазоне. Так, например, использование нано- TiO_2 с добавками Се привело к уменьшению периода полураспада пестицидов без снижения эффективности.

Наночастицы TiO_2 могут применяться и с противоположной целью – для защиты активных компонентов от фотодеградации. В таком случае используют рутил (модификацию диоксида титана с меньшей фотокаталитической активностью) и функциональные покрытия. Данные наноматериалы можно применять и для защиты частей растений от УФ. Например, специалисты (Германия) разработали «суперсмазку» из нано- TiO_2 , спасающую поверхность листьев от ожогов. При этом, конечно, нельзя забывать о возможных неблагоприятных экологических последствиях использования диоксида титана и других фотоактивных наноматериалов: недавно была обнаружена фототоксичность наночастиц диоксида титана по отношению к морскому фитопланктону.

Серебро. Благодаря уникальным физическим и химическим свойствам серебро широко применяется в разных областях. Еще в древности серебряные сосуды использовали для хранения и перевозки воды, кресты и чаши – в церковных церемониях, пластины – для обработки ран. Всем известно, какую важ-

ную роль сыграло серебро в изобретении и развитии фотографии (в 1727 г. немецкий физик И.-Г. Шульце обнаружил чувствительность солей серебра к свету, и примерно через сто лет были получены первые закрепленные изображения).

Сейчас на рынке имеется много товаров, содержащих наносеребро, – косметика, текстиль, медицинские препараты, в том числе противомикробные перевязочные материалы. Однако исследований, относящихся к применению наносеребра в сельском хозяйстве пока мало, и все они относятся к фунгицидам, средствам против вредоносных грибов. Например, предлагается использовать наносеребро для борьбы с возбудителями мучнистой росы на розах и с основными патогенами, поражающими ячмень и кукурузу и рис. Исследования показали, что эффективность новых средств выше, чем у применяемых сейчас фунгицидов, т.е. количество препарата можно уменьшить. Тем не менее, по оценкам авторов, концентрация наносеребра в почве будет высокой, что может повлиять на живущие там микроорганизмы.

Углеродные нанотрубки. В обзоре представлены только две работы, в которых обнаружено, что УНТ способствуют развитию растений, так как увеличивают поступление воды. Было показано, что МСНТ, проникая из питательной среды через оболочки семян томатов, положительно влияют на их прорастание и развитие рассады. Однако в других работах выяснили, что МСНТ могут адсорбироваться на поверхности корней риса и мешать поступлению питательных веществ. В результате развитие растений замедляется. Также было обнаружено, что ОСНТ оказывают вредное воздействие на протопласты и листья риса и арабидопсиса. Они вызывают окислительный стресс, от которого часть клеток погибает. Тем не менее некоторые оптимисты считают, что на основе ОСНТ, проникающих даже сквозь клеточные стенки растений, можно разработать наносистемы доставки удобрений, например азота. Коэффициент его использования растениями очень мал из-за выноса легкорастворимых нитратов и солей аммония из почвы и из-за газообразных потерь, но если удобрение поместить в НТ, они будут защищать его от воды, почвы, микроорганизмов, пока не доставят внутрь растения. В идеале можно будет обеспечить контроль над выделением нужного количества азота в нужном месте растения.

Заметим, что кроме НТ в сельском хозяйстве могут быть использованы и другие углеродные наноматериалы. Интерес-

ные результаты представили ученые из Ирана. Они синтезировали нанокompозиты $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ на различных углеродных носителях, в том числе на графене. Фотокаталитическая активность оказалась гораздо выше, чем у наночастиц TiO_2 и $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. На рис. 9.4 приведены данные по фотодегра-

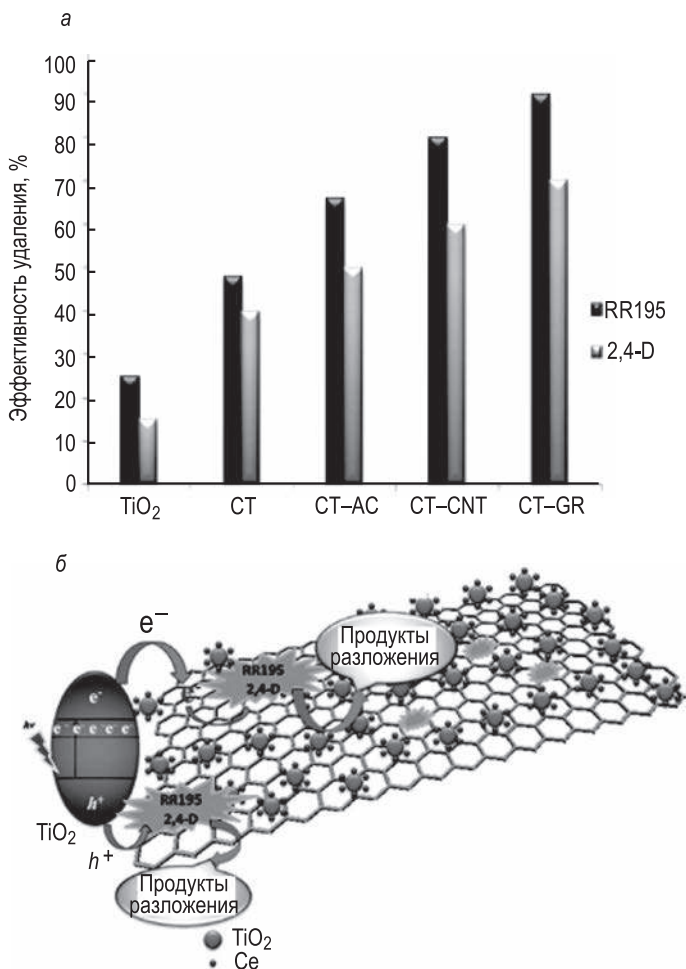


Рис. 9.4. Эффективность удаления гербицида 2,4-D и красителя RR195 с помощью наночастиц TiO_2 и $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (CT), а также нанокompозитов CT на активированном угле (CT-AC), на УНТ (CT-CNT) и на графене (CT-GR) (а); структура нанокompозита CT-GR и схема фотодегградации загрязнителя (б)

ции загрязнителей почвы гербицида 2,4-D и красителя RR195. Наилучшие результаты получены при использовании нанокompозита $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -графен, обладающего уникальными электронными свойствами и структурой.

Оценивая перспективы применения наноматериалов в сельском хозяйстве, следует отметить необходимость изучения их поведения в почве (подвижности, стабильности) и воздействия на почвенные микроорганизмы. Таких исследований пока очень мало. Не разработаны аналитические методы, пригодные для измерения концентрации наноматериалов в воде и почве. Маловероятно, что существующие методики оценки риска применения обычных защитных средств на основе органических соединений можно будет использовать для наноматериалов. Международные принципы определения «нанориска» все еще находятся на начальной стадии разработки.

Ученые активно изучают воздействие наноматериалов на живые организмы, однако исследований, относящихся к растениям, не так уж много. Продемонстрировано, что ОСНТ могут не только проходить через прочные клеточные стенки растений, но и доставлять в клетки как небольшие адсорбированные молекулы, так и макромолекулы (ДНК). Дополнительная проверка показала, что ОСНТ не токсичны для клеток (по крайней мере, для культуры табака, которую применяли исследователи), а значит, могут быть использованы для создания эффективных систем доставки. Но этих данных, конечно, недостаточно, чтобы ответить на важный вопрос – возможны ли поглощение из окружающей среды и аккумуляция наноматериалов в растениях, и если да, то как это повлияет на биологические и биохимические процессы? И что может произойти с продовольственными сельскохозяйственными культурами и получаемыми из них продуктами питания?

Ученые США представили первое свидетельство поглощения и накопления углеродных наночастиц в одном из самых важных сельскохозяйственных растений – в рисе, которым питается более половины населения земного шара.

Были приготовлены суспензии фуллеренов C_{70} и МСНТ в растворе природных органических веществ NOM (*NOM* (*natural organic matter*) – присутствующая в окружающей среде гетерогенная смесь разложившихся растительных и животных остатков). Как ранее выяснили американские исследователи, присутствие NOM в воде способствует диспергирова-

нию НТ в гораздо большей степени, чем специально применяемые ПАВ. Приготовленная ИС-суспензия МСНТ в воде поверхностного слоя реки Суванни (с высоким содержанием NOM) сохранялась больше месяца; при этом концентрация диспергированных НТ была намного выше, чем в воде с добавлением ПАВ, но без природных органических веществ. Механизм не совсем изучен и, конечно, зависит от характеристик как NOM, так и НТ, но результаты говорят о необходимости учитывать реальную возможность переноса наноматериалов водной окружающей средой, в том числе и к растениям.

В природных водах концентрация NOM обычно находится в пределах 1...100 мг/л, поэтому был приготовлен модельный раствор NOM (100 мг/л), в который добавили фуллерены C_{70} и МСНТ (по отдельности). Свежесобранные зерна риса в течение 2 недель проращивали в так называемом буфере для проращивания с добавлением суспензии C_{70} -NOM и МСНТ-NOM разной концентрации. Были подготовлены и контрольные экземпляры (без NOM и наночастиц). Затем ростки высадили в большие горшки с землей и отправили в оранжерею. Так получили растения 1-го поколения. Через 6 мес. с растений «с добавками C_{70} » собрали урожай, и зерна опять проращивали в течение 2 недель, но уже без добавления наночастиц. Из них получили растения 2-го поколения.

Ткани растений были исследованы с помощью микроскопии на разных этапах развития. Через 1 неделю после начала проращивания растений 1-го поколения черные агрегаты были обнаружены в зернах и корнях риса «с добавками C_{70} », в меньшей степени – в стебле и листьях, причем в стебле в основном вблизи сосудистой системы. Очевидно, распространение

наночастиц идет от зерен и корней с водой и питательными веществами. Черные агрегаты присутствовали даже в тканях листьев 2-го поколения, хотя и гораздо реже (рис. 9.5).

Исследования с использованием рамановской и ИК-спектроскопии подтвердили, что черные агрегаты состояли из фуллеренов. Кроме того, данные этих

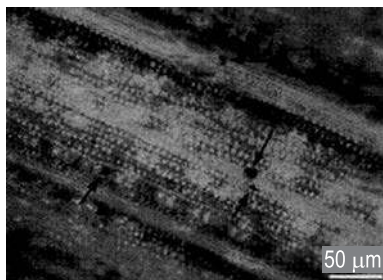


Рис. 9.5. Лист 2-го поколения. Агрегаты фуллеренов показаны стрелками

исследований и микроскопии показали, что для двухнедельных растений 1-го поколения частицы C_{70} находятся в основном в корнях, стеблях и листьях, независимо от исходной концентрации C_{70} (20...800 мг/л). Для 6-месячных «взрослых» растений фуллерены сосредоточены внутри или вблизи сосудистой системы стебля. В корнях C_{70} не осталось. Это подтверждает постепенный перенос наноматериалов от корней растений к листьям.

При большой концентрации агрегаты C_{70} могут даже закупорить сосудистую систему или перейти в соседние клетки, мешая поступлению воды и питательных веществ (рис. 9.6). Развитие растения замедляется. Действительно, рис, выращенный с добавками C_{70} -NOM, зацвел по меньшей мере на месяц позже, и скорость образования зерен снизилась на 4,6 % по сравнению с контрольными растениями или экземплярами, которые проращивали с добавлением NOM, но без C_{70} .

В отличие от фуллеренов поглощение МСНТ (20...800 мг/л) оказалось незначительным. Немного черных агрегатов появилось в сосудистой системе, но в тканях растений они практически

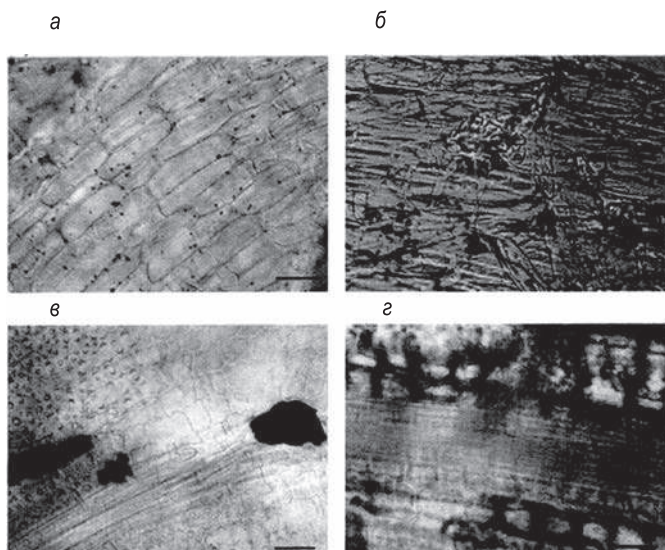


Рис. 9.6. Заметное поглощение C_{70} корнями растений (а); малое количество МСНТ в корнях (б); агрегация C_{70} в сосудистой системе и соседних тканях листа (в); переход C_{70} в соседние ткани листа (концентрация наночастиц везде 400 мг/л, показана шкала 25 мкм) (г)

ски отсутствовали. По-видимому, из-за своей формы НТ труднее, чем фуллерены, проникают в корни растений (рис. 9.7). Однако при высокой концентрации они могут адсорбироваться на поверхности корней и корневых волосков и тоже мешать поступлению питательных веществ, воды, NOM. Соответственно, развитие растений замедляется.

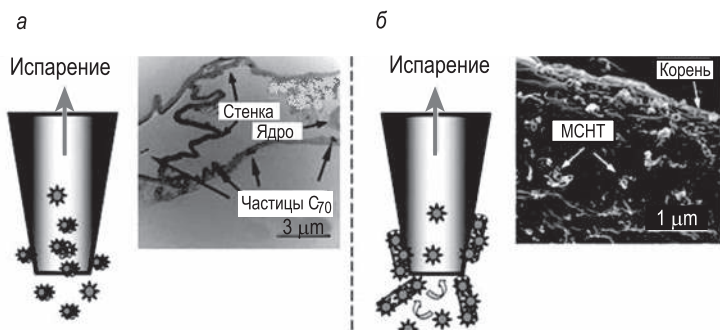


Рис. 9.7. Схема поступления C₇₀ (а) и MCNT (б) в корни растений. На врезках показаны: TEM-изображение переноса C₇₀ по клеткам корней (а) и SEM-изображение MCNT, адсорбированных на корнях (б)

В самом деле, MCNT–NOM растения риса так же, как и с C₇₀–NOM зацвели по меньшей мере на месяц позже растений «без MCNT», а скорость формирования зерен снизилась на 10 %. Масса 100 новых зерен по сравнению с контролем уменьшился на 8,6 % и 11,2 % для C₇₀–NOM и MCNT–NOM-растений соответственно.

Среди авторов вышеупомянутых исследований – биофизики, материаловеды, специалисты по биологии растений и полученные ими новые важные результаты еще раз подтверждают эффективность междисциплинарного подхода к решению таких серьезных вопросов. Ученые показали, как поглощаются и распределяются фуллерены в растениях риса, и даже обнаружили передачу C₇₀ следующему поколению через семена. Подвижность наночастиц усиливается благодаря присутствию NOM. Дальнейшие исследования позволят прояснить, насколько эти процессы влияют на безопасность продуктов питания и каковы могут быть генетические последствия взаимодействия наноматериалов с растениями.

Направления использования нанотехнологий в сельском хозяйстве связаны с воспроизводством сельскохозяйственных

видов, переработкой конечной продукции и улучшением ее качества.

Нанотехнологии уже используют для обеззараживания воздуха и различных материалов, в том числе кормов и конечной продукции животноводства, обработки семян и урожая в целях его сохранения. Их применяют при стимуляции роста растений, лечении животных, улучшении качества кормов. Есть опыт внедрения этих технологий для уменьшения энергоемкости производства, оптимизации методов обработки сырья и увеличения выхода конечной продукции, разработки новых упаковочных материалов, позволяющих долго сохранять конечную продукцию.

Создана база данных о 160 проектах использования нанотехнологий в сельском хозяйстве, которые финансировались и разрабатывались на 2006 г. Большинство из них связано с пищевой промышленностью, с использованием наноматериалов для упаковки пищи или определения и в отдельных случаях нейтрализации опасных токсинов, аллергенов или патогенов. Развиваются проекты по созданию и улучшению пищевых добавок, получению растительного масла с нанодобавками, которые препятствуют поступлению холестерина в кровь млекопитающих.

Другая группа проектов направлена на развитие более эффективных и средосберегающих агротехнологий. Например, использование наноматериалов для очистки вод в агроэкосистемах, для переработки отходов растениеводства в этанол. В животноводстве разрабатывают методы применения нанодобавок в целях уменьшения доз ростовых факторов и гормонов, нейтрализации патогенов на ранних стадиях их контакта с животными.

Таким образом, преимущества и возможности использования нанотехнологий и наноматериалов очевидны. Поэтому вполне объясним повышенный интерес к данной теме в современном мире, так как она является источником новых подходов к повышению качества жизни и решению многих социальных проблем в высокоиндустриальном обществе.

Для внедрения достижений биофизически обоснованных агронанотехнологий необходима заинтересованность заводов и предприятий, выпускающих сельскохозяйственную технику. Выпуск малоэнергозатратной и высокорентабельной техники нового поколения должен заинтересовать и хозяйства всех форм собственности. Применяя на своих полях такую сель-

хозтехнику, принцип работы которой основан на современных достижениях нанонауки, возможно получать высокие урожаи экологически чистой продукции.

Конечная цель внедрения нанотехнологий в сельскохозяйственное производство – создание дружественной среды обитания человека и забота о его здоровье в течение всей жизни.

На сегодняшний день наноматериалы и нанотехнологии находят применение практически во всех областях сельского хозяйства: растениеводстве, животноводстве, птицеводстве, рыбоводстве, ветеринарии, перерабатывающей промышленности, производстве сельхозтехники и т.д.

Так, в *растениеводстве* применение нанопрепаратов в качестве микроудобрений обеспечивает повышение устойчивости к неблагоприятным погодным условиям и увеличение урожайности (в среднем в 1,5–2 раза) почти всех продовольственных (картофеля, зерновых, овощных, плодово-ягодных) и технических (хлопка, льна) культур. Эффект здесь достигается благодаря более активному проникновению микроэлементов в растение за счет наноразмера частиц и их нейтрального (в электрохимическом смысле) статуса.

Ожидается также положительное влияние *наномагния* на ускорение (вернее сказать, на увеличение продуктивности) фотосинтеза у растений.

В свете последних открытий нанотехнологий изучена биологическая роль кремния в живых организмах и биологическая активность его различных (органических и неорганических) соединений. В частности, силатраны, являющиеся клеточным образованием и содержащие кремний, оказывают физиологическое действие на живые организмы на всех этапах эволюционного развития от микроорганизмов до человека. Применение кремнийорганических биостимуляторов в растениеводстве позволяет повысить холодостойкость, выносливость к жаре и засухе, помогает благополучно выйти из стрессовых погодных ситуаций (возвратные заморозки, резкие перепады температуры и т.д.), усиливает защитные функции растений к болезням и вредителям. Препараты снимают угнетающее, седативное действие химических реагентов по защите растений при комплексных обработках.

