



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Электроснабжение»

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКЕ

ПОСОБИЕ

**по одноименной дисциплине
для студентов специальности
1-43 01 03 «Электроснабжение (по отраслям)»
дневной и заочной форм обучения**

Гомель 2021

УДК 620.3(075.8)
ББК 30.600.3я73
Н25

*Рекомендовано научно-методическим советом
энергетического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 6 от 23.02.2021 г.)*

Составитель *А. О. Добродей*

Рецензент: зав. каф. «Промышленная теплоэнергетика и экология» ГГТУ
им. П. О. Сухого канд. техн. наук, доц. *А. В. Шаповалов*

Н25 **Нанотехнологии** в электроэнергетике : пособие по одной дисциплине для студентов специальности 1-43 01 03 «Электроснабжение (по отраслям)» днев. и заоч. форм обучения / сост. А. О. Добродей. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2021. – 95 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <https://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

Данное пособие позволяет студентам ознакомиться с теоретическими основами физико-химических процессов в наноструктурированных материалах, свойствами наноструктурированных материалов, а также с областью практического применения нанотехнологий и наноматериалов в современной и перспективной энергетике.

Для студентов специальности 1-43 01 03 «Электроснабжение» (по отраслям)» дневной и заочной форм обучения.

УДК 620.3(075.8)
ББК 30.600.3я73

© Учреждение образования «Гомельский
государственный технический университет
имени П. О. Сухого», 2021

Цель изучения дисциплины – ознакомить студентов с теоретическими основами физико-химических процессов в наноструктурированных материалах, свойствами наноструктурированных материалов, а также с областью практического применения нанотехнологий и наноматериалов в современной и перспективной энергетике.

Задачами дисциплины являются:

- изучение физико-химических процессов в наноструктурированных материалах;
- изучение свойств наноструктурированных материалов;
- изучение возможностей практического применения нанотехнологий и наноматериалов в современной и перспективной энергетике.

Тема 1. ВВЕДЕНИЕ

1.1 Основные понятия и определения.

1.2 Классификация наноструктур.

1.3 Основные свойства наноматериалов.

1.4 История развития нанотехнологий и наноматериалов.

Исследования и разработки в области нанотехнологий стали причиной кардинальных изменений в характере промышленного производства, привели к качественному скачку в развитии методов и средств переработки и преобразования информации, энергии и вещества на основе освоения принципиально новых научных подходов.

Эффективность дальнейшего развития нанонауки и nanoиндустрии во многом будет зависеть от того, насколько своевременно и качественно будет осуществляться подготовка специалистов соответствующих профилей. Организация подготовки научных и инженерных кадров должна иметь ряд особенностей, которые обусловлены следующими основными причинами [1].

Во-первых, нанонаука развивается быстрыми темпами. Соответственно, требуется формирование высокоэффективной системы непрерывного образования, предусматривающей постоянное обновление содержания учебных дисциплин с учетом постоянного обновления знаний в сфере нанонауки. Как следствие, требуется постоянное совершенствование учебно-методической базы и повышение квалификационного уровня преподавателей.

Во-вторых, нанонаука носит междисциплинарный характер, что предполагает необходимость вовлечения в учебный процесс препода-

вателей, специализирующихся в различных областях знаний, а также разработки новых образовательных стандартов, учебных планов и программ. При этом необходимо учитывать то обстоятельство, что по мере развития нанонауки все более будут востребованы специалисты, способные работать на стыке различных научно-технических направлений.

1.1 Основные понятия и определения.

К объектам наномира относятся объекты, характерные размеры которых лежат в пределах 1–100 нм. Такое размерное ограничение является условным. Главная особенность нанообъектов состоит в том, что в силу их малости в них проявляются особые свойства. Во многих случаях эти особые свойства могут проявляться и тогда, когда размеры нанообъектов превышают условно установленный предел в 100 нм.

Место нанообъектов в окружающем нас мире [1]:

Размерная область	Характерный размер	Объект
МАКРОМИР	10 м	Кит
	1 м	Человек
	10 см = 10^{-2} м	Птичье гнездо
	1 см = 10^{-2} м	Таракан
	1 мм = 10^{-3} м	Муравей, песчинка
МИКРОМИР	100 мкм = 10^{-4} м	Толщина листа бумаги, яйцеклетка, амeba
	10 мкм = 10^{-5} м	Толщина человеческого волоса, биоклетка
	1 мкм = 10^{-6} м	Эритроцит крови, кишечная палочка
НАНОМИР	100 нм = 10^{-7} м	Минимальный размер компонентов БИС
	10 нм = 10^{-8} м	Вирус
	1 нм = 10^{-9} м	Белковая молекула, диаметр спирали ДНК

К наноматериалам относятся такие материалы, которые характеризуются нанометровым масштабом размеров хотя бы в одном из трех измерений. При этом нанометровый масштаб размеров может относиться как к образцу материала в целом, так и к его структурным элементам. Соответственно, в первом случае нанообъектами является непосредственно образцы материалов, во втором – их структурные элементы.