Нанотехнологии применяются при послеуборочной обработке подсолнечника, табака и картофеля, хранении яблок в регулируемых средах, озонировании воздуха.

В животноводстве и птицеводстве нанотехнологии целесообразно использовать в технологических процессах, где они дают вспомогательное превосходство. При формировании микроклимата в помещениях, где содержатся животные и птицы, их использование позволяет заменить энергоемкую приточно-вытяжную систему вентиляции электрохимической очисткой воздуха с обеспечением нормативных параметров микроклимата: температуры, влажности, газового состава, микробиообсемененности, запыленности, скорости движения воздуха, устранения запахов с сохранением тепловыделений животных.

Российские ученые применяют на практике экологически чистую нанотехнологию электроконсервирования силосной массы зеленых кормов электроактивированным консервантом. Делается это взамен дорогостоящих органических кислот, требующих соблюдения строгих мер техники безопасности. Такая новая нанотехнология повышает сохранность кормов до 95 %. Наночастицы *железа* и других микроэлементов включают в состав премиксов для повышения жизнестойкости животных и их продуктивности.

В животноводстве и птицеводстве при приготовлении кормов нанотехнологии обеспечивают повышение продуктивности в 1,5–3 раза, сопротивляемость стрессам и падеж уменьшаются в 2 раза. Наноприборы, которые могут имплантироваться в растения, животных, позволяют автоматизировать многие процессы и передавать в реальном времени необходимые данные.

В *молочной промышленности* нанотехнологии используются для создания продуктов функционального назначения. Развивается направление насыщения пищевого сырья биоактивными компонентами (витаминами в виде наночастиц). Нанотехнологии и наноматериалы (в частности, *наносеребро*, *наномедь* и т.д.) находят широкое применение в фильтрах и других деталях оборудования молочной промышленности для ингибирования процессов брожения и скисания молока, дезинфекции сельскохозяйственных помещений и инструментов, при упаковке и хранении молочнокислых пищевых продуктов.

В *механизации* на основе наноматериалов создано большое число препаратов, позволяющих сократить трение и износ деталей, что продлевает срок службы тракторов и другой сельхозтехники.

Незаменимую роль могут сыграть наноматериалы при использовании их в качестве различных *катализаторов*, напри-

мер катализаторов горения для различных видов топлива, в том числе и биотоплива, или катализаторов для гидрирования растительного масла в масложировой промышленности.

Нанотехнологии также внедряются в *переработку агропродукции*. Так, новая наноэлектротехнология комбинированной сушки зерна основана на том, что в нагретом зерне создается избыточное давление влаги при температуре ниже температуры кипения воды. Вследствие этого ускоряется фильтрационный перенос влаги из зерновки на поверхность в капельно-жидком состоянии. С поверхности влага выпаривается горячим воздухом. Расход энергии на сушку зерна по сравнению с традиционной конвективной сокращается в 1,3 раза и более, снижаются микроповреждения семян до 6 %, их посевные качества улучшаются на 5 %. Для низкотемпературной досушки и обеззараживания зерна дополнительно используют озон, что уменьшает количество бактерий в 24 раза и снижает в 1,5 раза энергозатраты.

В настоящее время в агропромышленном секторе активно применяются ДНК-технологии, которые позволяют выявить гены, ассоциированные с хозяйственно ценными признаками, устойчивости к стрессам, инфекционным болезням, а также гены – носители рецессивных мутаций – генетических аномалий.

В целом вся молекулярная биология может быть названа *нанобиотехнологией*. Речь идет о создании устройств с использованием биологических макромолекул в целях изучения или управления биологическими системами.

Нанобиотехнология объединяет достижения нанотехнологии и молекулярной биологии. В ней широко используется способность биомолекул к самосборке в наноструктуры. Так, например, липиды способны спонтанно объединяться и формировать жидкие кристаллы. ДНК используется не только для создания наноструктур, но и в качестве важного компонента наномеханизмов. По мнению ряда ученых, нанобиотехнологии существенно упрощают и ускоряют решение традиционных проблем генетики и селекции сельскохозяйственных растений.

Суперсовременное направление нанобиотехнологии (нанотехнологии в биологии) в растениеводстве – это создание культурных растений, особенно устойчивых к насекомым-вредителям и сорной растительности. Исследованиями в этой области занимаются ученые не только развитых, но и развиваю-

щихся стран. Например, научные лаборатории Мексики и Индии объединенными усилиями пытаются создать нетоксичный наногербицид.

Разрабатываемые технологии в сельскохозяйственном производстве позволяют:

- повысить безопасность производства и качество продукции;
- сократить затраты при выращивании растений;
- улучшить качество посевного материала;
- снизить заболеваемость и повысить устойчивость к вредителям;
- увеличить урожайность растений;
- получить экологически чистую (безопасную) продукцию.

По мнению ученых, применение нанотехнологий в сельском хозяйстве (при выращивании зерна, овощей, растений и животных) и на пищевых производствах (при переработке и упаковке) приведет к рождению совершенно нового класса пищевых продуктов – «нанопродуктов», которые со временем вытеснят с рынка генно-модифицированные продукты.

Согласно общепринятой научной терминологии, продукт может называться «нанопродуктом», если при его выращивании, производстве, переработке или упаковке использовались наночастицы, нанотехнологические разработки и инструменты. Разработчики нанопродуктов обещают более совершенный процесс производства и упаковки продуктов питания, их улучшенный вкус и новые питательные свойства, производство «функциональных» продуктов (продукт будет содержать лекарственные или дополнительные питательные вещества). Ожидается также увеличение производительности и уменьшение цен на пищевые продукты. Уже через пару десятков лет использование нанопродуктов будет повсеместным.

Размах исследований в области нанопродуктов поражает так же, как и количество инвестиций в них. За последние несколько лет крупнейшие производители продуктов питания, такие как *Kraft*, *Nestle*, *Heinz*, *Altria*, *Unilever*, инвестировали значительные суммы в разработки агронанотехнологий.

По последним оценкам, стоимость рынка нанопродуктов уже составляет 410 млн дол., а к 2016 г. ожидается рост до 5,8 млрд дол.!

До недавнего времени никто даже не предполагал, что нанотехнологии будут иметь столь обширное практическое применение. Однако при этом возникают определенные опасения,

насколько мудрыми люди окажутся в использовании таких достижений.

Естественно, что появляется огромная угроза возможной потери контроля человеком над этими процессами. Если в Японии перспектива развития нанотехнологий представляется преимущественно в радужном свете, то в других странах данный путь считается не столь очевидным по причине определенной и достаточно обоснованной тревоги по поводу возможного неблагоприятного воздействия продукции нанотехнологий на человека и окружающую среду. Достаточно большое число влиятельных людей и организаций в западном мире призывают к установлению моратория на производство и коммерческое применение материалов и изделий, изготовленных с помощью нанотехнологий. До тех пор пока не будут достоверно определены все возможные последствия их применения и не будет создан и одобрен всем мировым сообществом строгий свод правил для защиты человечества от угрозы для его существования, аналогия с угрозами генной инженерии достаточно очевидная. Совсем недавно конгресс США принял закон, обязывающий американское правительство изучить все возможные формы воздействия продуктов нанотехнологии на общество, окружающую среду и здоровье человека. Правительство Великобритании сформировало консультативный совет по этическим проблемам, связанным с применением нанотехнологии. Главным предметом изучения совета являются возможные злоупотребления при попытках создания биологического оружия. Отечественные ученые достаточно осторожно выражаются по этому поводу, считая, что до реального производства нанороботов еще далеко. О государственной оценке потенциальной угрозы неконтролируемого развития нанотехнологий тоже пока не известно.

Создано, промышленно выпускается и предлагается на рынке большое число наноматериалов: металлических, гидроксидов, оксидов и композитных материалов, которые могут найти применение в сельскохозяйственной механизации. Но основным направлением развития нанотехнологий в этой области будет замена традиционных методов производства сборкой молекулярными роботами любых механических объектов непосредственно из атомов и молекул. Причем возможно создание «персональных» синтезаторов и копирующих устройств, позволяющих каждому человеку изготовить любой предмет по своему желанию.

Станет возможным «внедрение» в живой организм на уровне атомов. Последствия могут быть самыми различными – от «восстановления» вымерших видов до создания новых типов живых существ, биороботов.

Исчезнет вредное влияние деятельности человека на окружающую среду. Во-первых, за счет насыщения экосферы молекулярными роботами-санитарами, превращающими отходы деятельности человека в исходное сырье, а во-вторых, за счет перевода промышленности и сельского хозяйства на безотходные нанотехнологические методы.

Нанотехнологии могут стать ключом к решению проблемы бедности во всем мире. Среди главных задач были названы очистка воды, хранение экологически чистого топлива и увеличение плодородности почв.

По мнению экспертов, исследования в этих областях позволяют воспринимать всерьез призыв ООН: «Победить бедность к 2015 году!»

Предполагается, что нанотехнологии смогут, наконец, решить проблему бедности и голода путем замены «естественных механизмов» производства пищи (растений и животных) их искусственными аналогами – комплексами из молекулярных роботов. Они будут выполнять те же химические процессы, что происходят в живом организме или в растении, и вырабатывать те же продукты, однако более коротким и эффективным путем. Например, из цепочки «почва – углекислый газ – фотосинтез – трава – корова – молоко» будут удалены все лишние звенья. В домах вместо холодильников появятся мини-фабрики пищевых продуктов, изготавливающих по заказу любой продукт, включая деликатесы. Таким образом, подобное «сельское хозяйство» будет независимо от погоды и не будет требовать тяжелого физического труда и больших затрат на хранение и доставку пищевых продуктов. Нанотехнологии позволят решить продовольственную проблему раз и навсегда. По разным оценкам, первые такие комплексы будут созданы во второй половине XXI в.

Основными направлениями использования нанотехнологий и наноматериалов в сельском хозяйстве являются биотехнология, прежде всего это относится к генной инженерии, производству и переработке продукции агропромышленного комплекса, очистке воды, а также проблемам качества продукции и защиты окружающей среды.

В отличие от промышленных и автотранспортных выбросов, загрязняющих атмосферу, выбросы мобильной сельскохозяйственной техники распространяются, хотя и неравномерно, но на все обрабатываемые площади. При этом загрязняющие вещества попадают в атмосферу на высоте до 4 м от уровня почвы, что повышает их экологическую опасность.

На первом месте по количественному содержанию и степени отрицательного воздействия на человека, животных и растительный мир стоят газообразные выбросы мобильной техники. В глобальном масштабе автотракторным парком в мире выбрасывается в атмосферу 20...27 млн т оксида углерода, 2...2,5 млн т углеводов, 6...9 млн т оксидов азота, 200...230 млн т диоксида углерода, а также до 100 тыс. т сажи. В Российской Федерации только дизелями тракторов и комбайнов выбрасывается свыше 5 млн т вредных веществ в год.

Наиболее опасны сажа, бензапирен, оксиды азота, альдегиды, оксид углерода (II) и углеводороды. Степень их воздействия на человеческий организм зависит от концентрации вредных соединений в атмосфере, состояния человека и его индивидуальных особенностей.

Одно из первых мест в общем уровне токсичности занимает *сажа*, так как ее выбросы значительны (определяют повышенную дымность) и достигают по массе 1 % от расхода топлива, кроме того, она выступает в роли накопителя полициклических ароматических углеводородов. Выбросы сажи дизелем $6 \times 15/18$ в смену достигают 1,2...1,6 кг, а дизелем $6 \times 13/14$ – до 3 кг. Наличие сажи в отработавших газах приводит к появлению неприятных ощущений, загрязненности воздуха и ухудшению видимости. Частицы сажи высокодисперсны (диаметр – 50...180 нм, масса – не более 10^{-10} мг), поэтому они долго остаются в воздухе, проникают в дыхательные пути и пищевод человека. Подсчеты показывают, что частицы сажи размером до 150 нм могут находиться в воздухе во взвешенном состоянии около 8 сут. Если относительно крупные частицы сажи размером 2...10 мкм легко выводятся из организма, то мелкие (размером 50...200 нм) задерживаются в легких и вызывают аллергию.

Высокое содержание сажи (20...90 %) обычно для частиц в отработавших газах дизельных двигателей. Частицы сажи сформированы в так называемой газовой стадии и вызваны неполным процессом сгорания. При этом частицы меньше 50 нм, обнаруживаемые в дизельной эмиссии, в основном об-

разованы из серы, которая все еще входит в состав дизельного топлива.

Замена углерода элементами с более высокой удельной теплотой сгорания позволяет получать топливо с лучшими энергетическими характеристиками. Особое место занимают работы в области разработки металлического топлива, которое широко применяется в ракетных двигателях.

Ученый из США, С. Лабинов, предлагает концепцию нового двигателя внутреннего сгорания, работающего на твердом металлическом топливе. В этом двигателе система питания объединена с выпускной системой. Топливный бак, оснащенный специальной подвижной перегородкой, заполняется топливом на основе нанопорошка железа. Горение (окисление) топлива происходит в камерах сгорания с образованием в отработавших газах практически чистого азота, без оксидов углерода и азота, углеводородов и сажи, а сгоревшие частицы порошка улавливаются с помощью специальных фильтров или магнитов. По мере использования порошка перегородка перемещается, а в образовавшийся объем подается отработавший порошок оксидов. После израсходования всего порошка топливный бак легко снимается с автомобиля и направляется на регенерацию, где под воздействием высокой температуры оксиды разлагаются на металл и кислород. Для восстановления оксидов также можно продуть сгоревший порошок чистым водородом.

По мнению Д. Бича, руководителя группы химии материалов в Национальной лаборатории Окриджа, штата Теннесси (США), металлическое топливо, подобно водороду, – источник экологически чистой энергии. Однако в отличие от водорода металлическое топливо, например железо или алюминий, обладает более высокой удельной теплотой сгорания. Такое топливо можно хранить и транспортировать при температуре и давлении окружающей среды и эффективно использовать в двигателе без значительных затрат на водородные топливные элементы.

Коллективом лаборатории создана топливная пудра с диаметром металлических частиц около 50 нм, что обеспечивает процесс горения, аналогичный бензиновому, но с выделением почти в 3 раза большей энергии, чем в современном бензиновом двигателе.

Большие частицы металла не воспламеняются до тех пор, пока не будут нагреты до точки кипения металла, при которой

металлический пар воспламеняется с образованием металлических оксидов. В то же время этот процесс приводит к очень высоким температурам сгорания, загрязнению внутренних поверхностей камеры сгорания и образованию большого количества оксидов азота. Металл в виде наночастиц сгорает значительно быстрее и полнее при более низких температурах без стадии газового горения.

Газы от металлического топлива, отработавшие в газотурбинном двигателе или двигателе Стирлинга, являются экологически чистыми: кислород поступает из воздуха, а в результате получается почти чистый азот. Еще лучшим источником энергии мог бы быть бор, если бы его наночастицы можно было получать по разумной стоимости.

Главная проблема двигателя на металлическом топливе – достаточно большая масса топлива, даже с учетом ее большей энергетической емкости. Топливный бак вместимостью 33 л, заполненный порошком железа, обеспечивает пробег автомобиля, эквивалентный 50 л солянки или бензина, но весит почти в 3 раза больше. При этом суммарная масса автомобиля и топлива остается неизменной, так как отработавшее металлическое топливо не выбрасывается в атмосферу.

Бор и углерод – неметаллы, различия в размерах их атомов и ионов небольшие. Главное следствие этого сходства – быстрое развитие химии бороводородов, которое, по мнению многих ученых, может со временем стать «новой органикой». Напомним, что просто «органика», органическая химия, – это, по существу, химия углеводородов и их производных.

Удельная теплота сгорания бора (59,4 МДж/кг) почти вдвое больше, чем углерода (32,7 МДж/кг). При замене углеводородных видов топлива бороводородными в воздушно-реактивных двигателях при заданной дальности полета самолета можно уменьшить его габариты, увеличить полезную нагрузку и сократить разбег при взлете.

В типичном твердом топливе для ракетно-прямоточных двигателей содержится до 50 % бора; столь высокое содержание металла обеспечивает получение максимально объемного импульса. К недостаткам бороводородного топлива относятся высокая токсичность и химическая активность, а также легкая воспламеняемость на воздухе.

В то же время нанотехнологии несут ряд реальных и потенциальных опасностей. Так, в 2002 г. американское Агентство по защите окружающей среды и международная не-

правительственная группа по защите прав человека в технологическую эру по результатам совместного исследования заявили, что вдыхание нанотрубок, которому случайно подверглась группа астронавтов, привело к заболеванию легких. Такие углеродные трубки весьма похожи по негативному воздействию на обычную сажу. Кроме того, наночастицы могут легко проникать в клетки через поры их стенок и накапливаться в органах.

В то же время показано, что наночастицы очень опасны для мембран клеток. Так, например, эпителиальные клетки человека и клетки печени были разрушены наполовину через 48 ч при выдерживании их в сильно разбавленном (до 20 частей на 1 млрд) растворе фуллеренов. Однако установлен возможный путь предотвращения потенциального токсического действия этих молекул: чем больше гидроксильных групп связано с молекулами фуллеренов, тем менее токсичными они становятся (до 10 млн раз). Проблема лишь в том, что модифицированные фуллерены могут восстановить токсичность, например под действием ультрафиолетовых лучей, разрушающих гидроксигруппы.

При работе с наноматериалами рекомендуется использовать специальные средства защиты органов дыхания и рук. Учитывая высокую проникающую способность наночастиц, кожные покровы целесообразно защищать специальными кремами, создающими буферные слои на поверхности.

Касаясь важнейшей проблемы защиты человека и окружающей среды, следует рассматривать не столько возможные негативные последствия, сколько положительное влияние, которое нанотехнологии могут оказать на развитие окружающей среды и здоровье человека.

Важнейшей проблемой является повышение урожайности в сельском хозяйстве. Согласно статистике, численность мирового населения в настоящее время составляет около 6,5 млрд человек, а к 2050 г. достигнет 8,9 млрд, что вызовет существенное увеличение потребления продуктов питания.

Предполагается, что применение нанотехнологии позволит изменить технику возделывания земель за счет использования наносенсоров, нанопестицидов и системы децентрализованной очистки воды. Нанотехнологии сделают возможным лечение растений на геномном уровне, позволят создать высокоурожайные сорта, особо стойкие к неблагоприятным экологическим условиям.

В растениеводстве применение нанопорошков, совмещенных с антибактериальными компонентами, обеспечивает повышение устойчивости к неблагоприятным погодным условиям и приводит к двукратному повышению урожайности многих продовольственных культур, например картофеля, зерновых, овощных и плодово-ягодных.

Нанотехнологии в сельском хозяйстве могут успешно применяться для оптической расшифровки белково-липидно-витаминно-хлорофильного комплекса в растениеводстве (табл. 9.1), а также для создания биосовместимых материалов; перестройки, облагораживания и восстановления тканей; создания неотторгаемых организмом искусственных тканей и сенсоров (молекулярно-клеточная организация) в животноводстве и для снижения вредного воздействия автотракторного парка на природную среду.

Таблица 9.1. Идентификация сортовых нанопризнаков методами оптической флуоресценции и отражения

Объект распознавания	Спектр воздействия, нм	Спектр регистрации, нм
Белковые структуры	260...295	310...380
Липиды и витамины	310...325	380...500
Пигменты и хлоропласты	430...465	600...800
Крахмал	380...720, 1690...2200	380...720, 1690, 1930, 2200
Болезни корневой и неорганические объекты	700...2000	720, 910, 980, 1100, 1200, 1440, 1750
Израстание столонов	430...450	640, 683
Динамика накопления урожая	280...300	468, 520
Зрелость, жизнеспособность, сохранность и всхожесть корневой	430...450	640, 678, 730
Продуктивность семян растений	430...450	640, 678, 730

В животноводстве нанодобавки находят широкое применение в приготовлении кормов, где обеспечивают увеличение продуктивности животных в 1,5–3 раза, а также способствуют повышению их сопротивляемости инфекционным заболеваниям и стрессам. Наноразмер частиц кормовых добавок позволяет не только значительно снизить их расход, но и обеспечить более полное и эффективное усвоение животными.

Огромное значение имеет применение нанотехнологии для *очистки и дезинфекции воды*. Внедрение мембранных систем очистки, а также специальных биоцидных покрытий и материалов на основе серебра, способствует упрощению и улучшению содержания сельскохозяйственных животных, обеспечению их качественной питьевой водой.

Не менее актуальна проблема обеспечения человечества достаточным количеством питьевой воды. Запасы пресной воды, пригодной для использования, составляют всего 3 %, из которых только 1 % потребляется населением Земли. В настоящий момент 1,1 млрд человек не имеют возможности использовать чистую пресную воду. Принимая во внимание текущие объемы потребления воды, рост населения и развитие промышленности, к 2050 г. две трети населения Земли будут испытывать недостаток в пригодной для употребления пресной воде. Следует ожидать, что нанотехнологии позволят найти решение этой проблемы за счет использования, в том числе, недорогой децентрализованной системы очистки и опреснения воды, систем отделения загрязняющих веществ на молекулярном уровне и систем фильтрации нового поколения.

Мониторинг разработанных нанотехнологических процессов и наноматериалов подтверждает, что применение нанопрепаратов в растениеводстве обеспечивает повышение устойчивости к неблагоприятным погодным условиям и увеличение выхода готовой продукции. Почти для всех технических и продовольственных культур: картофеля, зерновых, овощных, плодово-ягодных, хлопка и льна, показатели урожая увеличились в 1,5–2 раза. Нанотехнологии уже активно внедряются при послеуборочной обработке подсолнечника, табака и картофеля, хранении яблок в регулируемых средах, озонировании воздушной среды.

9.3. Военные приложения наноматериалов

Иногда задачи, которые ставит политическое и военное руководство, являются источниками инновационных идей как для оборонных, так и для гражданских отраслей. Существуют технологии, материалы и изделия двойного назначения.

Лидерство, как в гражданских, так и в оборонных исследованиях, в областях зарождающейся nanoиндустрии принадлежит США. Они же имеют наиболее прозрачные программы

развития военных нанотехнологий, что делает их удобными для анализа общих тенденций. Информация о европейских программах в этой области гораздо скуднее, а о российских и китайских практически полностью отсутствует в открытой печати, хотя нет сомнений, что такие исследования ведутся и финансируются уже много лет.

Обстоятельный обзор военных нанотехнологий содержится в книге Ю. Альтмана, переведенной на русский язык в 2006 г. Однако сведения, приводимые в ней, уже устарели, поскольку книга была написана в 2002–2003 гг. В ней приводится довольно обширный библиографический список открытых источников по данной тематике и перечень сайтов и организаций, занимающихся как собственно разработками, так и выработкой мер по их контролю.

Более свежие данные о финансируемых проектах и ведущихся военных нанотехнологических разработках США (без раскрытия их существа) содержатся в обзоре Министерства обороны США. В настоящей главе кратко описаны реальные военные проекты, перспективы использования нанотехнологий в системах вооружения, а также существующие и планируемые превентивные методы контроля за разработками и применением нанооружия.

Подчеркнем, что уже в 1996 г. нанонаука и нанотехнологии были внесены в число шести стратегических направлений исследований оборонного значения США.

В публикуемых цифрах и оценках ассигнований, направляемых на развитие нанотехнологий, особенно в военной сфере, всегда есть некоторая неопределенность. Она связана с невозможностью установления точных границ, относящих те или иные исследования к «нано» или «не нано», военными и гражданскими лицами. Например, такие фундаментальные исследования, как изучение биологических структур на молекулярном уровне, разработка вычислительных и телекоммуникационных устройств, программных средств, аэрокосмических систем, боевых транспортных машин, автономных роботов, средств разведки и управления войсками, не могут считаться принадлежащими целиком к наносфере. Они лишь включают их в свое поле интересов или используют в какой-то части разработок. Расходы на строительство и закупку оборудования для крупных исследовательских центров иногда также трудно отнести к конкретным направлениям деятельности. В частности, инфраструктура, коммуникации, вычисли-

тельная техника (например, суперкомпьютеры), сложное экспериментальное оборудование (электронные микроскопы, спектрометры, источники лазерного и синхротронного излучения и т.д.) используются во многих комплексных проектах, где «наноисследования» являются лишь их частью. К тому же многие разработки имеют двойное назначение (новые материалы, сенсоры, компьютеры, аэрокосмическая и транспортная техника и т.д.), что также маскирует размеры расходов военного назначения.

По самым скромным подсчетам, суммарные прямые и косвенные ассигнования на проведение исследований и разработок в интересах военных, разведывательных и других специальных ведомств составляют 4–5 млрд дол. в год. Для сравнения заметим, что это на порядок превышает бюджет Российской академии наук на проведение научных исследований по всем направлениям и темам, имеющимся в ее институтах.

В широком спектре ведущихся исследований можно выделить две основные стратегии.

В рамках первой совершенствуются существующие виды вооружений и техники: создаются легкие высокопрочные конструкционные материалы, разрабатываются новые функциональные материалы и электроника, средства защиты и ведения боя, профилактики и лечения тяжелых ранений и заболеваний и др. Все это в течение ближайших нескольких лет приведет к снижению массогабаритных характеристик, повышению функциональности, уменьшению стоимости изделий военного назначения, росту защищенности и боеспособности личного состава.

Вторая стратегия рассчитана на более длительную перспективу и предполагает создание принципиально новых систем вооружения, что приведет к радикальному изменению военной доктрины, поскольку традиционное вооружение будет совершенно неконкурентоспособно с новым. К таким революционным системам, в частности, относят армии нанороботов, синтезированных методами молекулярной нанотехнологии, которые будут способны самостоятельно или коллективно проводить боевые и специальные операции, диверсии, парализовать системы связи и управления противника и т.п.

Структура текущих исследований в США:

- фундаментальные наномасштабные явления и процессы;
- наноматериалы;
- наномасштабные приборы и системы;

- наноинструментарий, нанометрология и стандартизация;
- производство нанопродуктов;
- развитие приборной базы и инфраструктуры;
- социальные аспекты.

Генеральной целью данных разработок провозглашается открытие и применение уникальных явлений и процессов, реализующихся только в наномасштабном мире, для увеличения боеспособности личного состава, систем вооружения и военной техники.

Ниже сформулированы более конкретные задачи для каждого из этих семи направлений.

Фундаментальные наномасштабные явления и процессы:

- открыть и изучить новые явления и процессы для радикального улучшения боеспособности личного состава, усовершенствования систем вооружения и военной техники;
- разработать ясные стратегии для синтеза, характеристики и сборки индивидуальных наноструктур;
- развить применение наноструктур для новых, революционных технологий катализа, уничтожения отходов, создания молекулярных меток, сенсоров, термоэлектрических, термоионных и фотовольтаических приборов.

Наноматериалы:

- развивать технику прецизионного синтеза наноструктур, необходимых для управляемых процессов квантового транспорта в наноструктурированных материалах;
- разработать биологические и биоподобные процессы для синтеза искусственных наноструктур;
- научиться управлять взаимодействием между синтетическими и природными (биологическими) материалами; разработать наноструктуры для ускорения диффузии, реакционной кинетики и улучшения электрических и оптических характеристик.

Наномасштабные приборы и системы:

- использовать наиболее яркие достижения нанотехнологий для создания революционных приборов и систем, увеличивающих боеспособность армии и военной техники;
- добиться детального понимания нанопроцессов, протекающих в электрохимических источниках тока (батареях и аккумуляторах с повышенной плотностью энергии и скоростью разряда), энергоемких конденсаторах, термоэлектрических преобразователях прямого действия, топливных ячейках и электродных структурах;

- задействовать исследовательские подразделения различных гражданских организаций для ускорения применения научных открытий и достижений в военных технологиях и технике;

- скоординировать работу всех исследовательских подразделений для выработки требований к перспективной платформе новых возможностей в создании военных технологий.

Наноинструментарий, метрология и стандартизация:

- развивать прорывные измерительные технологии и наноинструментарий следующего поколения;

- совершенствовать магнитосиловую зондовую микроскопию, чтобы сделать возможными измерения на уровне единичных спинов;

- создавать и расширять новые измерительные возможности путем конструирования инновационных сенсорных систем оборонного назначения.

Производство нанопроductов:

- контролировать и управлять внедрением нанотехнологий в производство военной техники;

- отбирать подходящую продукцию и рекомендовать ее к производству на малых инновационных предприятиях;

- наладить синтез и сборку необходимых наноструктур, включая использование вирусов и близких объектов в качестве темплатов (матриц, направляющих процесс самоорганизации в нужном направлении) для выращивания нанопроволок и ансамблей неорганических частиц;

- развивать производство объемных наноструктурированных материалов.

Развитие приборной базы и инфраструктуры:

- поддерживать и обеспечивать развитие материальной базы нанотехнологических исследований оборонного назначения.

Социальные аспекты:

- обеспечить условия для здорового и безопасного несения службы личным составом, который имеет дело с нанотехнологиями и нанопроductцией;

- осуществлять контроль за потенциально опасными веществами (объектами и продуктами нанотехнологий), которые могут попасть в воду, воздух и окружающую среду;

- поддерживать необходимый уровень инвестиций в мультидисциплинарное образование и подготовку высококвалифицированной рабочей силы для обеспечения текущих и будущих потребностей оборонной отрасли;

- оценивать, избегать и устранять любые неблагоприятные влияния военных нанотехнологий на здоровье людей и окружающую среду.

В соответствии с принятой структурой основные направления оборонных разработок вкратце сводятся к следующим достижениям.

Фундаментальные наномасштабные явления и процессы:

- обнаружены новые моды локальной неустойчивости горения топлива при добавке наночастиц алюминия;

- продемонстрирована индуцированная током спиновая поляризация при комнатной температуре;

- разработаны новые самособирающиеся монослои и показана их эффективность для пассивации высокореактивных частиц, предназначенных для использования в наноэнергетике;

- из двух квантовых точек на основе арсенида индия InAs (со свойствами изолированных псевдоатомов) была собрана квазимолекула с удобными для создания наноэлектроники и наносенсорики основными и возбужденными состояниями.

Наноматериалы:

- созданы уникальные оптоволоконные наноструктуры для детектирования световых и тепловых потоков;

- с помощью «пришивания» биомолекул осуществлена функционализация поверхностей нановолокон для сенсоров и других применений;

- синтезированы кристаллические квантовые точки, пригодные для регистрации инфракрасного излучения, не нуждающиеся в охлаждении ниже комнатной температуры;

- синтезированы наноманитные материалы и продемонстрирована возможность их использования для высокочувствительного детектирования и анализа ДНК, контроля внутриклеточных процессов и путей прохождения биохимических сигналов;

- созданы наноструктурированные материалы с рекордными электрооптическими коэффициентами;

- разработаны многофункциональные объемные материалы с магнитными нановключениями и нанопроволоками.

Наномасштабные приборы и системы:

- разработаны новые детекторы с туннельными барьерами между квантовыми точками, с высокой селективностью и повышенным отношением сигнала к шуму;

- созданы специальные фотовольтаические краски для струйных принтеров, с помощью которых можно создавать

двухцветные фотовольтаические ячейки на любой плоской поверхности;

- разработаны нанопористые чипы для стабилизации и фильтрации реагентов в белковых ионных каналах для обнаружения и очистки воды от токсинов;

- созданы рекордно миниатюрные светодиоды на органических материалах диаметром 60 нм и высотой 100 нм;

- произведен первый интерферометрический чип с конденсацией движущихся атомов;

- в наномасштабных полупроводниковых объектах продемонстрирована эффективная спиновая инжекция;

- достигнута рекордная величина добротности электромагнитного резонатора, изготовленного с использованием нанокристаллических алмазов.

Наноинструментарий, нанометрология и стандартизация:

- с помощью лазерного пучка мощностью менее 1 мВт достигнут оптический захват и манипулирование десятинанометровыми частицами (оптический пинцет);

- в алкалоидных ячейках достигнуто управляемое излучение и детектирование единичных фотонов;

- получены первые изображения УНТ в ближкопольном рамановском микроскопе;

- создана новая метрологическая система (ZT-измеритель) для измерения термоэлектрических характеристик материалов, основанная на импедансной спектроскопии.

Производство нанопродуктов:

- продемонстрированы возможности нового метода синтеза наночастиц, использующего создание сверхкритического состояния в жидкости при высоких давлениях (*Rapid Expansion of Supercritical Solution, RESS*);

- разработан уникальный непрерывный процесс производства функциональных наноматериалов с узким распределением размеров структурных единиц;

- получена пилотная партия упаковочного материала и пакетов для длительного сохранения пищевых продуктов в состоянии, готовом к употреблению (на основе полиэтилена низкой плотности, модифицированного силикатными монтмориллонитовыми минералами);

- получены первые образцы трехмерных нитей, сплетенных из УНТ;

- разработан метод нанолитографии погружением для создания нанопроволок на поверхности субстрата в вакууме или на воздухе.

Развитие приборной базы и инфраструктуры:

- разработана безмасочная нанолитография для военного и гражданского применения;
- организована и оснащена уникальным оборудованием лаборатория наноэлектроники для армейских нужд, в задачи которой входит разработка наносенсоров, электронного нанотекстиля и миниатюрных коммуникаторов для индивидуального использования в боевых условиях, повышающих выживаемость личного состава;
- создан уникальный зондовый микроскоп для трехмерной топографии наноструктурных материалов.

Социальные аспекты:

- создана рабочая группа для оценки безопасности производства и применения наноматериалов, разрабатываемых исследовательскими ведомствами.

Наиболее развитой областью применения нанотехнологий можно считать компьютеры и электронику. В микроэлектронике переход к нанотехнологиям произошел несколько лет назад эволюционным путем. Прежде всего он обещает дальнейшую миниатюризацию отдельных компонентов интегральных электронных схем, повышение быстродействия, объема памяти, функциональности. Ожидается, что физический объем процессоров уменьшится до нескольких кубических миллиметров, что позволит широко использовать их для самых разнообразных целей и легко монтировать внутри самых разнообразных предметов оборудования (от средств транспорта и винтовок до одежды, амуниции и отдельных боеприпасов). При необходимости микропроцессоры могут быть интегрированы с коммуникационными устройствами, дисплеями, устройствами ввода информации (клавиатурой и микрофонами), микродатчиками и приводами. Дальнейшая миниатюризация приведет к таким принципиально новым возможностям применения, как создание объединенных систем микродатчиков, систем наведения для небольших поражающих устройств (снарядов и пуль), микророботов и т.п.

Одним из важнейших результатов развития нанотехнологий обещает стать появление большого количества самых разнообразных материалов с новыми свойствами. В последние годы возник уникальный класс материалов с повышенными характеристиками, а именно – нанокомпозитов или композитов с нанопримесями. Например, оказалось, что, чередуя в гибридных материалах тонкие слои жестких и пластичных со-

ставляющих, можно получить легкие и прочные щиты для личной безопасности. Так называемые многофункциональные полимерные материалы могут быть использованы при изготовлении ракетных двигателей, а также при производстве многих предметов армейского обмундирования, резервуаров, шин и т.п.

Нанотехнологии предлагается применять при создании источников энергии малой мощности для различных микросистемных устройств. Среди принципиально нового оборудования следует особо упомянуть возможность создания «собственных» электрогенераторов (их можно назвать *телесными* или *соматическими*), способных вырабатывать электрический ток за счет энергии движения человека, незначительных по величине градиентов температуры в его теле или даже биохимических реакций человеческого организма. В одном из проектов предлагается просто имплантировать миниатюрные биотопливные батареи в организм солдата. Вводя внутрь кровеносных сосудов человека микроустройства (точнее следует говорить о «монтаже» на стенках сосудов), в которых может происходить окисление глюкозы и восстановление кислорода, уже сейчас удастся вырабатывать в лабораторных условиях более 1 мкВт энергии в течение недели. Такие топливные системы и элементы могут применяться для питания микродатчиков, микроприводов и телеметрических систем слежения, введенных в организмы растений, животных и человека.

Полученные на основе нанотехнологий новые материалы, безусловно, найдут множество применений практически во всех задачах, связанных с реактивными установками и двигателями любых типов, хотя бы потому, что такие материалы (или покрытые ими поверхности) смогут выдерживать гораздо большие температуры и, следовательно, обеспечить повышенную термодинамическую эффективность. Кроме того, использование новых материалов на основе нанотехнологий должно неизбежно приводить к повышению КПД за счет различных вторичных эффектов (уменьшения массы подвижных деталей, снижения трения и т.п.). Перечисленные преимущества в сочетании с микросистемными технологиями позволят сконструировать новые типы сверхминиатюрных двигателей для микротранспортных устройств (воздушных, наземных, водных) и микроботов.

Нанотехнологии представляют исследователям и инженерам массу принципиально новых возможностей для создания

новых материалов по образцу разнообразных биологических структур и объектов. Например, в Институте военных нанотехнологий США изучают возможности использования полипиррола (полимера, способного сокращаться или расширяться в зависимости от величины прилагаемого к нему электрического поля) в качестве материала для создания мышечной экосистемы роботов и т.п.

Производство более легких и прочных материалов на основе нанотехнологий неизбежно должно способствовать прогрессу в создании боевых транспортных средств обычного типа в самых различных средах (наземных, воздушных, подводных). Наибольшего роста следует ожидать в авиации и космической технике, где снижение массы устройства имеет принципиальное значение. В перспективе очень интересные возможности для развития авиационной техники обещают наноматериалы с эффектом памяти формы, которые позволят уменьшить массу многих летательных аппаратов. Более существенную роль использование нанотехнологий должно иметь в производстве и эксплуатации беспилотных летательных аппаратов; для них нанотехнологии будут означать не только снижение массы, но и значительное повышение степени автономности за счет внедрения миниатюрных нанокomпьютеров и наноавионики. Малые беспилотные транспортные и боевые средства могут рассматриваться в качестве шага на пути создания боевых транспортных роботов микроскопических размеров.