Понятие «материалы» тесно связано с понятием «вещество».

Материалы – это такие вещества, которые используются или пригодны к использованию для решения практических задач. Вещества являются одним из видов материи. Основные характеристики веществ – структура и свойства. Структура веществ – это совокупность составляющих их элементов, обладающих устойчивыми взаимосвязями, обеспечивающими их целостность и сохранение их свойств. Свойства веществ – это их качественные или количественные признаки, которые отражают индивидуальность каждого из них или, наоборот, общность с другими веществами и проявляются при сравнении разных веществ.

Вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях: плазменном, газообразном, жидком и твердом. По своему происхождению вещества бывают как природными, так и синтетическими. Они могут обладать различными физическими, химическими или биологическими свойствами, которые зависят от их структуры.

Главное отличие материалов от веществ заключается в том, что материалы характеризуются функциональными свойствами, определяющими области их практического применения [1]. Материалы служат для осуществления производственной деятельности либо иной деятельности. На практике наибольшее распространение находят твердотельные материалы, обычно представляющие собой специально приготовленные образцы, которые обладают определенными конструктивными признаками, а именно: конфигурационными и размерными параметрами.

Наиболее характерными особенностями наноматериалов являются:

- появление нетрадиционных видов симметрии структуры и особых видов сопряжения границ раздела фаз;
- ведущая роль процессов самоорганизации в структурообразовании, доминирующих над процессами искусственного упорядочения;
- высокая полевая активность и каталитическая избирательность поверхности наночастиц и их ансамблей;
- особый характер протекания процессов передачи энергии, заряда и конформационных изменений, отличающихся низким энергопотреблением, высокой скоростью и наличием синергетических признаков.

К числу основных причин проявления вышеуказанных особенностей наноматериалов и наносистем относятся: высокая удельная поверхность и связанная с ней высокая энергетическая активность

наночастиц; повышенная роль размерных эффектов, которая проявляется как в индивидуальных наночастицах, так и в их ансамблях – из-за значительной площади границ раздела. Все это находит свое отражение в механизмах упорядочения наночастиц, свойствах наночастиц и их ансамблей, в закономерностях различных процессов.

Наноматериалы, также как и обычные материалы, могут находиться в различных агрегатных состояниях. На практике наибольшее распространение находят твердотельные наноматериалы.

Развитие наноматериалов происходит в тесной взаимосвязи с развитием нанотехнологий, которые представляют собой совокупность методов и средств, позволяющих контролируемым образом создавать наноматериалы, а также оперировать ими, т.е. применять их по тому или иному назначению.

Таким образом, нанотехнологии в общем случае обеспечивают решение следующих трех взаимосвязанных задач [1]:

- 1) получение наноматериалов с заданной структурой и свойствами,
- 2) применение наноматериалов по определенному назначению с учетом их структуры и свойств,
- 3) контроль (исследование) структуры и свойств наноматериалов как в ходе их получения, так и в ходе их применения.

1.2 Классификация наноструктур.

Наноматериалы имеют ряд структурных особенностей, которые обусловлены наличием параметров, которые могут относиться как к структуре в целом, так и к ее отдельным элементам. В свою очередь, структурные особенности наноматериалов находят свое отражение в необычном проявлении их свойств. Поскольку наноматериалы лежат в основе создания наносистем, то свойства наносистем в значительной степени зависят от свойств наноматериалов.

Существуют различные виды наноматериалов, каждый из которых характеризуется присущей ему спецификой структуры, и как следствие, свойств. Особенности наноматериалов и создаваемых на их основе наносистем проявляются, прежде всего, в размерных эффектах, среди которых особое место занимают квантовые эффекты.

Наноматериалы подразделяются по степени структурной сложности на наночастицы и наноструктурные материалы (рис. 1.1) [1].



Рисунок 1.1 Классификация наноматериалов по структурным признакам.

К наночастицам относятся:

- нанокластеры, среди которых различают упорядоченные нанокластеры, характеризующиеся наличием определенного порядка в расположении атомов или молекул и сильными химическими связями, и неупорядоченные нанокластеры – с отсутствием порядка в расположении атомов или молекул и слабыми химическими связями;
- нанокристаллы (кристаллические наночастицы), характеризующиеся упорядоченным расположением атомов или молекул и сильными химическими связями – подобно макрокристаллам.
- фуллерены, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру в виде сфероподобного каркаса;

- нанотрубки, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру в виде цилиндрического каркаса, закрытого с торцов каркасными куполами;
- супермолекулы, состоящие из «молекулы-хозяина» с пространственной структурой, в полости которого содержится «молекула-гость»;
- биомолекулы, представляющие собой сложные молекулы биологической природы, характеризующиеся полимерным строением (ДНК);
- мицеллы, состоящие из молекул поверхностно-активных веществ, образующих сфероподобную структуру;
- липосомы, состоящие из молекул особых органических соединений – фосфолипидов, образующих сфероподобную структуру.