Нанотехнологии представляют разработчикам множество новых методов изменения цвета (или визуально воспринимаемой окраски) предметов и разнообразных поверхностей. В некоторых вариантах маскировки отдельные участки поверхности могут изменять свою структуру подобно тому, как это происходит при движении крыльев бабочек и других насекомых (в этом случае восприятие окраски зависит от направления наблюдения). Такой «активный» камуфляж может применяться в боевом обмундировании личного состава, а также при маскировке боевых и транспортных машин. В альтернативе могут пригодиться светопоглощающие материалы, подобные используемым в известной технологии «стелс», когда маскируемые поверхности покрывают слоем вещества, поглощающего излучение радара. Уже сейчас методами нанотехнологий можно создать нити и ткани такого типа для военной формы. Помимо простого поглощения видимого света эти ма-

скировочные покрытия могут одновременно создавать в других диапазонах спектра (например, в инфракрасном) некоторые «отражающие паттерны». Такие узоры или образы можно будет видеть, используя специальные очки, и в боевой обстановке они должны служить своеобразными штрих-кодами, позволяющими отличать противника, т.е. идентифицировать участников «сражения» по принципу «свой/чужой».

Нанотехнологии позволяют производить практически неограниченное количество сверхминиатюрных датчиков (сенсоров) и других принимающих или следящих элементов, результатом чего может стать создание обширной и связанной системы миниатюрных средств непрерывного мониторинга. В принципе, такие нанодатчики могут обладать исключительной чувствительностью, позволяющей им, например, регистрировать и взвешивать отдельные молекулы и микроорганизмы. Нанотехнологии представляют множество возможностей для создания биодатчиков для самых разнообразных целей. В ближайшем будущем можно будет использовать на поле боя огромное число сверхмалых распределенных датчиков в виде облака пылинок, размер которых не превышает 0,1 мкм. При массовом производстве такие датчики чрезвычайно дешевы.

Характерные преимущества и особенности нанотехнологий наиболее ярко проявляются при создании малых и сверхмалых автоматических устройств и роботов. Такие роботы могут применяться практически во всех средах, от подводных глубин до космического пространства. Уже сейчас можно создавать микророботы размером в несколько миллиметров, а нанотехнологии должны позволить уменьшить габариты таких автоматических устройств до 0,1 мкм (а затем и до 0,01 мкм). В пределе речь идет о концепции так называемой «армии без солдат», в которой большую часть боевых задач будут выполнять интеллектуальные роботы.

Необходимость организации каких-то методов обороны от наносистем военного назначения диктуется предполагаемым и весьма вероятным широким внедрением таких систем в близком будущем, в особенности мини-, микро- и нанороботов, а также новых средств химического и биологического поражения. В дальнейшем, по мере развития и внедрения еще более изощренных методов, необходимость в разработке и организации новых средств защиты от новых средств нападения станет еще более актуальной, поскольку на вооружении сто-

рон может появиться множество устройств, работающих на основе только что открытых физико-химических эффектов. Методы защиты, очевидно, будут также основаны на новейших наноразработках, соответствующих все более возрастающей сложности используемых систем и материалов. Тенденции развития оборонительных средств могут быть сгруппированы по следующим направлениям.

Общие стратегические проблемы развития оборонительных средств:

- повышение скорости обработки информации и связанная с этим автоматизация процессов принятия решений и т.п.;
- исключение «человеческого фактора», все более широкое применение искусственных систем управления;
- значительное увеличение общего числа используемых систем;
- распределение выполняемых функций по большему числу используемых малых систем;
- повышение «скрытности» систем за счет уменьшения их размеров и развития средств маскировки.

Развитие общих и «пассивных» методов обороны:

- организация общего контроля над состоянием окружающей среды;
- использование пористых материалов для защиты от воздействия посторонних агентов;
- возможно более полная изоляция объектов, включая подсистемы;
- создание поверхностей с уникальными антиадгезионными и прочностными характеристиками (например, многослойных покрытий, обладающих высокой прочностью, термостойкостью и сопротивлением к ударному воздействию; покрытий, защищающих от проникновения внутрь).

Развитие методов «активной» обороны:

- создание сверхмалых ракет и снарядов для борьбы против мини- и микроустройств противника;
- развитие и создание поверхностей с «активной» защитой, способных противодействовать проникающим средствам противника, включая уничтожение таких устройств;
- разработка «сторожевых» мини-, микро- и нанороботов для самых разных сред оперирования, включая космос, окружающую среду или даже клетки организма.

Разноплановые оборонительные методы:

- разработка контратакующих средств и методов;

- организация упреждающих ударов и мероприятий;
- организация превентивных ударов и мероприятий.

Эффективность использования гипотетических средств нападения и защиты с применением нанотехнологий в настоящее время практически невозможно оценить, поэтому пока неясно, каким будет их соотношение в рамках реальной оборонной стратегии армий будущего. В целом можно лишь отметить, что в военных конфликтах все более важную роль будут играть упреждающие и превентивные действия.

Разработки военных нанотехнологий и нановооружений, ведущиеся рядом стран уже более десятка лет, обязывают их соседей организовывать и финансировать аналогичные разработки и создание контрсредств. Последние должны быть адекватны нарастающей угрозе нанесения превентивных ударов нанооружием, противодействовать которому с помощью традиционных вооружений будет невозможно.

9.4. Применение наноматериалов

На основании опроса 35 известных экспертов в области наноматериаловедения и анализа 3190 публикаций отобраны и рассмотрены семь групп наноматериалов, наиболее перспективных с точки зрения скорости внедрения и ожидаемого технико-экономического эффекта:

- наноуглеродные материалы;
- нанокompозиты;
- наноструктурированные металлы и сплавы;
- биологические наноматериалы;
- наноструктурированные полимерные материалы;
- наноструктурированные аморфные тела;
- нанокерамика.

Границы между этими группами весьма размыты и условны. Например, нанокompозитами являются многие углеродсодержащие материалы, а ряд биологических материалов можно отнести к наноструктурным полимерам и наоборот. Ниже приводится краткое изложение результатов проведенного анализа.

Углерод способен образовывать множество структур с различным атомным порядком, что радикально меняет его свой-

ства. Классический пример – различия между графитом и алмазом, которые отличаются только типом кристаллических решеток. Кроме них в больших количествах используется сажа (в производстве резин, шин, красителей, антистатического текстиля и др.). После открытия в 1985 г. фуллеренов было обнаружено множество других пространственных углеродных наноструктур – многослойных лукович, конусов, одностенных и многостенных трубок, волокон и т.п. Это дает возможность создавать широкий ряд углеродсодержащих материалов различного назначения.

Армированные УНТ полимерные *нанокомпозиты* претендуют на роль многофункциональных материалов. В первую очередь рассматриваются задачи создания легких, высокопрочных, износостойких конструкционных материалов для аэрокосмической и военной техники (см. соответствующие главы данной книги). Также они представляют большой интерес для многих применений в виде пены, в частности в биосовместимых материалах для имплантантов и протезов.

Электропроводность НТ обеспечивает проводимость всему композиционному материалу (при превышении перколяционного предела), что позволяет контролировать его состояние (приложенные механические напряжения, накопление микрповреждений, зарождение и рост трещин). Кроме того, НТ могут использоваться в холодных катодах, светодиодах и других оптоэлектронных приборах. Отметим, что помимо НТ перспективу упрочняющих добавок имеют относительно дешевые алмазные наночастицы.

Отдельные НТ уже применяются в качестве холодных полевых эмиттеров электронов в суперплоских дисплеях, атомарно острых зондов в сканирующей зондовой микроскопии, основы биосенсоров и др.

Нанопористый и вспененный углерод благодаря невысокой стоимости может использоваться в литиевых батареях в качестве анода, в адсорбентах, катализаторах, топливных ячейках и других устройствах.

Тонкие углеродные пленки с высокой твердостью и износостойкостью (так называемый алмазоподобный углерод) уже широко применяются в системах записи и хранения информации для защиты поверхности жестких дисков от повреждений, для уменьшения трения и др. Покрытия из материалов, подобных карбидам кремния, титана и бора, также широко используют для упрочнения поверхности. Совсем недавно по-

явились сообщения о создании монокристаллических графеновых слоев на атомарно гладких подложках, которые имеют большие перспективы в нанoeлектронике.

В то же время первоначальный энтузиазм (как и число публикаций и проектов) в отношении фуллеренов, рассматривавшихся как контейнеры для лекарств, шарики для наноподшипников и т.п. постепенно угасает. Возможно, в нанoeлектронике они еще не исчерпали свой потенциал, но широкого применения их пока нет.

Применение нанокмползитов может быть реализовано в двух вариантах: наночастицы распределены в обычной (не наноструктурированной) и в наноструктурированной матрицах.

К первым относят композиты с полимерной и крупнокристаллической матрицей. Наполнителем могут быть наночастицы металлов, оксидов, карбидов, керамики, глины, полимеров, а также нанотрубки и НТ.

Вторая группа представлена многофазными нанокристаллическими сплавами, керамикой, полимерметаллическими смесями, текстильными изделиями, дендримерами (полимерами с ветвящейся структурой) и др. При их производстве используют традиционные технологии переработки полимеров, химическое осаждение, золь-гель-технологии и др.

Области применения нанокмползитов очень широки – от энергетики, автомобильной и аэрокосмической индустрии до лекарств и средств ухода за больными.

Проблемы, связанные с данным типом наноматериалов, остаются нерешенными и по сей день: введение НТ в матрицу в равномерно распределенном состоянии с заданной ориентацией; безопасность производства, эксплуатации и утилизации по истечении жизненного цикла нанокмползитов; высокая стоимость таких материалов.

Среди *наноструктурированных металлов и сплавов* широкое применение нашли серебро и алюминий в форме наночастиц. Серебро обладает антибактериальными свойствами и вводится в текстиль, покрытия бытовой и медицинской техники. Алюминиевые наночастицы добавляют в различные виды топлива для улучшения его характеристик. Нанопорошки и осажденные на поверхность субстрата наночастицы никеля, железа и кобальта используются в промышленном синтезе НТ как эффективные катализаторы.

Применение наноструктурированных ферромагнитных сплавов в магнитопроводах приводит к снижению потерь

энергии в них (трансформаторы, магнитные головки, сердечники катушек индуктивности). Уже созданы и используются в промышленных масштабах нанокристаллические магнитомягкие сплавы (сочетающие высокие магнитные и механические свойства) с рекордными магнитными характеристиками по сравнению с традиционными.

Нанокристаллические сплавы на основе алюминия, магния и титана отличаются очень высокими механическими характеристиками и нашли применение в аэрокосмической технике, энергетике и протезировании.

Наноструктурированные покрытия обладают улучшенными трибологическими свойствами: высокой сопротивляемостью износу, пониженным коэффициентом трения, а также лучшей антикоррозионной стойкостью, чем обычные металлы и сплавы. Технологии химического и физического осаждения таких покрытий хорошо известны и уже доведены до промышленных масштабов, а сами покрытия используются для упрочнения инструмента, повышения износостойкости ответственных деталей, защиты их от агрессивных внешних воздействий и т.п.

Полагают, что наноструктурированный магний и сплавы на его основе имеют большую перспективу использования в накопителях водорода (для водородной энергетики) благодаря их поглощающей способности.

По мнению экспертов, нанометаллические материалы (в форме отдельных наночастиц, нанопорошков, тонкопленочных структур и объемных объектов) обладают до конца не раскрытым потенциалом применения практически во всех областях техники: аэрокосмической, автомобильной, электронной, медицинской, химической, энергетической, микро- и наносистемной, телекоммуникационной, робототехнической и др.

Все *биологические объекты* состоят из наноразмерных структурных компонентов: ДНК, белки, углеводороды, пептиды, ядерные и клеточные мембраны и др. Их можно называть биоматериалами, если они извлечены из организмов и используются во вновь создаваемых искусственных объектах.

Другую группу материалов, не являющихся биологическими по происхождению, но обладающих свойствами биосовместимости, часто также относят к биоматериалам. Иногда к ним присовокупляют и синтетические (главным образом, полимерные) материалы, которые могут быстро разлагаться

под действием микроорганизмов, но правильнее их называть биодegradирующими.

Основные тенденции в практических приложениях биона-
материалов можно выявить, анализируя интенсивность па-
тентования в тех или иных направлениях. Большинство патен-
тов группируется вокруг следующих тем:

- самособирающиеся системы с использованием пептидов, ДНК, белков;

- актуаторы;
- движители;
- сенсоры;
- средства адресной доставки лекарств;
- методы селективной фильтрации;
- запоминающие устройства.

Почти половина патентов касается методов иммобилиза-
ции (придания неподвижности поврежденным тканям или
их защита от механических повреждений). Для решения этих
задач используют три типа стратегии:

- неподготовленная (естественная) поверхность + самосо-
бирающиеся ансамбли биомолекул на ней;
- подготовленная (организованная) поверхность + биомо-
лекулы;
- самособирающиеся скопления биомолекул + неоргани-
ческие материалы.

В качестве биомолекул могут выступать пептиды, белки, ДНК, липиды и их комбинации. Субстратом служит двумер-
ная поверхность, трехмерные частицы или шарики микро-
или наноразмеров из стекла, кварца, полимеров, металлов. Та-
кие системы используют в биосенсорах, биочипах, нанокон-
позиатах, для модификации поверхности, придания ей новых
функциональных свойств. Пока биоматериалы нашли широ-
кое применение в сенсорике и диагностике, но у них есть
большой потенциал для использования и в других направле-
ниях, требующих функционализации поверхности.

К классу *наноструктурированных полимерных материалов*
относится огромное количество разнообразных материалов,
включая ДНК, белки, синтетические поли- и сополимеры; на-
нокомпозиты с полимерными включениями сфероидной, во-
локнистой, трубчатой, ламелярной формы или имеющие поли-
мерную основу и неорганические наполнители. Их объединяет
наличие в составе высокомолекулярных соединений с повторя-
ющимися атомными структурами (звеньями). (Если такие мо-

лекулы состоят из одинаковых звеньев – мономеров, они называются *полимерами*, если из нескольких видов звеньев – *сополимерами*.) В отличие от простых молекул полимеры не имеют фиксированной молекулярной массы и представляют собой совокупность молекул разной длины, конфигурации, степени разветвленности основной цепи. В конденсированном состоянии они переплетаются, перепутываются друг с другом, создают области локального упорядочения с разной иерархией (иногда очень многоуровневой). Все это предопределяет сложности их исследования, с одной стороны, и многообразие свойств и перспектив применения – с другой.

Сложная иерархическая структура наноконпозиционных полимерных материалов и возможность вводить в них разнообразные частицы (металлы, керамику, другие полимеры, биоактивные средства и др.) предопределяют большой потенциал их применения. Они могут использоваться и как строительные, и как конструкционные, и как функциональные материалы.

Относительно высокая стоимость пока препятствует их широкому применению в строительстве, но в качестве конструкционных элементов они уже планируются к использованию в перспективной аэрокосмической технике. Гораздо разнообразнее выглядит перечень возможных областей применения полимерных наноконпозитов в качестве функциональных материалов. Их уникальные свойства позволяют рассчитывать на появление электропроводящих пластиков в электронике и электротехнике, с ферромагнитными включениями – в системах записи и хранения информации, с квантовыми точками – в фотонике, с частицами нанокатализаторов – в химических технологиях.

В настоящее время на наиболее крупных из всех запущенных производств налажен выпуск полимерных наноконпозитов с наполнителем из наночастиц каолина. Добавление (5 мас. %) такой модифицированной глины к полимерной массе увеличивает жесткость получаемого пластика в 2 раза, добавление 10 % существенно понижает горючесть, а газо- и паропроницаемость – в 100 раз.

Технология других полимерных наноконпозитов остается пока не решенной до конца проблемой. Трудности вызывают обеспечение хорошей адгезии компонентов, их однородного распределения по объему, ориентированного расположения неравноосных наночастиц (нановолокон, НТ) вдоль заданного направления, достижение стабильности, низкой стоимости и другие задачи.

В той или иной мере *аморфное состояние вещества* (ближний порядок в расположении атомов или молекул) сохраняется в стеклоподобных материалах всегда. Иногда области с почти правильным «кристаллическим» упорядочением с нанометровыми размерами создают в них специально, например путем контролируемой термообработки. Поэтому практически все аморфные материалы так или иначе можно считать наноструктурными.

Созданы и получили практическое применение несколько классов подобных материалов: металлические стекла, электрохромные стекла (управляемые прикладываемым электрическим полем); нанорезисты для литографических технологий в производстве нанoeлектроники и наномеханики; нанопористые и наноканальные стекла различного назначения, аморфные материалы для фотоники.

Высокие механические и магнитные характеристики металлических аморфных материалов уже позволили использовать их в промышленных масштабах в конструктивных элементах и магнитопроводах. Электрохромные стекла имеют большой потенциал применения в оптике, современной архитектуре и строительстве. Нанопористые и наноканальные аморфные структуры широко используются в качестве носителей катализаторов, молекулярных сит, фильтров, адсорбентов и в других областях химической технологии, а аморфные материалы на основе диоксида кремния – в оптических линиях связи, лазерной оптике и других практических приложениях фотоники.

Керамикой в общем случае называют материалы, получаемые методом спекания порошкообразного или пластичного сырья при высокой температуре (обычно более 1000...1300 °C). Это один из наиболее древних классов материалов. Человек научился получать его еще в палеолите. Строительная, огнеупорная и сантехническая керамика (кирпич, черепица, огнеупорные изделия, бытовая посуда и оборудование) производятся в огромных количествах. Сверхтвердые порошковые сплавы на основе карбидов и нитридов металлов также получили широкое распространение при производстве инструмента для металлообработки и бурения твердых пород.

В производстве высокотехнологичной нанокерамики большое значение имеют технологии получения порошков и их последующего спекания. Широкое применение находит нано-

керамика на основе оксидов кремния, алюминия, циркония, титана, цинка, карбидов и нитридов металлов, а также их смесей и более сложных композиций.

Термостойкость, прочность, химическая инертность, наличие большого количества границ зерен и большой доли атомов, находящихся в них, определяют уникальные свойства нанокерамических материалов и перспективы их использования в аэрокосмической технике, химии, энергетике, приборостроении, электронике, медицине и других областях.

Широкомасштабное применение наноструктурированных материалов пока ограничивается их более высокой стоимостью, чем традиционных. Однако в ряде приложений (военных, аэрокосмических, спортивной технике и амуниции, трансплантологии) это не имеет решающего значения в силу важности и уникальности решаемых задач. Таким образом, в первую очередь они имеют перспективу именно в данных областях.

Вместе с тем расход наноматериалов с пониженной размерностью (0D, 1D и 2D), необходимый для достижения многих полезных эффектов, бывает очень маленьким. В этих случаях затраты на сам материал могут быть ничтожными по сравнению со стоимостью изделия, и пока большее применение наноматериалы находят в качестве модификаторов объемных или поверхностных свойств, функциональных покрытий и т.п.

Совершенно ясно, что по мере освоения нанотехнологий массовым производством, стоимость наноматериалов будет понижаться, и они станут конкурировать с традиционными, вытесняя постепенно последние с рынка. Кроме того, повышение потребительских свойств и качества нанопродуктов, придание им новых функций, не существовавших ранее, делает их уникальными и еще более привлекательными для покупателя и пользователя.

9.5. Нанопродукты

Несмотря на всеобщий и системный характер нанопарадигмы, значительная часть населения Земли не будет иметь прямого отношения ни к разработке, ни к производству, ни к использованию наноматериалов, наноэлектроники, наноматериалов.

шин, и возможно, даже наномедицины (только если очень повезет!) еще много лет или вообще никогда. Но строительство и обустройство жилья, сельское хозяйство, производство пищевых продуктов и потребительских товаров так или иначе касается каждого на протяжении всей жизни. Хотя вышеперечисленные отрасли и не являются лидерами в освоении нанотехнологий (в отличие от обсуждавшихся в предыдущих главах), у них есть значительные перспективы в использовании нанотехнологических разработок. Пока такие возможности сдерживаются большими масштабами этих секторов экономики (особенно с точки зрения массы вещества, которым они оперируют), поэтому экономически оправданным для них будет применение только дешевых технологий и ингредиентов. Нанопродукты пока не являются таковыми, но по мере их совершенствования и организации крупнотоннажных производств себестоимость нанопродуктов будет существенно уменьшаться, а привлекательность и целесообразность использования в дешевых товарах массового спроса – нарастать.

9.5.1. Возможности для машиностроения

Машиностроение является в основном потребителем объемных наноструктурированных материалов (сталей, титана и его сплавов, алюминиевых сплавов, керамики, пластмасс и композиционных материалов), материалов с памятью, порошковых материалов и комплектующих наноизделий (гидро- и электрооборудование, нанопродукция приборостроения и др.). Существенный эффект ожидается от внедрения технологических процессов нанесения износостойких покрытий на режущие инструменты, штампы и прессформы, а также износо-, коррозионно-, жаростойких и водоотталкивающих покрытий деталей машин. Важное значение имеет наноструктурированная продукция триботехнического направления и оборудование для обработки деталей с нанометровой точностью и для нанесения нанопокровов. При этом улучшение соответствующих качественных показателей (прочности, твердости, пластичности, износо-, жаро-, коррозионной стойкости и т.д.) может быть достигнуто как посредством введения наноразмерных добавок (нанопорошков, нанотрубок, фуллеренов и др.) при осуществлении того или иного технологического процесса (литья, прессования, нанесения покрытий и др.), так и за счет соответствующих технологических режимов изго-

товления заготовок и изделий (равноугольного прессования, термомеханической обработки и др.). Сами по себе наноматериалы в чистом виде, например УНТ, не нужны: серьезные положительные изменения в экономику, в том числе и в машиностроение, внесут макроматериалы из НТ или содержащие НТ.

Ученые считают, что в ближайшее время будет происходить формирование рынка потребителей наноматериалов и псевдонаноматериалов (рыночных высокотехнологичных товаров, заявленных как нанотехнологические, но таковыми не являющихся). Появится большое число потребительских товаров, в которых тем или иным образом используются нанотехнологии, конструкционные композитные материалы на базе высокопрочных волокон (УНТ) для промышленного применения, например в авиастроении, автомобильной и военной технике; увеличится применение нанопорошков и нанопокровов, в том числе в машиностроении, использование нанотехнологий для производства абразивных материалов, буровых металлообрабатывающих инструментов. В табл. 9.2 представлена классификация нанотехнологий для машиностроения.

Таблица 9.2. Классификация нанотехнологий для машиностроения

Вид технологии	Физический процесс
Компактирование порошков	Газофазное осаждение и компактирование, прессование и спекание, ударное нагружение (взрыв), самораспространяющийся высокотемпературный синтез, интенсивная пластическая деформация (ИПД)
ИПД сдвига в условиях высоких гидростатических давлений	Равноканальное угловое прессование, ИПДК, свободная ковка, ротационная вытяжка, гидроштамповка, винтовая гидроэкструзия, стабилизирующая термобработка (СТО)
СТО на этапе эксплуатации	Синтез когерентных нанопаз в зоны структурных концентраторов напряжения
Термоциклическая обработка	ТЦСУ, γ - α - γ -термоперекристаллизация при медленном нагреве
Тонкие пленки и модифицированные поверхности	Химическое (CVD) и физическое (PVD) осаждения из газовой фазы. Плазменная и ионно-пучковая эпитаксии
Нанофазное упрочнение полимерных композиционных материалов	Диспергирование нанонаполнителя в полимере

В последнее время и в России наметились определенные успехи в практической реализации научных исследований: производство поворотных резцов с наноструктурными жерновами для фрезерования асфальтобетонных покрытий дорог, пластов в соле- и угледобыче; пластин режущего инструмента; наноструктурированных гидроштампованных нержавеющей фитингов (крестовин, угольников, переходников). Сортмент – сталь 12Х18НЮТ, диаметр – 6...50 мм, толщина стенки – 0,8...2,0 мм.

Созданы промышленные образцы новой импортозамещающей продукции и инновационных проектов в области объемного наноструктурирования традиционных металлов, обеспечивающих повышение долговечности. Это стальные и керамические изделия конструкционного, инструментального и триботехнического назначения, нержавеющей оболочки для малых космических аппаратов и ветроэнергетики, фитинги нового поколения; изделия для авиакосмического, энергетического и транспортного машиностроения, строительных, добывающих и перерабатывающих отраслей. Без изменения химического состава стандартных быстрорежущих сталей и твердых сплавов и за счет термоциклического наноструктурирования и ионного синтеза SiC и SiO₂ из плазмы кремния создан уникальный металло- и деревообрабатывающий строительный и буровой комбинированный инструмент, не имеющий аналогов по стойкости и на 15...20 % дешевле лучших мировых образцов.

Заметный прогресс достигнут в области производства ультрадисперсных нанопорошков. Расширяются и области их применения. Так, выпускаемые концерном «Наноиндустрия» наноразмерные порошки на основе серпентинитов нашли массовое применение в узлах трения практически всех видов оборудования. Речь идет о технологии восстановления изношенных узлов и механизмов промышленного оборудования до первоначальных параметров с помощью специальных ремонтно-восстановительных составов (РВС). Стоимость ремонта по РВС-технологии в 2–3 раза ниже, чем при использовании обычных технологий, что позволяет заменить плановые ремонты планово-предупредительной обработкой с увеличением межремонтного срока в 1,5–2 раза. Экономия электроэнергии и топлива после РВС составляет 10...15 %.

Значительный эффект обеспечивается не только при получении наноструктур объемных материалов на металлической

или керамической основе, но и в результате образования в поверхностных слоях изделия нанофазных комплексов, например путем имплантирования ионов Cr, Ti, C в поверхности контактирующих деталей. Наноструктуризация поверхностей деталей подшипников повышает их долговечность в 2–3 раза (с 150...200 до 500...600 млн циклов), долговечность инструмента возрастает в 5–6 раз.

Порошки медных сплавов в течение длительного времени используются для производства противоизносных препаратов марки РиМЕТ. Реметаллизанты серии РиМЕТ – это препараты, включающие наночастицы, особо активные в зонах трения и покрытые специальной оболочкой. Частицы свободно циркулируют в масле, не взаимодействуя с ним, а используя его как средство доставки в зоны трения. Здесь под действием высокой температуры и давления частицы активируются и начинают создавать на поверхности пар трения новый слой. Данный слой образуется при взаимодействии частиц препарата и продуктов износа металлической поверхности и принимает на себя всю нагрузку с поверхности пар трения. При этом наблюдаются следующие процессы: нормализация структуры кристаллической решетки, снятие поверхностной усталости, заполнение задиры.

Базовые установки и технологии нанесения тонкопленочных (от 10 нм до 50 мкм) наноструктурированных покрытий с использованием высокоскоростного ионно-плазменного и вакуумно-дугового напыления, обеспечивают:

- нанесение многокомпонентных, сложных по составу и структуре материалов, включая наноструктурированные и многослойные покрытия;
- создание новых материалов в виде покрытий и порошков, включая нанокластерные;
- снижение стоимости 1 м² покрытия, нанесенного в вакууме, до стоимости аналогичного покрытия, нанесенного гальваническим путем. Из данных наноматериалов может быть изготовлена различная уникальная продукция: изделия авиационно-космической техники 5-го поколения, жидкие и твердые смазки для пар трения, суперэффективные химические аккумуляторы для синтеза новых веществ и др.

Возможности применения наноматериалов и нанопокровов для машиностроения. Повышение свойств наноструктурированного металла при использовании взамен аналога позволяет:

- снизить расход металла за счет облегчения массы изделий в связи с уникальными физико-механическими свойствами материалов;

- снизить затраты в процессе эксплуатации более легких изделий;

- повысить надежность и срок службы изделий;

- снизить затраты на обработку, например в результате улучшения штампуемости;

- повысить стойкость инструмента.

Применение объемных наноматериалов на металлической основе делает возможным инновационное перевооружение промышленности: авиакосмического, энергетического и транспортного машиностроения, станкоинструментальной, горнодобывающей, медицинской промышленности и ТЭК. Ресурс изделий различного назначения, изготовленных по новой технологии, может увеличиться на 200...500 %.

Показаны возможности получения наноструктурированных материалов с дисперсионно-упрочненной структурой на основе порошков алюминия и (или) его сплавов (например, «Al–Mg» и др.) При их изготовлении использован метод «реакционного механического легирования» в атриторах с добавлением в различных вариантах в них углерода в виде графита, количества которого должно быть достаточно не только для образования механосинтезированных упрочняющих частиц (дисперсоидов) карбидов алюминия нанодисперсного уровня, но и для нахождения остаточного углерода в конечном (горячэкструдированном) материале в виде равномерно распределенных в нем частиц графита, играющего роль сухой смазки. Разработанные материалы обладают следующими свойствами.

Эксплуатационные свойства, обеспечивающие (при применении в текстильной промышленности):

- возможность увеличения скоростей вращения основных деталей и узлов текстильного оборудования и соответственно его производительности не менее чем в 2,5 раза;

- уменьшение износа трущихся поверхностей деталей на 10...15 %, что обеспечено при коэффициенте трения материала при работе в паре со сталью ШХ15, равном 0,15...0,25;

- снижение шума текстильных машин до уровня не более чем 80 дБ;

- снижение расходов на материалы для изготовления деталей на 15...20 %.

Физико-механические свойства, обеспечивающие:

- абсолютную плотность, в 2,5 раза меньшую, чем абсолютная плотность сталей и чугунов;
- твердость по Виккерсу в пределах от 1000 до 1400 HV;
- предел прочности при растяжении – 300...400 МПа;
- предел прочности при изгибе – 400...600 МПа.

Технологические свойства, обеспечивающие:

- хорошую технологичность при механической обработке и деформировании материалов;
- возможность практического серийного изготовления материалов и прежде всего на уже имеющихся производствах по выпуску материалов аналогичного класса, например медных наноструктурных материалов ДИСКОМ.

Для известных автомобилестроительных фирм разработаны или разрабатываются приведенные ниже полимерные нанокомпозиты. Они предназначены для ненагруженных элементов и деталей кузова и подкапотного пространства автомобиля и двигателя, внешней облицовки (молдингов, бамперов, обвесов, спойлеров и др.), внутренних элементов (панелей приборов, перегородок, усиливающих элементов кресел, ковриков, шумо-, пыле-, грязезащитных элементов и др.), трубок и быстроразъемных систем топливоподдачи, трубок, дефлекторов и направляющих кожухов системы охлаждения двигателя и кондиционирования салона, трубок подвода и отвода масла, щеток стеклоочистителя, шин и др.;

- силикатные нанокомпозиты на основе нейлона-6;
- нанокомпозиты на основе термопластичных олефинов;
- каучуковые нанокомпозиты;
- биоволокнистые нанокомпозиты;
- биоиенопласты;
- углерод-полимерные нанокомпозиты с использованием НТ;
- нанокрасители, отталкивающие грязь с поверхности облицовки, самоочищающие и противообледенительные составы, а также многофункциональные наноуглепластики с плотностью 400 кг/м^3 , позволяющие изменять первоначальный цвет окраски по желанию потребителя.

Кроме того, непосредственно в машиностроении уже используются технологии и оборудование для изготовления деталей машин с нанометровой точностью, и в этом направлении продолжают дальнейшие исследования: электроискро-

вая и электрохимическая обработка, фрезерование, шлифование, полирование, доводка и др.

Большие возможности для машиностроительных отраслей промышленности в области применения наноматериалов и нанопокровов представляют имеющиеся и будущие разработки износостойких, коррозионностойких и других функциональных нанопокровов, а также композитов и материалов, упрочненных наноразмерными материалами, предназначенных для авиа- и ракетно-космической техники. Перспективные области применения нанотехнологий в машиностроении представлены в табл. 9.3.

Таблица 9.3. Перспективные будущие области применения нанотехнологий для машиностроения

Продукт	Описание
Программируемые формы и штампы	Производства деталей из разных материалов – от бетона до пластмасс
Самодиагностируемые конструкционные материалы	Материалы, автоматически определяющие свое состояние, приложенную нагрузку, износ и структурную целостность
«Умные» бамперы	Изменяющие форму бампера (например, увеличиваются) при внезапном приближении к препятствию
Противоударные и антикоррозионные покрытия	Покровы для повышения износостойкости транспортных средств, деталей двигателей и металлообрабатывающего инструмента

Экономическая эффективность. Эффект от использования наноматериалов выражается в экономии средств на транспортировку, сокращении энергозатрат, ослаблении нагрузки на окружающую среду, повышении эксплуатационных свойств. Несмотря на ожидаемое развитие производства изделий с их использованием, до сих пор нет обобщающих работ по оценке экономической эффективности этого направления науки и техники. Впервые предпринята попытка восполнить этот пробел. Сложность ее заключается в том, что в основном идут научные проработки на лабораторном уровне. Существует множество вариантов получения необходимых свойств. Поэтому пришлось выбрать определенные наиболее вероятные цепочки техники и технологии получения и использования наноматериалов и на основе аналогий определить затраты на производство.

Оценка экономической эффективности использования наноматериалов проводилась путем сопоставления их оценочной стоимости со стоимостью заменяемого материала с учетом оценки возможного изменения его расхода и эксплуатационных показателей изделий. Ориентировочная оценка эффективности использования наноматериалов представлена в табл. 9.4.

Таблица 9.4. Эффективность использования наноматериалов

Область использования	Технический эффект
I. Технология получения наноматериалов методом кристаллизации	
Нанокристаллическая аморфная лента для высокочастотных реакторов мощностью 30 кВА, частотой 500 Гц	Эффект по сравнению: а) с трансформаторной сталью; б) с аморфной лентой Снижение массы металла в изделии: а) в 3,7 раза; б) на 20 % Снижение расхода меди: а) в 3,3 раза; б) на 13 % Снижение потерь холостого хода: а) в 2,8 раза; б) на 20 % Снижение стоимости изделия: а) в 2,7 раза; б) на 6 %
Нанокристаллическая аморфная лента для бортовых баллонов питателей водородных автомобильных двигателей	Снижение затрат по сравнению с интерметаллидами TiMn, TiFe; увеличение единовременного пробега транспортного средства (до смены баллона) в 2,0–2,5 раза
Нанокристаллическая проволока для металлокорда	Увеличение предела прочности в 1,3 раза; снижение металлоемкости металлокорда на 0,3 т/т
II. Технология нанокристаллизации поверхности изделий из металла методом ионной имплантации	
Шарикоподшипники	Увеличение долговечности подшипников, работающих в агрессивных средах, от 150...200 до 500...600 млн циклов
Резцы с наноструктурированной поверхностью	Повышение стойкости резцов в 4–6 раз, 10,2 р. на резец массой 0,1 кг

На основании анализа открытых информационных источников установлено следующие:

- машиностроение в основном является потребителем как наноструктурных, так и наноструктурированных материалов, и нанотехнологий;

- отечественный уровень научных разработок наноматериалов и нанотехнологий для машиностроительных отраслей соответствует мировому, а порой и превосходит его;

- нанотехнологии и наноматериалы могут найти применение во всех технологических процессах машиностроительного производства: литейного (ультразвуковые нанотехнологии подготовки формовочных материалов и изготовления гипсовых форм с повышенными физико-механическими свойствами для цветного литья, влияющие наносекундные электромагнитные импульсы на расплавы цветных металлов и др.), кузнечно-прессового, сварочного, инструментального производства, при термообработке, гальванике, сборке, нанесении износ- и коррозионностойких, лакокрасочных, водоотталкивающих и других покрытий, а также при ремонте как технологического, так и выпускаемого предприятием оборудования;

- тормозом для освоения нанотехнологий и наноматериалов для машиностроения является как низкий технический уровень отечественных предприятий машиностроительных отраслей, так и отставание предприятий в производстве наноматериалов (нанопорошков, НТ, фуллеренов и др.);

- существующие ставки банковского кредита делают невозможным рентабельное освоение инноваций;

- недостаточное внимание вопросам обучения и повышения квалификации специалистов – будущих потребителей нанотехнологий и наноматериалов (в том числе руководителей и специалистов машиностроительных отраслей промышленности), а также пропаганде достижений в области нанотехнологий для машиностроения.

9.5.2. Нанопродукты в других областях

Бетон – это уникальный искусственный материал на основе природных компонентов (иногда с синтетическими добавками), широко используемый в современном строительстве. Его годовое производство уступает только потреблению воды. Ввиду большого влияния на свойства бетона микро- и наноструктуры, их особенности хорошо изучены методами электронной и атомно-силовой микроскопии. Установлено, что прочность бетона зависит главным образом от состава, размеров и формы зерен, вяжущего вещества и наполнителя, а также пористости. В качестве вяжущего вещества обычно применяют цемент – смесь тонкоизмельченных оксидов кальция,

кремния, алюминия и железа в определенных пропорциях. Добавление в нее диоксида кремния (кварца) в форме нанопорошка приводит к уплотнению цементного камня и существенно улучшению его механических свойств, а добавление наночастиц диоксида титана TiO_2 – дополнительные эффекты и функциональность. Помимо того, что TiO_2 является ярким белым пигментом, он упрочняет материал, придает ему антибактериальные свойства и делает способным к самоочистке от загрязнений.

Описан новый класс специализированных бетонов, включающий легкие нанобетоны (с плотностью до 1 г/см³) для индивидуального строительства и возведения легких перегородок; нанобетоны средней плотности (1,5...2 г/см³) с повышенной прочностью на сжатие (до 90 МПа), высокопрочные нанобетоны с прочностью до 150 МПа и плотностью до 2,5 г/см³. В лабораторных условиях получены так называемые «бездефектные» бетоны с прочностью на сжатие до 500 МПа (для сравнения – обычный коммерческий бетон имеет прочность 30...60 МПа). Во всех этих нанобетонах в качестве армирующего материала используется базальтовая фибра (базальтовое микроволокно), а в качестве модификатора (улучшителя свойств) применяются астралены – углеродные наночастицы. Средний диаметр волокон базальтовой фибры составляет 8...10 мкм, длина – 100...500 мкм, а размер частиц астралена – 80...150 нм с порами 20...60 нм. В зависимости от назначения нанобетона содержание базальтового волокна варьируется в пределах 1,5...20 % от массы вяжущего материала, а концентрация астралена составляет всего лишь 10^{-5} ... 10^{-6} % (!)