Наноструктурные материалы представляют собой ансамбли наночастиц, играющих роль структурных элементов. Наноструктурные материалы подразделяются по характеру взаимосвязи наночастиц на консолидированные наноматериалы и нанодисперсии.

Консолидированные наноматериалы – это твердофазные материалы, состоящие из наночастиц, имеющих фиксированное пространственное положение в объеме материала и жестко связаны непосредственно друг с другом. К консолидированным наноматериалам относятся:

- нанокристаллические материалы, состоящие из нанокристаллов, которые обычно называют нанозернами, или нанокристаллитами;
- фуллериты, состоящие из фуллеренов;
- фотонные кристаллы, состоящие из пространственно упорядоченных элементов, которые сравнимы по размеру в одном, двух или трех направлениях с полудлиной световой волны;
- слоистые нанокомпозиты (сверхрешетки), состоящие из слоев различных материалов наноразмерной толщины.
- матричные нанокомпозиты, состоящие из твердофазной основы – матрицы, в объеме которой распределены наночастицы;
- нанопористые материалы, характеризующиеся наличием нанопор;
- наноаэрогели, содержащие прослойки наноразмерной толщины, разделяющие поры.

Нанодисперсии представляют собой дисперсные системы с наноразмерной дисперсной фазой.

К нанодисперсиям относятся указанные выше матричные нанокompозиты и нанопористые материалы, а также:

- нанопорошки, состоящие из соприкасающихся друг с другом наночастиц;
- наносуспензии, состоящие из наночастиц, свободно распределенных в объеме жидкости;
- наноэмульсии, состоящие из наночастиц жидкости, свободно распределенных в объеме другой жидкости;
- наноаэрозоли, состоящие из наночастиц или наночапель, свободно распределенных в объеме газообразной среды.

В наноматериалах имеют место те или иные особенности проявления эффектов, связанных с малыми размерами составляющих их структур. Так в нанокристаллических и нанопористых материалах увеличивается удельная поверхность, т.е. доля атомов, находящихся в тонком (~ 1 нм) приповерхностном слое. Это приводит к повышению реакционной способности, т.к. атомы, находящиеся на поверхности, имеют ненасыщенные связи в отличие от атомов в объеме, которые связаны с окружающими их атомами. Изменение соотношения атомов на поверхности и в объеме может привести к изменению порядка расположения атомов, межатомных расстояний, периодов кристаллической решетки. Размерная зависимость поверхностной энергии нанокристаллов предопределяет соответствующую зависимость температуры плавления, которая для нанокристаллов становится меньше, чем для макрокристаллов.

Наноматериалы служат основой для создания наносистем различного функционального назначения, которые подразделяются по принципу действия на электронные, оптические и механические (рис. 1.2) [1]. Действие электронных наносистем основано на преобразовании электрических сигналов, оптических – на преобразовании оптических сигналов в электрические и наоборот, механических – на преобразовании механического движения.

Совокупности наносистем образуют соответствующие отрасли наносистемной техники – наноэлектронику, нанооптику и наномеханику. Развитие различных типов наносистем идет в тесной взаимосвязи, что приводит к созданию более сложных по конструкции, интегрированных наносистем, таких как нанооптоэлектронные, наноэлектромеханические, нанооптомеханические и нанооптоэлектромеханические системы.