Ведутся эксперименты по упрочнению бетонов УНТ. При их содержании в бетоне 0,01...0,1 мас. %, что вполне достаточно для значительного улучшения характеристик бетона, его себестоимость остается приемлемой. При этом прочность бетона на сжатие возрастает на 20 %, на изгиб – на 20...30 %, а скорость набора прочности в начальной стадии созревания – на 50...70 %. Интересно, что добавление некоторых анаэробных бактерий в воду для затворения бетона также приводит к росту его прочности на 20...25 %.

Активно исследуются упрочняющие и функциональные покрытия для бетонов. Так, различные наноструктурные добавки могут заблокировать проникновение вредных ионов хлора, увеличить стойкость по отношению к углекислому газу, уменьшить водопоглощение и глубину проникновения воды в бетон.

Обсуждается также встраивание микрочипов в бетон для непрерывного мониторинга его состояния в ответственных конструкциях. В частности, легко организовать непрерывную регистрацию и беспроводную передачу в систему контроля ключевых параметров, определяющих стойкость бетона: температуры, влажности, pH, концентрации ионов хлора, диоксида углерода, механических напряжений, вибраций и т.п. Функции таких чипов можно расширить и с их помощью отслеживать параметры движения транспорта по дорогам, мостам и другим объектам, что позволит автоматизировать управление транспортными потоками и увеличить пропускную способность дорожной сети. Используя изменение электрических характеристик бетона при коррозии и накоплении механических повреждений, с помощью таких чипов можно обеспечивать непрерывный мониторинг старения конструкции и предотвращать ее внезапное разрушение.

Перспективны также самоуплотняющиеся бетоны (за счет наноструктурных добавок поликарбоксилатов). Они не требуют вибрационной обработки для консолидации, что увеличивает скорость их укладки в опалубки на 80 % и снижает трудозатраты на 50 %. Одновременно уменьшается износ мобильной опалубки.

Приведем несколько примеров *наноструктурированных сталей*, уже имеющихся на мировом рынке. Известная компания *Sandvik Materials Technology* создала сталь, сочетающую высокую прочность, достаточную пластичность и вязкость разрушения с хорошей коррозионной стойкостью. Она используется в производстве медицинских и режущих инструментов, компонентов велосипедов и других изделий. Высокие качества этой стали достигаются благодаря присутствию очень твердых наночастиц в ее матрице. Крупная компания *MMFX Steel Corporation* производит наноструктурированную сталь марки MMFX2 с обычными механическими свойствами, но коррозионностойкую. Обладая всеми характеристиками хромоникелевых нержавеющей сталей, она заметно дешевле их.

Основные задачи наноматериалов в отношении *стекла* лежат в области функционализации под разные задачи.

Введение в приповерхностный слой стекла наночастиц диоксида титана придает ему антибактериальные свойства благодаря их каталитической активности. Гидрофильность диоксида титана обеспечивает его самоочистку притягивае-

мыми каплями росы, тумана, дождя. Такие стекла можно приобрести уже сейчас.

Пламязащитное стекло состоит из двух слоев обычного, между которыми располагается третий слой из вспененных наночастиц диоксида кремния. В нормальном состоянии оно прозрачно, но при появлении в непосредственной близости огня средний слой становится жестким и непрозрачным, что экранирует пространство за ним от сильного нагрева.

Большая часть строительного стекла предназначена для наружного остекления зданий. С целью снижения затрат на охлаждение помещений в жаркое время предлагается использовать адаптивное или «умное» остекление с регулируемой прозрачностью в той или иной части спектра света. При этом обсуждается несколько стратегий:

- самая простая – стекла с покрытием, непрозрачным для инфракрасного излучения, что уменьшает нагрев помещения;
- термохромные стекла, реагирующие на повышение температуры и уменьшающие пропускание инфракрасного излучения с сохранением прозрачности в видимой области;
- фотохромные стекла, затемняющиеся при увеличении интенсивности света;
- электрохромные стекла, управляемые прикладываемым электрическим напряжением и меняющие свою прозрачность под действием этого напряжения.

Существует множество разработок, направленных на качественное улучшение характеристик *пищевых продуктов*. Одна из самых впечатляющих – продукт сразу нескольких компаний – «умная», или интерактивная, пища. Нанокapsулирование отдельных ее компонентов дает возможность адресной доставки питательных веществ без их потерь в пищеварительном тракте, позволяет устранить неприятные запахи или вкусовые ощущения (например, возникающие при добавлении полезных жирных кислот омега-3), уменьшить содержание жиров без ухудшения вкусового качества и т.п. Биоактивные компоненты (витамины, ферменты, антиоксиданты) высвобождаются из нанокapsул постепенно, без разрушения в агрессивной среде желудка. Они могут оставаться в капсулах в «спящем» состоянии до возникновения необходимости их усвоения. Для продвижения нанопродукта в производство интерактивной пищи компания *Kraft Foods* создала консорциум, в который входит 15 университетов.

Nestle в союзе с косметическими компаниями разрабатывает средства доставки витаминов непосредственно через кожу, в них также используются нанокапсулы.

Отдельное направление – диагностика качества, наличия вредных загрязнений и добавок в пищевых продуктах, установление реального происхождения продуктов (вин, сыров и др.) и их сертификация. Наносенсоры, интегрированные на одном чипе с электроникой (электронный язык), позволяют проводить быстрый и массовый контроль образцов сразу по нескольким параметрам и безошибочно определять тип продукта, время и место производства, наличие вредных химических и бактериологических загрязнений.

«Умные» материалы и системы предполагается использовать не только в производстве пищевых продуктов, но и в их упаковке и хранении. В упаковочную бумагу или пленку могут быть встроены чипы с сенсорами (электронный язык), которые будут анализировать хранящийся продукт и сигнализировать о малейших изменениях в его качестве. Информация может индицироваться на наружной стороне упаковки и оповещать о состоянии и годности (или негодности) продукта к употреблению. Например, введение наночастиц алюмосиликатов в пластик для пивных бутылок увеличивает срок хранения в них пива до 26 недель и уже применяется несколькими компаниями. В другой разработке (компания *Kodak*) внутренняя отделка упаковочной пленки обладает антимикробной активностью и способностью поглощать кислород, что также увеличивает продолжительность хранения продукта.

Один из способов сигнализации об изменении состояния продукта заключается в использовании белков, люминесцирующих при взаимодействии с опасными бактериями (сальмонеллой, кишечной палочкой и др.). Компания *Agromicron* разработала спрей, содержащий такие люминесцирующие белки, который наносят на тару, контейнеры, предназначенные для перевозки продуктов. Эта технология может применяться и для предотвращения биотерроризма.

В сходной стратегии гарантирования качества пищевых продуктов коллективом разработчиков из Евросоюза, работавшим над проектом о вкусной и полезной пище, созданы портативные приборы, способные обнаруживать химические, патогенные и токсические вещества в пищевых продуктах. Они пригодны для внелабораторного контроля мяса, рыбы, фруктов, овощей и др. В отличие от обычных лабораторных те-

стов, требующих отбора проб и последующих исследований в лаборатории, занимающих несколько дней, такие приборы сразу же обнаруживают вредные вещества, прямо на месте.

Приоритетные направления работы:

- разработка сенсоров, которые должны практически мгновенно выявлять токсические соединения и опасные бактерии;
- разработка антибактериальных покрытий для машин, используемых в пищевой индустрии;
- разработка более тонких и прочных упаковочных пленок для безопасного и длительного хранения продуктов;
- создание пищевых продуктов с улучшенным для здоровья составом питательных веществ.

Работы по внедрению нанотехнологий в производстве пищевых продуктов только начали разворачиваться. Интересно отметить, что в них принимают участие не только развитые страны, но и развивающиеся: Индия, Иран. Пока по большей части используются наработки, созданные в нанобиотехнологии, наноэлектронике, наноматериаловедении. Их можно адаптировать к нуждам отрасли без больших затрат. Однако при этом обостряются вопросы безопасности и контроля за производством и самими продуктами. Практически во всех странах, занимающихся приложениями нанотехнологий к производству пищевых продуктов, в качестве приоритетной проблематики заявлено изучение влияния введения наночастиц в пищу на здоровье человека и состояние окружающей среды.

Несмотря на то что все больше и больше товаров массового спроса стали носить приставку «нано-», в действительности это чаще всего лишь рекламный ход. Пока нанотехнологии только начинают осваивать данный рынок.

С другой стороны, многие вещи, которые давно стали привычными и не ассоциируются в массовом сознании с нанотехнологиями, уже используют их без всякого дополнительного объяснения и информирования. Так, в состав *защитных кремов*, экранирующих от солнечного ультрафиолета, давно входит диоксид титана в виде наночастиц; *лазеры в оптических дисководов DVD-проигрывателей и компьютеров* построены на решетках из квантовых точек с размерами в десятки нанометров; БИС *последнего поколения*, являющиеся сердцем современного компьютера, также имеют характерные размеры отдельных элементов в десятки нанометров. Так что большинство пользователей этих товаров массового спроса и не подозревают, что уже приобщены к нанотехнологиям.

Ввиду большого разнообразия задач и типов потребительских товаров практически все объекты и эффекты, описанные в гл. 2, находят или в ближайшем будущем могут найти применение в производстве товаров широкого потребления.

Некоторые *нульмерные наночастицы* (серебра, железа, никеля, платины, палладия, диоксида титана, ферментов, мицеллярных образований и др.) уже используются в нанотехнологиях, другие же, например на основе фуллеренов, имеют краткосрочную или среднесрочную перспективу применения. Наночастицы, в которых начинает проявляться размерное квантование, – квантовые точки – уже широко используются в лазерах на гетероструктурах (оптоволоконные системы связи, оптические системы записи и хранения информации, датчики инфракрасного излучения, биодиагностика и др.).

Одномерные нанообъекты – нановолокна, нанопроволоки, НТ, наноремни – имеют громадную перспективу в создании и производстве сенсоров, высокопрочных нанокомпозиционных материалов, электрических аккумуляторов и др. В них также могут проявляться квантовые размерные эффекты, которые уже находят применение в нанoeлектронике.

Двумерные образования – тонкие пленки, мембраны и приповерхностные слои трехмерных объектов широко используются в нанoeлектронике, оптике, катализе, процессах адсорбции, сепарации и фильтрации. Многослойные структуры (сверхрешетки) имеют разнообразные применения – от сверхтвердых покрытий для режущего инструмента до оптоэлектронных приборов. Как и в двух предыдущих классах, во всех этих квазидвумерных объектах могут проявляться (и быть использованы) эффекты размерного квантования, которые придают им совершенно новые свойства.

Трехмерные наноструктурированные материалы – одни из самых прочных на сегодняшний день. Однако еще имеется большой потенциал их дальнейшего совершенствования. На основе объемных наноструктур создан ряд функциональных материалов с новыми свойствами. Перспективы дальнейшего развития этого направления колоссальны. К данному классу можно отнести и наножидкости, и нанопористые твердые и гелеобразные вещества, которые уже начали применяться в различных процессах и устройствах.

Наиболее привлекательны и перспективны для широкого применения *поверхностные и приповерхностные явления*. Они определяются физико-химией границ раздела, по которым происходит взаимодействие двух субстанций.

Во многом поведение одного вещества на поверхности другого зависит от поверхностной энергии, т.е. от той избыточной энергии, которой обладает материал благодаря наличию свободной поверхности (в изолированных частицах) или внутренних поверхностей (в объемных наноструктурированных материалах). Поверхностная энергия, нормированная на площадь свободной поверхности, варьируется для разных веществ в широких пределах. Для чистых поверхностей металлов она составляет единицы джоулей на квадратный метр (например, для железа около $2,5 \text{ Дж/м}^2$), а для полимеров – в сотни раз меньше (например, для фторопласта-4 – всего $0,018 \text{ Дж/м}^2$). Эти различия позволяют изменять свойства наноструктурированных поверхностей в широких пределах.

Как уже подробно описывалось ранее, наночастицы обладают большой приведенной поверхностью (т.е. отношением площади поверхности частицы к ее объему), что во многом и определяет особенность их свойств: адгезионных и адсорбционных характеристик, трения и износостойкости, смачиваемости, способности к самоочищению и восстановлению, огнестойкости, каталитических и антимикробных свойств, фотоэлектрических характеристик и многое другое. Все они могут быть с успехом использованы для придания высокого потребительского качества и совершенно новых функций товарам массового спроса.

Дополнительные возможности появляются в связи с проявлением у многих низкоразмерных структур квантовых свойств: квантового туннелирования, гигантского магнетосопротивления, специфического резонансного поглощения и пропускания света. Некоторые из них уже применяются в информационно-компьютерной технике.

К *текстильным изделиям и одежде* предъявляется множество разнообразных, иногда противоречивых, требований. Они должны обладать свойствами износостойкости, легкости, несминаемости, воздухопроницаемости, водоотталкиваемости, гигроскопичности, теплоизоляции, огнестойкости или трудновоспламеняемости, а также обладать антисептическими и дезодорирующими свойствами и т.п. Ткани специального назначения (рабочая одежда, спортивные костюмы и принадлежности, экипировка пожарных и военных, летчиков и космонавтов) должны удовлетворять ряду специфических требований, вытекающих из условий эксплуатации и применения, и в идеале – быть «умными», т.е. самостоятельно подстраиваемыми под текущие условия и задачи.

Для придания ткани водоотталкивающих свойств раньше применяли различные пропитки и вплетение полимерных волокон (тефлона и др.). Однако это ухудшает другие характеристики ткани. Нанотехнологии дают возможность использовать для этой цели различные наночастицы (например, SiO_2) и дендримеры. Введение в материал наночастиц серебра придает ему антисептические и дезодорирующие свойства, а добавление в волокно наночастиц TiO_2 обеспечивает защиту от ультрафиолетового солнечного излучения с солнцезащитным фактором, достигающим до 80 единиц.

Интересное направление – встраивать в функциональную одежду и ткани недавно разработанные чипы на полимерной и биологической основе (так называемая «гибкая» электроника). Такие решения позволяют осуществлять непрерывный мониторинг состояния человека по большому числу параметров.

В *гигиенических и косметических средствах* давно используются добавки разнообразных наночастиц. Кроме уже упоминавшихся наночастиц TiO_2 в солнцезащитных кремах, широкое распространение получили лекарственные, косметические, очищающие водорастворимые средства, инкапсулируемые в липосомы. Это фосфолипидные двуслойные мембраны в виде шаров.

9.6. Нанотоксикология

Нанотоксикология – новая появившаяся наука, задачами которой являются:

- изучение физико-химических свойств наночастиц и их поведения в разных средах;
- выявление наночастиц в окружающей среде;
- определение токсических и экотоксикологических эффектов наноматериалов.

Возможное загрязнение окружающей среды наноматериалами, ассортимент и количество которых каждый год существенно увеличивается, – предмет дискуссий широкого круга специалистов. Главным обсуждаемым вопросом является оценка токсичности нанообъектов по отношению к человеку, биоценозу и экосистеме в целом. Интенсивное развитие производства и потребления наноматериалов привело к появлению в XXI в. новых направлений токсикологии – нанотоксикологии и наноэкотоксикологии.

Токсикологическое воздействие наноматериалов на живые организмы и экосистему в целом отличается от воздействия объемных материалов разнообразием форм и модификаций одного и того же материала (например, нанотрубки, нановолокна, фуллерены, наностержни, наноленты и т.д.). В противоположность токсикологии микро- и макроматериалов, для которой основным фактором является химическое воздействие, связанное с растворением, в сферу деятельности нанотоксикологии входит еще и исследование специфических размерных факторов (эффекты изменения свойств наночастиц с изменением их размеров, физико-механические эффекты формы, размера и поверхности). В целом в рамках нанотоксикологии изучаются следующие вопросы:

- воздействие нанотехнологий и нанообъектов на экологию;
- взаимодействие наночастиц с живыми организмами;
- влияние нанообъектов на различные системы организма (иммунную, нервную, опорно-двигательную, дыхательную, выделительную, эндокринную, систему крови и др.);
- взаимодействие наночастиц с клетками и клеточными структурами (цитотоксичность);
- взаимодействие наночастиц с органическими молекулами.

Отметим, что нанотоксикологические проблемы вызывают интерес не только ученых, но и общественности, поэтому все чаще данные проблемы с помощью средств массовой информации выносятся на широкое обсуждение публики.

Токсическое действие наноматериалов в тканях и, в частности, в клеточных структурах, может проявляться по-разному.

Первый механизм включает доставку в клетку и выделение в ней токсических химических веществ и примесей из наноматериалов. Примером могут служить квантовые точки CdTe, при попадании которых в организм выделяются ионы кадмия, а также УНТ, не очищенные в процессе получения от примесей железа.

Накопление тяжелых металлов в организме человека приводит к функциональным расстройствам нервной системы (Mn, Pb), нарушению функции печени и почек (Pb, Cu, Cd), изъязвлению и перфорации носовой перегородки (Mn, Pb, Fe, Cu), анемии, остеопорозу (Pb, Cu, Cd), раковым заболеваниям (Cu, Ni, As, Cd), а также к повышению артериального давления (Cd). Ионы тяжелых металлов оседают на стенках тончайших систем организма и засоряют почечные каналы,

дольки печени, снижая таким образом фильтрационную способность этих органов.

Второй механизм предполагает механическое разрушение физических барьеров клетки и клеточных мембран наночастицами различной формы. Такой механизм был установлен по отношению к разным клеткам (*Escherichia coli*, *Pseudomonas putida*, *Vibrio fischeri* и др.) на примере наночастиц Ag (1...40 нм), фуллерена C₆₀ (25...500 нм), SiO₂, TiO₂, ZnO (205...480 нм), TiO₂, CuO, ZnO (50...70 нм), УНТ и др. Механические разрушения в клетках могут вызывать активацию макрофагов и нейтрофилов в тканях и развитие воспаления.

Третий механизм заключается в каталитическом или тормозящем воздействии наноматериалов на биохимические процессы. Известно, что за счет большой площади поверхности реакционная способность катализаторов в биохимических реакциях увеличивается. Например, при добавлении к соли кадмия наночастиц TiO₂ поглощение кадмия карпами вырастает в 2,5 раза. Присутствие УНТ подавляет процессы пролиферации и ингибирует выделение жиров из клеток.

Четвертый механизм заключается в участии наночастиц в процессе образования кислородных радикалов и зависит от поверхностных свойств наночастиц и ряда факторов (фотохимических свойств, электрического поля, плотности заряда и электронной проводимости). Образование свободных радикалов приводит к разрушению макромолекул (например, фосфолипидов, нуклеиновых кислот и белков), нарушению клеточных процессов (например, выработке энергии в митохондриях).

В силу различий в химической природе и свойствах углеродных и металлических наноматериалов, механизмы их токсического воздействия неидентичны.

Свойства, благодаря которым наноматериалы столь привлекательны для широкого использования, делают их при определенном стечении обстоятельств опасными для человека и природы. В связи с этим изучение токсичности наноматериалов является важнейшим аспектом для оценки риска их влияния на окружающую среду, включая живые организмы.

В целом данные о воздействии наноматериалов на окружающую среду можно получать не только при воздействии на живой организм, но и на его важные элементы или в модельных условиях (клеточные структуры, синтетические биологи-

ческие жидкости). Полученные таким путем сведения показывают потенциальное токсическое влияние и уровень токсичности по отношению к модельным системам живого организма. Опираясь на них, можно лишь прогнозировать с той или иной степенью вероятности воздействие на весь организм.

Сведения, полученные в ходе доклинических испытаний на живых объектах (грызунах, рыбах, собаках, свиньях и т.д.), отражают более реальные риски для человека. В этих условиях, помимо прямого действия наноматериалов и продуктов их растворения, включается взаимовлияние пораженных и здоровых органов и структур, а также эффект интегральных систем организма (нервной, эндокринной, иммунной). Но и в таком случае остаются вопросы о возможности переноса данных, полученных на одних животных, на другие их виды и человека.

Вредное воздействие наноматериалов на жизнедеятельность организмов и разных биологических систем, как и полезное, определяется влиянием целого ряда физических и химических (абиотических) факторов. Наиболее важные из них – размер, поверхность, концентрация, состав и способ введения наночастиц.

Исследования токсичности наноразмерных объектов указывают на то, что для частиц размером менее 100 нм токсические свойства значительно отличаются от таковых, присущих микрометровым и более крупным частицам того же химического состава. Например, попадание в респираторный тракт 20-нанометровых частиц TiO_2 гораздо быстрее по сравнению с частицами размером 250 нм приводит к воспалению эпителия, сопровождающегося развитием фиброза межуточных тканей и дисфункцией макрофагов. Такой же размерный эффект наблюдается и в случае наночастиц Fe_2O_3 . Ингаляционное введение этих частиц (22 нм) вызывает у крыс гиперемию, гиперплазию и фиброз легочной ткани, нарушение системы свертывания крови, в то время как частицы размером более 280 нм в тех же условиях не токсичны.

Серебро, давно используемое человеком благодаря своим противомикробным свойствам, в наноразмерном состоянии усиливает цитотоксические свойства. Так, наночастицы Ag (5–50 нм) разрушают гепатоциты крыс.

Причина повышения токсичности с уменьшением размера может быть связана с увеличением количества поверхностных атомов, обладающих большей активностью за счет ненасы-

щенных связей. Для наночастиц это характерно (высокое соотношение доли поверхностных атомов по отношению к объему). Данный факт может кардинально повлиять на весь спектр свойств, которые проявляет вещество, включая химическую, физико-химическую и биологическую активности.

Например, при пероральном введении микрометровых частиц Си (17 мкм) среднесмертельная доза ЛД₅₀ для мышей составляет 5000 мг/кг, а для наночастиц (23,5 нм) она уменьшается в 10 раз и равна 413 мг/кг. Простой расчет: удельная поверхность микрометрового порошка составляет около 0,03 м²/г, а нанопорошка приблизительно 3,0 м²/г (согласно формуле $d = 6/(\rho S)$), следовательно, поверхность 5000 мг микрометрового порошка составит 0,15 м², а 413 мг наночастиц – 0,13 м². Суммарные площади поверхности частиц в указанных количествах почти равны и поэтому логично предположить, что именно более мелкие наночастицы с развитой поверхностью являются причиной гибели половины крыс при меньших дозах.

С другой стороны, результаты ряда исследований нельзя объяснить только лишь увеличением удельной поверхности с уменьшением размера частиц. Так, наночастицы благородного металла серебра с диаметром примерно 15 нм наносят вред микробам, но по отношению к организму животных они не токсичны даже при высоких концентрациях. В то же время наночастицы золота диаметром 1,2 нм вызывают гибель клеток в течение 12 ч. Таким образом, у более мелких наночастиц серебра возникает качественно новое свойство цитотоксичности. Причиной тому может быть способность некоторых наночастиц проникать в клетку химическим или механическим путем через отверстия мембран клетки нанометрового размера.

Если говорить об УНТ, то на их токсичность влияет диаметр. Было показано, что более существенную цитотоксичность имеют НТ диаметром 1,4 нм в сравнении с трубками диаметром 10...20 нм.

Проникновение и токсическое действие квантовых точек CdTe в нервных и глиальных клетках более характерно для маленьких (2,2 нм) положительно заряженных частиц, чем для более крупных образований (5,2 нм) такого же заряда.

Однако не всегда уменьшение размера приводит к усилению токсичности вещества. Так, например, влияние размера частиц на токсические свойства наноматериала на основе Zn однозначно объяснить нельзя. В частности, по отношению к

почечной дисфункции токсичнее оказались микрочастицы цинка, в то же время в отношении нарушения системы свертывания крови действеннее наночастицы цинка. Причиной такого противоречивого наблюдения может быть упрочнение с уменьшением размера частиц поверхностной оксидной пленки. Известно, например, что по этой причине нанопорошок алюминия растворяется в этиловом спирте хуже, чем компактный металл. Вероятно, наночастицы легче проникают во внутренние структуры клеток, но также легко и быстро выводятся из них, не повреждая последних. Однако в других случаях понижение активности наночастиц за счет естественной поверхностной пленки может быть недостаточным для предотвращения их токсического действия.

Если рассматривать проявление размерного фактора наночастиц применительно к водным организмам, то в случае культуры дафний среднесмертельная доза ЛД₅₀ наночастиц цинка более чем в 2 раза превышала значение ЛД₅₀ для микрочастиц цинка (3,2 мг/л и 8,8 мг/л соответственно). Для бактерий *Vibrio fischeri* дозы ЛД₅₀ практически не отличались (1,8 мг/л и 1,9 мг/л).

Известно, что высокая удельная поверхность достигается не только уменьшением размера частиц, но и увеличением пористости материала. В связи с этим дисперсность объекта определяет и размер самой частицы, и значение пористости поверхности.

Теоретически более высокая пористость при одинаковой площади поверхности должна приводить к уменьшению биоактивности, потому что поверхность в порах может быть труднодоступна или вообще недоступна для контакта. Решающее значение в таком случае будет иметь линейный размер пор и наличие дефектов. Отметим, что в данном направлении ведется пока еще недостаточно работ, и делать заключения о механизмах особого поведения наночастиц рано.

Наночастицы способны попадать в организм различными путями (через легкие, кожу, ЖКТ, кровь), и их токсическое действие, естественно, зависит от этого. Например, при пероральном поступлении (с едой, питьем) в желудок грызунов УНТ среднесмертельная доза ЛД₅₀ может превышать 600 мг/кг, при введении в спинную мышцу грызунов абсолютно смертельная доза ЛД₁₀₀ составляет всего 20 мг/кг; хотя при внутрибрюшинном назначении двукратной ЛД₁₀₀ (до 40 мкг/кг) смерть отмечается только у 10 % животных.

Анализ сыворотки крови подопытных грызунов выявил, что при *вдыхании* наночастиц серебра ($20...65$ нм, $10^4...10^6$ част./см³) в течение 28 дней у женских особей биохимические показатели периферической крови и содержания общего гемоглобина увеличивались, а повышение уровня кальция и общего белка наблюдалось у крыс обоих полов. В то же время есть данные, что 28-дневное *внутрижелудочное* введение грызунам водной суспензии серебра ($10...60$ нм, $0,27$ мг/мл, или 10^9 част./см³) не вызывает ни ярко выраженных отклонений в динамике прироста массы внутренних органов, ни изменений в биохимическом составе крови. Например, наночастицы TiO_2 (в определенных дозах) при любом способе введения проявляют токсичность. Однократное *пероральное* введение этих наночастиц (размер 25 и 80 нм, доза 5000 мг/кг) вызывало их накопление в селезенке, почках и легких и приводило к повышению содержания ферментов в сыворотке крови (для частиц размером 25 нм) или увеличению массы печени и некрозу гепатоцитов (для частиц размером 80 нм).

Биологическая активность наноматериалов должна зависеть и от свойств, и от состояния самой биологической системы. Однако таких исследований настолько мало, что сделать какие-либо выводы достаточно трудно. Так, в ходе изучения влияния фуллеренов на организмы, обитающие в морской (концентрация фуллеренов C_{60} составила 35 моль/л) и пресной воде ($22,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л), было выявлено лишь несколько летальных случаев для рыб определенных видов и зоопланктона *Daphnia magna*, обитающих в пресной воде.

Фитотоксические исследования свойств наночастиц Zn и ZnO на кукурузе, редисе и огурцах обнаруженными их отрицательное действие на данные культуры (ингибирование роста семян и корней, начиная с концентрации порядка 2000 мг/л). Для редьки и рапса концентрация, при которой семена погибали, составляла соответственно 50 и 20 мг/л.

При попадании в биологические объекты чужеродных твердых веществ удельное массовое содержание последних (обычно в миллиграммах вещества на 1 кг массы объекта) используется как важный параметр токсического действия. В связи с этим одной из задач традиционной токсикологии является определение максимально переносимой (МПД), среднесмертельной LD_{50} и абсолютно смертельной LD_{100} доз препаратов (в данном случае наночастиц).

Наночастицы SiO_2 размером 100 нм не токсичны, пока их концентрация в воде не превышает 30 мкг/мл, при больших содержаниях их цитотоксичность значительно возрастает. В опытах *in vitro* на культуре клеток бронхоальвеолярной карциномы человека эти наночастицы (правда, меньшего диаметра – 15 и 46 нм) проявляют увеличение цитотоксических свойств при повышении дозы в интервале от 10 до 100 мкг/мл.

Для частиц TiO_2 (12...250 нм) обнаружено, что чем выше доза воздействия, тем ниже воспалительный эффект. Данное явление можно объяснить тем, что при большей дозе только 50 % вдыхаемых наночастиц преодолевают легочный барьер и достигают интерстиция.

В силу того что поверхность играет важную роль в протекании не только физико-химических процессов, сопровождающих токсическое действие наноматериала, но и биологических, традиционное выражение токсических доз в миллиграммах на единицу массы животного часто неприемлемо для нанодисперсных материалов. При прогнозировании токсичности, правильнее использовать величину удельной поверхности частиц, приходящуюся на данную структуру (массу или объем клетки, ткани или животного).

При попадании в организм наночастицы преодолевают различные биологические барьеры, поэтому в определении и предсказании токсичности нанообъектов их форма является очень важным параметром. В случае УНТ повреждающий эффект связан с характерным для них высоким соотношением длины к диаметру (фактор формы), в зависимости от которого они могут проявлять свойства как наночастиц, так и волокнистых микроструктур. Для волокнистых структур характерно механическое воздействие, поэтому токсический эффект НТ более проявлен, и действие УНТ часто рассматривается в сравнении с асбестовыми волокнами (волокнистые минералы силикатного происхождения).

В ряду различных форм частиц (сферических, чешуйчатых, дендритных, веретенообразных) цитотоксичность возрастает. На примере кремнийсодержащих наноматериалов было установлено, что по сравнению со сферическими частицами, нанопроволочные структуры более токсичны по отношению к эпителиальным клеткам.

Физико-химические свойства веществ определяются их элементарным и фазовым составом. С уменьшением размеров

частиц эта зависимость остается, проявляясь в большей или меньшей степени, и касается их химической, каталитической и биологической активности.

Как и в традиционной токсикологии, состав наноматериалов является важным параметром при определении их токсичности. Сравнительное изучение токсичности наночастиц Cd, Cr, Cu, Ni и Zn на водной культуре дафний (*Daphnia magna*) показало, что Cu и Zn проявляют схожую токсичность с усилением при низких значениях pH, что, вероятно, связано с их растворением.

Исследование свойств частиц TiO_2 , SiO_2 и Co по отношению к эпителиальным клеткам кожи человека показало, что данные частицы вызывают воспаление, однако токсичность SiO_2 и Co более выражена по сравнению с частицами TiO_2 .

При анализе влияния наночастиц Al и Al_2O_3 на жизнеспособность и фагоцитоз клеток было обнаружено, что при одной и той же концентрации растворов (100...250 мкг/мл) отрицательное воздействие частиц оксида алюминия выражено менее, чем отрицательное воздействие наночастиц чистого металла.

В проявлении токсических свойств фуллеренов важную роль играет растворимость в жидкостях. Например, чем выше растворимость материала, тем выше среднесмертельная доза LD_{50} . Малорастворимый фуллерен C_{60} токсичен по отношению к фибробластам (клетки соединительной ткани) при концентрации 0,02 мг/кг, а более растворимый полигидроксिलированный фуллерен $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ проявляет токсичность при концентрациях выше 5000 мг/кг. С одной стороны, вероятно, растворимые наночастицы легче вымываются из органов и тканей, что требует больших концентраций для токсического эффекта. С другой стороны, для различных клеток существенную роль играет гидрофильность (гидрофобность) поверхности чужеродных наночастиц, в данном случае отличающихся и химическим составом.

Изменение химического состава может сильно повлиять на токсические свойства наночастиц. Показано, что если поверхность Au-частиц модифицировать с целью образования на них положительного заряда, они становятся умеренно токсичными, а анионные наночастицы не проявляют токсических свойств по отношению к микроорганизмам.

Исследования *in vitro* свидетельствуют о зависимости биологического действия фуллеренов от состояния их по-

верхности. Установлено, что водо- и жирорастворимые производные фуллеренов предотвращают пероксидное окисление даже более эффективно, чем естественный антиоксидант (витамин Е). Модифицированные фуллерены и гидроксофуллерены подавляют образование гидроксилрадикалов. В то же время фуллерены и их производные обладают прооксидантными и токсическими свойствами по отношению к бактериям, водорослям и рыбам.

Несмотря на то что выявление влияния примесей и химической чистоты на свойства продукта является одной из приоритетных задач, исследования влияния легирования наноматериалов на их биосовместимость только начинают проводиться. Особенно это касается использования нанообъектов в качестве средств доставки лекарств к органу-мишени (фуллерены, полимерные наносферы и др.). Так, дополнительную опасность несут частицы металлов, которые захватываются нанотрубками в процессе их производства и модификации. Сравнение воспалительных процессов после воздействия одностенных УНТ и фуллеренов высокой и низкой степени очистки на макрофаги человека и мышей позволило сделать вывод о положительном влиянии очистки углеродных наноматериалов на снижение токсического действия.

Было установлено, что 30 %-е содержание железа (катализатор в синтезе НТ) значительно интенсифицирует синтез пероксидионов в растворе УНТ (0,06...0,24 мг/мл), что приводит к снижению жизнеспособности и изменению структуры кератиноцитов. Другими словами, примеси могут влиять на скорость протекания биохимических процессов. Было также установлено, что при длительном (до 48 ч) воздействии на клетки раствора очищенных УНТ (0,1...0,4 мг/мл) жизнеспособность кератиноцитов снижается и без примесей.

Исследованы воздействия многостенных УНТ, покрытых слоем TiO_2 , на бактериальные эндоспores. В присутствии TiO_2 находящиеся в среде данных нанотрубок споры при облучении ультрафиолетом погибали.

Установлено, что адсорбированные на поверхности наночастиц ароматические соединения вызывают дисфункцию митохондрий в макрофагах.

Во многих случаях токсичность наночастиц определяется не свойствами материала, а составом примесей, присутствием на их поверхности различных молекул, адсорбированных в процессе синтеза и взаимодействия с окружающей средой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для эффективного освоения нанотехнологий промышленностью необходима организация партнерства между фундаментальной наукой, академическими институтами, индустрией и потенциальными инвесторами и фондами. Ожидается, что оптимально выстроенное взаимодействие может привести к синергетическому эффекту во всех взаимодействующих сегментах экономики и общества. Одновременно необходимо прогнозировать риски и возможные негативные последствия широкого внедрения нанотехнологий, принимая меры к их уменьшению.

Возможные сценарии развития экономики. Это направление подразумевает тщательный и беспристрастный анализ возможностей использования существующих нанотехнологий в промышленности, отбор и приоритетное финансирование наиболее перспективных и экономически привлекательных проектов (по объемам, срокам окупаемости, влиянию на смежные отрасли и социальную сферу, качество жизни, здоровье, состояние окружающей среды). В целом развитие нанотехнологий стимулирует и ускорит переход к новому экономическому укладу, к постиндустриальному обществу.

Качество жизни. В разных социально-экономических и историко-культурных формациях, порождающих свой доминирующий образ жизни, под «качеством жизни» подразумевались весьма различающиеся наборы запросов и требований. Однако вряд ли кто будет оспаривать важность таких ценностей, как здоровье, систему его поддержания, состояние окружающей среды, возможность получить хорошее образование и достойную работу, комфортабельное жилье, перспективы создать семью и вырастить здоровое и преуспевающее потомство, доступность качественной еды и бытовых товаров, условия для отдыха, развлечений. Наконец, для самых креативных, энергичных и предприимчивых людей определяющее значение имеет возможность развития своих способностей и самореализации, участия в управлении общественной жизнью, карьерного роста, создания своего бизнеса и т.п. Уже сейчас легко представить себе, как сильно может способствовать прогресс в сфере нанотехнологий росту всех этих возможностей и качественных показателей полноты жизни.

Исследования социальных аспектов нанотехнологий должны выявить те условия жизни, работы и окружающей среды, которым граждане придают приоритетное значение и вместе с тем те разделы нанотехнологий, которые могут способствовать улучшению этих показателей. С другой стороны, должны быть разработаны средства мониторинга в данных областях для выявления рисков и негативных последствий нанореволюции на более ранних стадиях.

Любые новые технологии оказывают косвенный резонанс на общество в результате взаимодействия технических достижений и социальных факторов, и не всегда бывает возможно выделить вклад какой-то конкретной технологии (или продукта) из массы других многочисленных влияний. Некоторые позитивные и негативные следствия технологического прогресса можно предсказать на основе исторических аналогий, анализируя эволюцию общества в эпоху освоения электричества, ядерной энергии, информационных и компьютерных технологий. Однако в отношении использования стволовых клеток, генетически модифицированных организмов, коррекции геной природы людей, клонирования, трансплантологии органов и так далее этот опыт вряд ли поможет выработать взвешенное решение.

Единство природы обеспечивает фундаментальный базис для унификации науки, в том числе и в масштабе нанодиапазона. Многие структуры и процессы, существенные для живой природы, компьютерных технологий и коммуникационной техники, имеют наномасштабный характер и могут рассматриваться с единых позиций. Это приводит к конвергенции биотехнологии, электроники, информационных технологий, наноматериаловедения, создает предпосылки для беспрецедентного влияния техники на общество, включая экономику, национальную оборону, внутреннюю безопасность и многое другое. Вместе с тем из-за плохой прогнозируемости социальных последствий от развития высоких технологий растут неопределенности и риски. Необходимы более совершенные модели для оценок этих рисков, полученные на основе новых теоретических концепций, методов и инструментов междисциплинарных исследований и коммуникаций.