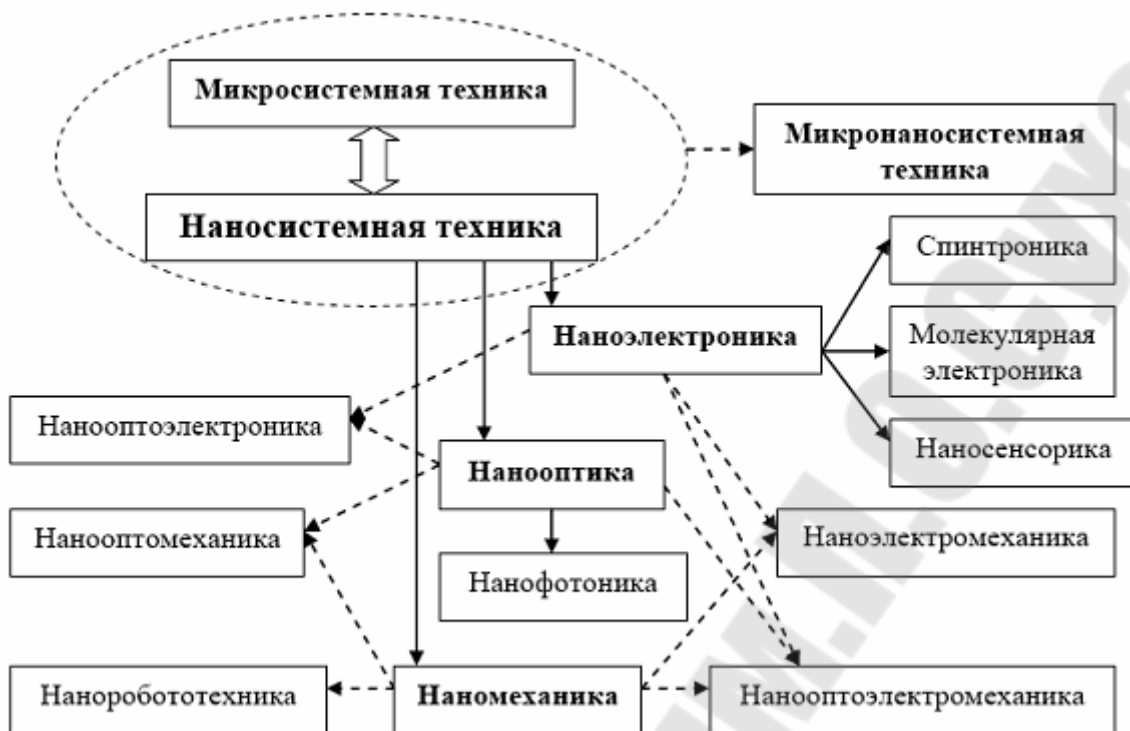


Рисунок 1.2 Классификация видов наносистемной техники по функциональному назначению.

1.3 Основные свойства наноматериалов.

Электронное строение и электропроводность наночастиц. При образовании кристаллической решетки твердого тела все электронные уровни (заполненные и не заполненные) у данного типа атомов смещаются из-за действия соседних атомов друг на друга [2], и из отдельных энергетических уровней уединенных атомов в твердом теле образуется зона энергетических уровней.

Самую верхнюю из заполненных электронами зон называют валентной. Ближайшая к ней незаполненная электронами зона – зона проводимости. Эти зоны отделены друг от друга запрещенной зоной, в которой электроны находиться не могут.

У проводников запрещенная зона практически отсутствует. Валентная зона вплотную прилегает к зоне проводимости или даже перекрывается ею, вследствие чего электроны в металле свободны и под влиянием слабых напряженностей приложенного электрического поля могут переходить из валентной зоны в зону проводимости. Отличительное свойство проводников – высокая электропроводность.

Полупроводники – вещества с шириной запрещенной зоны < 4 эВ. Отличительное свойство полупроводников – ярко выраженная

зависимость удельной проводимости от концентрации и вида примесей и дефектов в материале, а также от внешних воздействий (температуры, света, электрических и магнитных полей).

Диэлектрики – вещества, имеющие самую широкую запрещенную зону (более 4 эВ) и большое удельное электрическое сопротивление. У диэлектриков запрещенная зона настолько велика, что электронная проводимость пренебрежимо мала.

Магнитные свойства наночастиц. Магнитные свойства всех веществ связаны с магнитными моментами электрона и ядра. Магнитные моменты электрона возникают из-за вращения его как заряженной частицы вокруг ядра – орбитальный момент, так и из-за вращения вокруг собственной оси – спиновый момент. Полный магнитный момент атома – векторное суммирование моментов всех его электронов и ядра. Если в атоме четное число электронов, их магнитные моменты располагаются попарно противоположно, и большинство атомов в твердых телах не имеют магнитного момента. Атомы переходных металлов (Fe, Ni, Co), у которых внутренние d-орбитали заполнены не полностью, могут обладать магнитным моментом. Если магнитные моменты большого числа подобных атомов направлены одинаково, кристаллы этих атомов могут обладать ферромагнитными свойствами [2].

Различные способы применения магнитных материалов требуют разных типов кривой намагничивания и ее характеристик. В общем случае кривая намагничивания – это зависимость магнитных свойств материала от величины напряженности магнитного поля (рис. 1.3). В некоторых случаях наблюдается разный ход кривой для процессов намагничивания и размагничивания в случае смены направления магнитного поля. Участок, находящийся между двумя ветвями подобной кривой называется петлей гистерезиса.

Материалы, используемые в трансформаторах и вращающихся электрических машинах, подвергаются воздействию быстро меняющегося магнитного поля, так что им приходится перемагничиваться много раз в секунду. Это приводит к нагреву материала и потере эффективности, так как нагрев увеличивает энергию теплового движения частиц материала и снижает число одинаково направленных частиц, обеспечивающих ферромагнитные свойства. Подобный нагрев является следствием внутреннего трения, возникающего при непрерывной переориентации магнитных доменов. Величина потерь энергии в каждом цикле намагничивания будет пропорциональна площади, ограниченной петлей гистерезиса (коэрцитивной силе H_c). Для

подобного использования необходимы материалы с малой петлей гистерезиса.

Такие материалы называют магнитомягкими. С другой стороны, постоянные магниты, используемые для создания больших сильных магнитных полей, должны обладать большой петлей гистерезиса. Для них также требуются большие значения насыщения намагниченности. Такие материалы называют магнитожесткими.

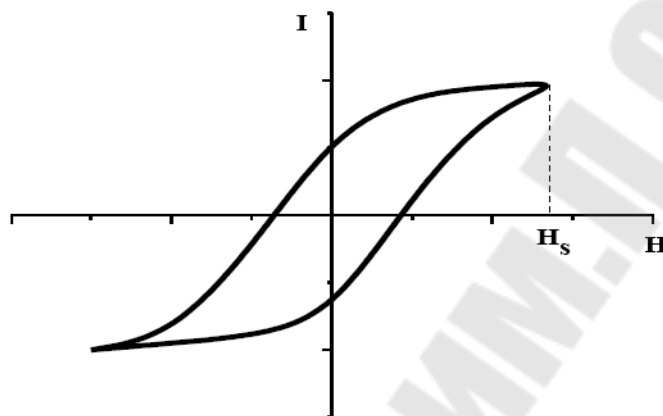


Рисунок 1.3 Кривая намагничивания материала:

I – намагниченность; H – напряженность намагничивающего поля;
 H_s – магнитное насыщение.

Наноструктурирование объемных магнитных материалов может применяться для создания материалов с заданным видом кривой намагничивания.

Долгое время считалось, что измельчение магнитного материала неизбежно приводит к увеличению коэрцитивной силы, к уменьшению магнитной проницаемости, к увеличению величины остаточной намагниченности. Результаты ранних исследований ферромагнитных нанокристаллов ряда веществ показали, что коэрцитивная сила растет при уменьшении нанокристаллов до некоторого критического размера. В частности, максимальные значения H_s достигаются для нанокристаллов Fe, Ni и Cu со средними диаметром 20-25, 50-70 и 20 нм соответственно.

Однако последние исследования показали, что хотя, действительно, можно существенно улучшить функциональные свойства магнитотвердых материалов путем уменьшения зерна до наноразмерного состояния, но также можно придать хорошие гистерезисные магнитные свойства магнитомягким материалам.

Магнитомягкие сплавы на основе железа с нанокристаллической структурой, представляющей собою зерна размером около 10 нм, получают из аморфных лент в результате проведения кристаллизационного отжига. Например, сплав Файнмет. Особенность его строения – двухфазная структура (нанокристаллы + остаточная аморфная фаза) – придает данному материалу гистерезисные магнитные свойства, близкие к свойствам лучших кристаллических и аморфных сплавов. Но, в отличие от них, одновременно обладают высокой индукцией насыщения H_s , которая в два раза превышает значение для традиционных магнитомягких материалов и сопоставима с соответствующей величиной для высококремнистых электротехнических сталей.

Оптические свойства наночастиц. Дисперсность систем, состоящих из наночастиц, обуславливает их оптическую неоднородность (анизотропию) и изменение интенсивности оптических явлений с ростом или уменьшением размеров частиц дисперсной фазы [2]. Лучи, направленные на дисперсные системы, попадая на поверхность частиц, отражаются под различными углами, что обуславливает выход лучей из системы в разных направлениях. Прямому прохождению лучей через дисперсную систему также препятствуют многократные отражения и преломления при переходах от частиц к дисперсионной среде и наоборот.

В результате с ростом неоднородности и объема системы снижается интенсивность светопропускания и возрастает интенсивность светопреломления и светоотражения. При определенной дисперсности и концентрации дисперсной фазы наблюдается полное рассеяние света дисперсной системой (опалесценция).

Механические свойства наноматериалов. Среди особенных механических свойств нанокристаллических материалов следует отметить их необычайно высокую твердость. Твердость характеризует сопротивление материала пластической деформации при вдавливании в него более твердого тела. В основном твердость определяется пределом текучести. Размер зёрен оказывает заметное влияние на твердость. Ранее этот эффект был хорошо изучен на металлах, сплавах и керамике с размером зерен диаметром более 1 мкм.

В целом рассмотрение совокупности свойств металлических и керамических нанокристаллических материалов показывает, что твердость растет при уменьшении размера зерна до некоторой критической величины $D_{кр}$, а при $D < D_{кр}$ твердость в общем случае уменьшается [2].

Термические свойства наночастиц. В соответствии с принципом П. Эренфеста, геометрия частиц влияет на физические свойства веществ. Подтверждением этого является разная зависимость теплоемкости твердых тел при постоянном объеме (C_v) от температуры в области достаточно низких температур. Экспериментально установлено, что для слоистых структур (например, для графита и галлия) вместо закона кубов Дебая для изотропных материалов выполняется закон квадратов, а для цепочечных структур (кристаллы селена, HF , BiO_3 и MgSiO_3) имеет место линейная зависимость [2].

Размерный эффект температуры плавления имеет место для нанокристаллов размером менее 10 нм. Для нанокристаллов размером более 10 нм этот эффект практически не проявляется, и наночастицы при плавлении ведут себя подобно массивным образцам.

Теплоемкость наночастиц Ni с размерами ~ 20 нм почти в 2 раза больше теплоемкости массивного никеля при температуре 300–800 К. Аналогично теплоемкость наночастиц Cu с размерами ~ 50 нм почти в 2 раза больше теплоемкости массивной меди при температуре менее 450 К. Теплоемкость наночастиц Ag с размерами 10 нм в области очень низких температур 0,05–10,0 К в магнитном поле при $T > 1$ К в 3–10 раз больше теплоемкости массивного серебра.