Использование нанотехнологий дает большие преимущества практически в любом направлении разработок для обеспечения национальной безопасности и освоения космоса. Наибольшие перспективы имеются в создании автономных

безлюдных систем, способных собирать информацию в окружающем пространстве, обрабатывать ее, принимать решения и функционировать, оптимально взаимодействуя с другими компонентами системы. На обеих аренах особую привлекательность имеют новые прочные и надежные, но вместе с тем легкие материалы, взрывчатые вещества и ракетное топливо с улучшенными свойствами. Нанотехнологии могут дать такие материалы для аэрокосмической техники, боевых машин и кораблей, подводных лодок, оружия, менее уязвимых в агрессивном окружении. Многие из них могут быть материалами двойного назначения, пригодными и для успешного гражданского применения. Подготовка высокообразованных и высококвалифицированных кадров для оборонной и аэрокосмической отраслей неизбежно улучшит качественный состав занятых в промышленности в целом.

Прогресс нанотехнологий создает предпосылки и возможности для развития человеческого потенциала. Труд становится по необходимости все более интеллектуальным, быт более комфортным и не требующим больших затрат времени на ведение домашнего хозяйства, увеличивается доля свободного времени и др. Однако это требует более высокого уровня образованности всех категорий трудящихся. В области образования происходит интеграция знаний на почве взаимодействия физики, химии, биологии, техники, общественных и гуманитарных дисциплин. Такое взаимопроникновение – символ нового пути размышлений о будущем. Студенты будут лучше мотивированы в результате комбинации технических и социальных аспектов изучаемого предмета, например экологии и защиты окружающей среды, физики, химии и медицины. Вместе с тем это должно облегчить их социализацию. Изучение нанотехнологий, преимущественно через конвергенцию традиционных дисциплин и разделов науки и техники на наномасштабном уровне, позволит сделать мышление студентов более аналитическим, критическим, системным и свободным, способствуя одной из основных миссий образования – развитию человека. Результатом будет новое поколение специалистов, способных сформировать и развить новые пути в технологиях, сбалансированные и оптимизированные с точки зрения совокупной общественной пользы. С этой целью необходимо перестраивать учебный процесс и методики обучения, придавая большее значение междисциплинарным курсам, тренингам по выработке практических навыков в области на-

нотехнологий. Это потребует создания междисциплинарных команд и групп преподавателей. Обучение младшего персонала и рабочих должно быть построено так, чтобы позволить им войти в новую отрасль «с первого этажа» этого многоэтажного здания.

В целом должны быть выработаны сквозные образовательные программы от средней школы до аспирантуры и дальнейшего обучения, чтобы удовлетворить все запросы общества в комплексном и социально ответственном развитии высоких технологий.

ЛИТЕРАТУРА

Азаренков, Н.А. Генерация электромагнитных импульсов при циклическом перемагничивании деформированных ферромагнитных сплавов / Н.А. Азаренков [и др.] // Вісник Харківського національного університету. № 832. Сер. фіз. 2008. Вип. 4/40. С. 25–45.

Азаренков, Н.А. Нанотехнологии и наноматериалы в атомной энергетике / Н.А. Азаренков [и др.] // Міжнародна наукова конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мжро-та наноструктур, FMMN'2009». Харків, 2009. С. 152–157.

Алексеев, Н.И. Образование фуллеренов в дуговом разряде / Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев // Тез. докл. Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия гидридов металлов». Киев, 2001. С. 494–497.

Андрієвський, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андрієвський, А.В. Рагуля. М., 2005.

Баксанский, О.Е. Нанотехнологии, биомедицина, философия образования в зеркале междисциплинарного контекста / О.Е. Баксанский [и др.]. М., 2010.

Беленков, Е.А. Гибридные наноалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное моделирование / Е.А. Беленков [и др.] // Научное издание УрО РАН. 2008. С. 165.

Бозоян, К.Г. Влияние гамма-облучения на структуру высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с добавками ^{57}Fe / К.Г. Бозоян [и др.] // Вісник Харківського національного університету. № 585. Сер. фіз. «Ядра, частники, поля». 2003. Вип. 1/21. С. 89–92.

Борисенко, В.Е. Нанoeлектроника / В.Е. Борисенко [и др.]. М., 2009.

Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бучаченко // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 419.

Валиев, Р.З. Наноструктурированный титан для трансплантологии / Р.З. Валиев // Российские нанотехнологии. 2008. № 2. С. 56–64.

Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров. М., 2007.

Витязь, П.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов / П.А. Витязь, Н.А. Свидуневич. Минск, 2010.

Второй совместный российско-украинский научно-технический совещание-семинар «Развитие атомной энергетики России и Укра-

ны – фактор устойчивого международного сотрудничества». Энергодар, 20–22 октября 2009 г.

Гапоненко, Н.В. Национальные стратегии развития нанонауки / Н.В. Гапоненко // Экономические стратегии. 2008. № 1. С. 44–53.

Годымчук, А.Ю. Экология наноматериалов / А.Ю. Годымчук [и др.]. М., 2012.

Головин, Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю.И. Головин. М., 2007.

Гриднев, С.А. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев [и др.]. М., 2011.

Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремполь. М., 2001.

Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. М., 2009.

Дюжев, Г.А. Дуговая фуллеренсодержащая сажа – новый наноуглеродный материал. Получение и применение / Г.А. Дюжев // Сб. тезисов докладов Третьей международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 13–15 октября 2004 г. М., 2004. С. 24.

Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 9. С. 945–972.

Елисеев, А.А. Функциональные материалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. М., 2010.

Иванова, И.И. Ферритные дисперсно-упрочненные стали для горячей зоны реакторов на быстрых нейтронах / И.И. Иванова, А.Н. Демидик // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2001. № 4(80). С. 65–68.

Кирпичников, М.П. О развитии нанобиотехнологии / М.П. Кирпичников, К.В. Шайтан // Инновационная Россия. № 12. С. 55–61.

Кобаяси, Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. М., 2005.

Комохов, П.Г. Нанотехнологии радиационного бетона / П.Г. Комохов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2006. № 5. С. 22–23.

Кондрик, А.И. Современные материалы для термоядерной энергетики / А.И. Кондрик. Харьков, 2008.

Корнеев, В.И. Ускорители схватывания и твердения портландцемента на основе оксидов и гидроксидов алюминия / В.И. Корнеев [и др.] // Цемент и его применение. 2003. № 2. С. 40–42.

Кузнецов, Н.Т. Основы нанотехнологий / Н.Т. Кузнецов [и др.]. М., 2014.

Ламирехт, А. Нанолечение. Концепции доставки лекарств в нанонауке / А. Ламирехт. М., 2010.

Нанобиотехнологии: путь в будущее / под ред. А. Гордеева. М., 2008.

Нанотехнологии. Азбука для всех / под ред. Ю.Д. Третьякова. М., 2009.

Нанотехнология в ближайшем десятилетии / под ред. М. Роко. М., 2002.

Научная сессия Общего собрания РАН. 19 декабря 2002 г. // Вестник РАН. 2003. Т. 73. № 5. С. 429–439.

Неволин, В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике / В.К. Неволин. М., 2006.

Носкова, А.И. Субмикрористаллические и нанокристаллические металлы и сплавы / А.И. Носкова, А.А. Ремполь. Екатеринбург, 2003.

Окатова, Г.П. Структура и свойства нанокompозита на основе железа и нанодисперсного углерода / Г.П. Окатова [и др.] // Химия и химическая технология. Раздел «Химическая технология». 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 90–100.

Пономарев, А.Н. Синергизм наноструктурирования цементных вяжущих и анизотропных добавок / А.Н. Пономарев // Индустрия. 2005. № 2. С. 7–8.

Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. М., 2005.

Путилов, А.В. Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли / А.В. Путилов // Российские нанотехнологии. 2007. № 9–10. С. 6–11.

Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого межгосударственного сотрудничества: материалы совместного совещания-семинара РАН и НАНУ. 21–23 октября 2008 г. М., 2009.

Райт, Д. Нанотехнологии для защиты древесины / Д. Райт, О.В. Гордон // Лакокрасочные материалы и их применение. 2006. № 4. С. 35–37.

Рамбиди, Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологии / Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин. М., 2008.

Рыбалкина, М. Нанотехнологии для всех. Большое в малом / М. Рыбалкина. М., 2005.

Свидуневич, Н.А. Композиты на основе Fe с добавками фуллереновой сажи и нанотрубок с нанокристаллическими элементами структуры и частицами сверхтвердого углерода / Н.А. Свидуневич [и др.] // Сб. тезисов докладов Четвертой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М., 2005.

Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. М., 2006.

Сидоров, Л.Н. Фуллерены / Л.Н. Сидоров [и др.]. М., 2005.

Суздалев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. М., 2006.

Урбанович, В.С. Образование сверхтвердой фазы из нанодисперсного углерода в композите Fe–C при высоких давлениях и температурах / В.С. Урбанович [и др.] // Наноструктуры в конденсированных средах. Минск, 2011. С. 122–127.

Фейнман, Р. Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики / Р. Фейнман // Химия и жизнь. 2002. № 12. С. 20–26.

Фостер, Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности / Л. Фостер. М., 2008.

Хавкин, А.Я. Нанотехнологии в добыче нефти и газа / А.Я. Хавкин. М., 2008.

Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. М., 2003.

Ченг, Д. Адресная доставка лекарств / Д. Ченг, С.Х. Пун // Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. М., 2006. С. 254–268.

Черногорова, О.П. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением / О.П. Черногорова [и др.] // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 150–157.

Щука, А.А. Нанoeлектроника / А.А. Щука. М., 2007.

Яковлев, Г.И. Нанодисперсная арматура в цементном пенобетоне / Г.И. Яковлев // Технологии бетонов. 2006. № 3. С. 68–71.

Allhoff, F. Nanotechnology and Society / F. Allhoff, P. Lin. Springer. US, 2008.

Bhushan, B. Springer Handbook of Nanotechnology / B. Bhushan. US, 2010.

Cat, D.T. Physics and Engineering of New Materials / D.T. Cat [et al.]. Berlin; Heidelberg, 2009.

Chung, D.D.L. Composite Materials. Science and Applications / D.D.L. Chung. London, 2010.

Future Trends in Microelectronics / eds. S. Luryi, J. Xu, A. Zaslavsky. John Wiley and Sons. 2002.

Goser, K. Nanoelectronics and Nanosystems. From Transistors to Molecular and Quantum Devices / K. Goser, P. Glosekotter, J. Deinstuhl. Springer-Verlag. 2004.

Gressler, J. Silicon Heterostructure Handbook / J. Gressler. Taylor and Francis CRC Press. 2005.

Groser, K. Nanoelectronics and Nanosystems / K. Groser [et al.]. New York, 2004.

Gusev, E. Advanced Materials and Technologies for Micro Nano-Devices. Sensors and Actuators / E. Gusev [et al.]. New York, 2010.

Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology / W.A. Goddard [et al.] // CRC Press. 2002.

Introduction to Nanoscale Science and Technology / M. Di Ventra [et al.] // Kluwer Academic Publishers. 2004.

Jain, K.K. The Handbook of Nanomedicine / K.K. Jain. New York, 2008.

Kohler, M. Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques / M. Kohler, W. Fritzsche. Wiley-VCH Publication. 2004.

Krimmel Springer-Verlag. 2004.

Lee, A.P. Biological and Biomedical Nanotechnology / A.P. Lee, L.J. Lee. New York, 2006.

Mansoori, G.A. Principles of Nanotechnology / G.A. Mansoori // World Scientific. 2005.

Martin-Palma, R.J. Nanotechnology. A Crash Course / R.J. Martin-Palma, A. Lakhtakia // SPIE Press. Bellingham; Washington, 2010.

Morkoc, H. Advanced Semiconductor and Organic Nanotechniques / H. Morkoc // Vol. I. Nanoscale Electronics and Optoelectronics. Vol. II. Tunable Bandgaps and Nanotubes. Vol. II. Technology of Molecular and Biotechnology Systems. Academic Press. 2003.

Nanoethics. The ethical and social implications of nanotechnology / F. Allhoff [et al.]. John Wiley and Sons. 2007.

Nanoscale Science and Technology / R. Kels [et al.]. John Wiley and Sons. 2005.

Pradeep. NANO: The Essentials. Understanding Nanoscience and Nanotechnology. New Delhi, 2007.

Printed Organic and Molecular Electronics / D. Gamota [et al.]. Kluwer Academic. 2003.

Reisner, D.E. Bionanotechnology. Global prospects / D.E. Reisner. FL; US, 2009.

Roco, M.C. Nanotechnology: Societal Implications II. Individual Perspectives / M.C. Roco, W.C. Banbridge. US, 2007.

Schmid, G. Nanotechnology / G. Schmid. Weinheim, 2008.

Sharma, K.R. Nanostructuring operations in Nanoscale Science and Engineering / K.R. Sharma. New York, 2010.

Shchukin, V.A. Epitaxy of Nanostructures / V.A. Shchukin [et al.]. Springer-Verlag. 2004.

Siffert, P. Silicon: Evolution and Future of a Technology / P. Siffert, E.F. Krimmel. Springer-Verlag. 2004.

Structural Nanocrystalline Materials. Fundamental and Applications / C.C. Koch [et al.] // Cambridge University Press. Cambridge. UK, 2007.

Tilly, R.J.D. Understanding Solids. The Science of Materials / R.J.D. Tilly. John Wiley and Sons. 2004.

Voirath, H.K. Наночастицы на заказ / H.K. Voirath // The Chemical Yonal. 2003. № 10. С. 50–52.

Wilde, G. Nanostructured Materials / G. Wilde. Amsterdam, 2009.

Wolf, E.L. Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience / E.L. Wolf. Wiley-VCH Publication. 2004.

Wolf, E.L. Nanophysics and Nanotechnology. An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience / E.L. Wolf. Wiley-VCH. Weinheim, 2006.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	7
Глава 1. Наноматериалы: размерность, история, определения	17
1.1. Размерность: нанообъекты, нанонаука и нанотехника	17
1.2. Наноразмерный фактор в материаловедении	26
1.3. Фундаментальные науки и нанонаука	38
1.4. Специфика наноматериалов и нанотехнологий	51
1.5. История и прогноз развития наноматериалов	67
Глава 2. Нанокластеры и наноструктуры	78
2.1. Нанокластеры	78
2.1.1. Классическая теория зародышеобразования	78
2.1.2. Методы синтеза кластеров	84
2.1.3. Структура и свойства кластеров	87
2.1.4. «Магические» числа	89
2.1.5. Теоретическая модель кластера	93
2.2. Наноструктуры	100
2.2.1. Классификация наноструктур	100
2.2.2. Материалы одномерных наноструктур	101
2.2.3. Углеродные нанотрубки и фуллерены	105
2.2.4. Неорганические тубулярные структуры	116
2.2.5. Двумерные и трехмерные наноструктуры	120
Глава 3. Методы исследования наноматериалов	125
3.1. Сканирующая зондовая микроскопия	125
3.1.1. Сканирующая туннельная микроскопия	127
3.1.2. Атомно-силовая микроскопия	128
3.2. Автоионная микроскопия	135
3.3. Методы электронной микроскопии	136
3.3.1. Возможности электронной микроскопии	140
3.4. Спектроскопические методы	145
3.4.1. Ядерный магнитный резонанс	147
3.4.2. Электронный парамагнитный резонанс	149
3.4.3. ИК- и КР-спектроскопии	152
3.4.4. Рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопии	161
3.4.5. Мессбауэровская спектроскопия	166
3.5. Дифракционные методы исследования	167
	509

Глава 4. Конструкционные нанокристаллические материалы	170
4.1. Наночастицы и нанопорошки	170
4.2. Тонкопленочные структуры	176
4.3. Конструкционные материалы	180
4.4. Нанокристаллические материалы	188
4.5. Нанокпозиционные материалы	194
4.6. Функциональные материалы	199
4.7. Физико-механические свойства наноматериалов	211
Глава 5. Материалы для нанoeлектроники	218
5.1. Закон Мура и основные функции нанoeлектроники	218
5.2. Совершенствование традиционной «кремниевой» электроники	227
5.2.1. Нанолитография	230
5.2.2. Основные компоненты микросхем	237
5.2.3. Логические и запоминающие ячейки	241
5.2.4. Системы долговременной памяти	248
5.2.5. Микроэлектроника «рядом с кремнием»	258
5.2.6. Электроника «без кремния»	262
5.2.7. Квантовые устройства и молекулярная электроника	267
Глава 6. Наноматериалы для приборов, машин и аппаратов	280
6.1. Наномеханика	281
6.2. Гидродинамика наножидкостей	283
6.3. Нанотрибология	286
6.4. Производство микро- и наноприборов	291
6.5. Сенсоры	294
6.6. Актуаторы, манипуляторы, двигатели	304
6.7. Интегрированные системы	315
6.8. Наноматериалы в аэрокосмической отрасли	322
Глава 7. Наноматериалы для медицины и биотехнологий.	328
7.1. Нанобиотехнологии	329
7.1.1. Самосборка, самоорганизация, гeнная инженерия	339
7.1.2. Искусственные мембраны, наноконтейнеры, нанореакторы, мицеллы	344
7.1.3. Будущее нанобиотехнологий	348
7.2. Наномедицина	351
7.2.1. Нанолeкарства и их адресная доставка	353
7.2.2. Другие аспекты наномедицины	357
7.3. Нанотехнологии и защита окружающей среды	364

Глава 8. Атомная и глобальная энергетика – энергетика будущего	371
8.1. Общие проблемы энергетики и нанотехнологии	371
8.2. Перспективы использования наноматериалов и нанотехнологий	378
8.3. Наноструктурные материалы в ядерной энергетике	383
8.4. Наноматериалы в водородной энергетике	415
Глава 9. Реализованные и перспективные наноматериалы	422
9.1. Строительное наноматериаловедение	422
9.2. Наноматериалы в агропромышленном комплексе	432
9.3. Военные приложения наноматериалов	453
9.4. Применение наноматериалов	465
9.5. Нанопродукты	472
9.5.1. Возможности для машиностроения	473
9.5.2. Нанопродукты в других областях	481
9.6. Нанотоксикология	489
Заключение	499
Литература	503

Учебное издание

Витязь Петр Александрович
Свидунович Николай Александрович
Куис Дмитрий Валерьевич

НАНОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Учебное пособие

Редактор *А.В. Новикова*
Художественный редактор *Т.В. Шабунько*
Технический редактор *Н.А. Лебедевич*
Корректоры *О.И. Голденкова, Т.К. Хваль, Е.З. Липень*
Компьютерная верстка *А.Н. Бабенковой, А.И. Стебули*

Подписано в печать 24.02.2015. Формат 84×108/32. Бумага офсетная.
Гарнитура «Times New Roman». Офсетная печать. Усл. печ. л. 26,88.
Уч.-изд. л. 29,75. Тираж 1000 экз. Заказ 444.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Вышэйшая школа”».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/3 от 08.07.2013.

Пр. Победителей, 11, 220048, Минск.

e-mail: market@vshph.com <http://vshph.com>

Открытое акционерное общество «Типография “Победа”».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, производителя
и распространителя печатных изданий № 2/38 от 28.10.2013.

Ул. Тавлая, 11, 222310, Молодечно.