Катализ химических реакций. Катализаторами являются вещества, изменяющие (чаще всего увеличивающие) скорость химической реакции. При этом катализатор вступает в химическое взаимодействие с исходными веществами, но не входит в состав продуктов реакции. Катализируемые реакции протекают при более низких температурах, чем не катализируемые, и являются селективными, то есть ускоряется только одно из возможных направлений реакции. Все катализаторы можно разделить на две большие группы [2]: гомогенные, т.е. находящиеся в одной фазе с реагентами, и гетерогенные, находящиеся в разных агрегатных состояниях с реагирующими веществами.

Необычные физико-химические свойства наноматериалов [2]:

- изменение кристаллической структуры;
- изменение электронной структуры;
- высокие коэффициенты диффузии;
- сверхпластичность;
- отсутствие дислокаций (высокая прочность);
- высокая удельная поверхность;
- повышенная каталитическая активность;
- высокая реакционная способность.

Различают классические и квантовые *размерные эффекты*. Классические размерные эффекты наблюдаются в поведении статической электропроводности тонких металлических и полупроводниковых пленок и проволок, толщина которых сравнима с длиной свободного пробега электронов. При уменьшении толщины удельное сопротивление монотонно возрастает, что связано с дополнительным рассеянием электронов на границах образца. Величина удельного сопротивления существенно зависит от характера рассеяния (зеркального или диффузного).

Во внешнем магнитном поле размерные эффекты могут возникать, когда толщина сравнима с размерами орбиты электронов проводимости в магнитном поле. Квантовые размерные эффекты обнаруживаются в случае, когда толщина пленки или диаметр проволоки сравнимы с дебройлевской длиной волны электрона. Размерные эффекты связаны с квантованием квазиимпульса электрона, вследствие чего энергетические зоны электронного спектра расщепляются на подзоны (зонная теория). Квантовые размерные эффекты проявляются в осцилляционной зависимости удельного сопротивления и других характеристик (кинетический коэффициент) от толщины образца.

Анизотропные размерные эффекты наблюдаются в анизотропных проводниках (как при естественной анизотропии, так и наведенной магнитным полем, давлением и т.д.) с несколькими группами носителей заряда (электроны, дырки). Пропускание тока через образец сопровождается пространственным разделением носителей, относящихся к разным группам, в направлении, перпендикулярном к току. Если диффузионная длина носителей сравнима с поперечными размерами образца, такое разделение носителей приводит к существенной размерной зависимости электропроводности и других кинетических коэффициентов.

Туннельный эффект является принципиально квантовомеханическим эффектом, не имеющим аналога в классической физике. Он основан на корпускулярно-волновом дуализме – двойственной природе элементарных частиц. С точки зрения классической механики никакое материальное тело, имеющее энергию E , не может преодолеть потенциальный барьер высотой V_0 , если $V_0 > E$. Например [2], если принять за материальное тело мяч, а за потенциальный барьер – высокий бетонный забор, то, кинув мяч в сторону забора недостаточно высоко – так, что его энергии не хватит на перелет стоящего перед ним барьера, он, ударившись о преграду, отскочит назад. Но если в качестве материального тела рассмотреть электрон, то оказывается,

что даже если высота потенциального барьера выше, чем собственная энергия электрона, он с определенной вероятностью может оказаться с другой стороны барьера, лишь незначительно изменив свою энергию, как если бы в заборе оказалась некая дыра (туннель). Туннелирование является следствием того, что электрону присущи как корпускулярные, так и волновые свойства. Будь электрон классической частицей, обладающей энергией E , он, встретив на своем пути преграду, требующую для преодоления большей энергии, должен был бы отразиться от этой преграды. Но, будучи одновременно и волной, он проходит сквозь эту преграду, подобно тому, как рентгеновские волны свободно проходят сквозь материальные объекты.

Над поверхностью любого проводника или полупроводника всегда наблюдается некоторое количество свободных электронов, вышедших за его пределы не в результате термоэлектронной эмиссии, а благодаря туннельному эффекту. Если взять два проводящих вещества, расположить их на расстоянии 0,5 нм друг от друга и приложить к ним сравнительно малую разность потенциалов (0,1–1 В), то между ними возникнет электрический ток, обусловленный туннельным эффектом, который называется туннельным током.

Самосборка. Чтобы материалы обладали высоким качеством, они должны быть хорошо структурированы на уровне атомов и молекул. Одним из нанотехнологических способов создания таких заданных структур является самосборка. Самосборка широко распространена в живой природе. Структура всех тканей определяется их самосборкой из клеток, структура самих клеток определяется самосборкой из отдельных молекул и т.д.

1.4 История развития нанотехнологий и наноматериалов.

Хронология значимых событий в развитии нанотехнологий [3]:

- в 1931 г. немецкие физики М. Кнолл и Э. Руска создали электронный микроскоп, впервые позволивший исследовать нанообъекты;
- в 1959 г. Р. Фейнман прочитал лекцию «Там внизу много места» в Калифорнийском технологическом институте на ежегодной встрече Американского физического общества, в которой заложил основные принципы нанотехнологий и предсказал перспективность их развития;
- в 1966 г. Р. Янг предложил идею использования пьезодвигателей, которые в настоящее время обеспечивают перемещения острия зонда сканирующего туннельного микроскопа с точностью до 10^{-2} нм;

- в 1968 г. Альфред Чо и Джон Артур разработали теоретические основы нанотехнологии обработки поверхностей;
- в 1971 г. компаниями Bell и IBM (США) получены первые одноатомные полупроводниковые пленки – «квантовые ямы». Началась эпоха практической нанотехнологии;
- в 1974 г. японский физик Норио Танигучи в своем докладе «Основные принципы нанотехнологий» ввел в научный оборот слово «нанотехнология», которым предложил называть процессы, происходящие в областях размером менее одного микрона;
- в 1982 г. немецкие физики Г. Бинниг и Г. Рорер создали сканирующий туннельный микроскоп, показывающий отдельные атомы;
- в 1985 г. американские физики Р. Керл, Х. Крото и Р. Смэйли открыли фуллерен – молекулу, по форме напоминающую футбольный мяч и содержащую 60 атомов углерода, чем предопределили стремительное развитие технологии углеродных нанотрубок;
- в 1986 г. появился сканирующий атомно-силовой микроскоп;
- в 1986 г. выходит книга Эрика Дрекслера «Машины творения: грядет эра нанотехнологий». В ней дано описание молекулярных самовоспроизводящихся роботов, способных производить сборку молекул; американский физик А. Эшкин создает лазерный пинцет – устройство манипулирования микро- и нанообъектами с помощью сфокусированного лазерного луча;
- в 1987 г. французский физик Ж.М. Лен вводит в обиход понятия «самоорганизация» и «самосборка»;
- в 1989 г. показана возможность создания молекулярных автоматов. С помощью СТМ были набраны три буквы (IBM) из 35 атомов ксенона на грани кристалла никеля. Дальнейшие работы подтвердили возможность «надежного закрепления» атомов на поверхностях, выполненных из различных материалов. Субмолекулярная сборка с этого момента становится реальностью;
- в 1991 г. японским физиком С. Ииджимой получены первые углеродные нанотрубки;
- в 1998 г. созданы первые полевые транзисторы на основе нанотрубок, разработана технология создания нанотрубок длиной 300 нм;
- в 1999 г. американскими физиками М. Ридом и Дж. Туром разработаны единые принципы манипуляции как одной молекулой, так и молекулярными цепочками;
- в 2000 г. российскому ученому Жоресу Алферову присуждена Нобелевская премия по физике за развитие полупроводниковых гете-

роструктур, ставших основой многочисленных нанoeлектронных устройств;

– в 2001 г. специалистами компании IBM созданы первые образцы логических микросхем на основе полевых транзисторов на углеродных нанотрубках;

– в 2002 г. голландский ученый С. Деккер путем синтеза углеродной нанотрубки с молекулой ДНК создал первый бионаномеханизм;

– в 2004 г. российские ученые А. Гейм и К. Новоселов получили первые образцы графена (двумерного материала с гексагональной решеткой, состоящего из атомов углерода), за что в 2010 г. удостоились Нобелевской премии;

– в 2007 г. интернациональной группой физиков разработан сканирующий электронный микроскоп разрешением в 0,05 нм; группой американских ученых разработана технология сканирующей нанолитографии с разрешением 12 нм и скоростью нанесения дорожек более 1 мм/с.

Нынешний период в развитии наноматериалов характеризуется резкой активизацией исследований и разработок в данной области, вложением в них существенных инвестиций. Особенно ярко эти тенденции проявляются в ведущих индустриальных странах мира.

В 2001 г. в США была утверждена Национальная Нанотехнологическая Инициатива, на реализацию которой правительство выделило около 500 миллионов долларов в год. Основная идея этой программы была сформулирована следующим образом: «Национальная Нанотехнологическая Инициатива определяет стратегию взаимодействия различных федеральных ведомств США с целью обеспечения приоритетного развития нанотехнологий, которая должна стать основой экономики и национальной безопасности США в первой половине XXI века».

Япония также уделяет значительное внимание развитию нанотехнологий. В 2000 году Японская Экономическая Ассоциация организовала специальный отдел по нанотехнологиям при промышленно-техническом комитете, а в 2001 году был разработан общий план развития нанотехнологических исследований. Государственные расходы Японии на развитие нанотехнологий в 2001 году составили около 420 миллионов долларов.

Страны Западной Европы начали проводить исследования в области нанотехнологий в рамках соответствующих национальных программ. При этом объемы финансирования этих исследований значи-

тельно меньше, чем в США и Японии. В ФРГ нанотехнологические исследования поддерживаются в основном Министерством образования, науки, исследований и технологий.

В Англии руководство развитием нанотехнологий осуществляет Совет по физико-техническим исследованиям, а также Национальная физическая лаборатория. Во Франции стратегию развития нанотехнологий определяет Национальный Центр научных исследований.

Все больше внимания уделяется развитию нанотехнологий в Китае, Южной Корее, ряде других развивающихся стран. В последние годы нанотехнологические исследования начали проводиться в странах СНГ, в частности, в России, Украине, Беларуси, как правило, в рамках государственных научных программ.

Предполагается, что в ближайшие годы государственные инвестиции в ведущих индустриальных странах мира на исследования в области нанотехнологий существенно возрастут. При этом намеченные исследования будут нацелены на решение ряда конкретных задач, такие как:

- создание сверхминиатюрных транзисторов и запоминающих устройств с мультитерабитовым объемом памяти;
- повышение быстродействия компьютеров в миллион раз;
- создание сверхпрочных материалов и разработка на их основе новых транспортных средств;
- разработка генетических и медицинских препаратов против раковых заболеваний; разработка новых материалов и процессов для защиты окружающей среды и др.

Тема 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

- 2.1 Структура наноматериалов.
- 2.2 Методы электронной микроскопии.
- 2.3 Спектроскопические методы.
- 2.4 Дифракционные методы.

2.1 Структура наноматериалов.

Для исследования наноматериалов в принципе могут применяться практически те же методы, что и для исследования обычных кристаллических материалов. Однако у наноматериалов существует особая специфика, которая заключается в предъявлении повышенных требований к разрешающей способности методов, а именно возможность исследовать участки поверхности образцов с размерами менее 100-200 нм. Таким образом, можно выделить ряд методов структурного и химического анализа, применение которых позволяет учесть специфику наноматериалов.

Свойства наноматериалов в значительной степени определяются характером распределения, формой и химическим составом кристаллитов (наноразмерных элементов), из которых они состоят. По форме кристаллитов наноматериалы можно разделить (рис. 2.1) [4, 5] на слоистые (пластинчатые), волокнистые (столбчатые) и равноосные. Толщина слоя, диаметр волокна и размер зерна при этом принимают значения порядка 100 нм и менее. Исходя из особенностей химического состава кристаллитов и их границ обычно выделяют четыре группы наноматериалов. К первой относят такие материалы, у которых химический состав кристаллитов и границ раздела одинаковы. Их называют также однофазными. Примерами таких материалов являются чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой и слоистые поликристаллические полимеры. Ко второй группе относят материалы, у которых состав кристаллитов различается, но границы являются идентичными по своему химическому составу. Третья группа включает наноматериалы, у которых как кристаллиты, так и границы имеют различный химический состав. Четвертую группу представляют наноматериалы, в которых наноразмерные выделения (частицы, волокна, слои) распределены в матрице, имеющей другой химический состав. К этой группе относятся в частности дисперсно-упрочненные материалы.

Характер распределения	кристаллитное			матричное
	состав кристаллитов и границ одинаковый	состав кристаллитов различен при одинаковом составе границ	состав и кристаллитов и границ различный	
Химический состав				кристаллиты распределены в матрице другого состава
Форма кристаллитов:				
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

Рисунок 2.1 Основные типы структуры наноматериалов [4, 5].

2.2 Методы электронной микроскопии.

Для исследования наноматериалов необходимо иметь информацию об их атомарной структуре, т.е. определить типы атомов, которые являются строительными блоками вещества, и их взаимное расположение в материале. Таким образом, к задачам нанотехнологии можно отнести определение размеров наночастиц и визуализацию отдельных атомов.

Микроскопия. Один из первых микроскопов был изобретен в 1609-1610 гг. Галилеем. Он состоит из 2 систем линз – окуляра и объектива. Объектив, расположенный близко к образцу, создает первое увеличенное изображение объекта, которое еще раз увеличивается окуляром, который помещают ближе к глазу наблюдателя. Английский физик Джон Рэлей в 70-х годах XIX в сформулировал принцип, в соответствии с которым предельное разрешение микроскопа не может быть больше половины длины волны освещающего объект света. Разрешающая способность (способность различать тонкие детали) оптического микроскопа ограничена длиной волны фотонов видимого света. Наиболее мощные оптические микроскопы могут обеспечить наблюдение деталей с размером 0,1–0,2 мкм (100–200 нм). Если мы

захотим увидеть более тонкие детали, необходимо сократить длину волны, которая освещает объект исследования. Для этого можно использовать не фотоны, а, например, электроны, длина волны которых намного меньше.

Электронные микроскопы. Принцип работы просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Конструкция ПЭМ (рис. 2.2) [5, 6] похожа на схему обычного оптического микроскопа, где вместо лучей света используются электроны. Источник света заменен электронной пушкой. Испускаемые пушкой электроны проходят через электронную линзу-конденсор, регулирующая интенсивность потока излучения и освещаемую площадь поверхности образца, а затем через линзу-объектив проектируются на люминесцентный экран, под которым располагается фотокамера. В установке должен поддерживаться высокий вакуум.

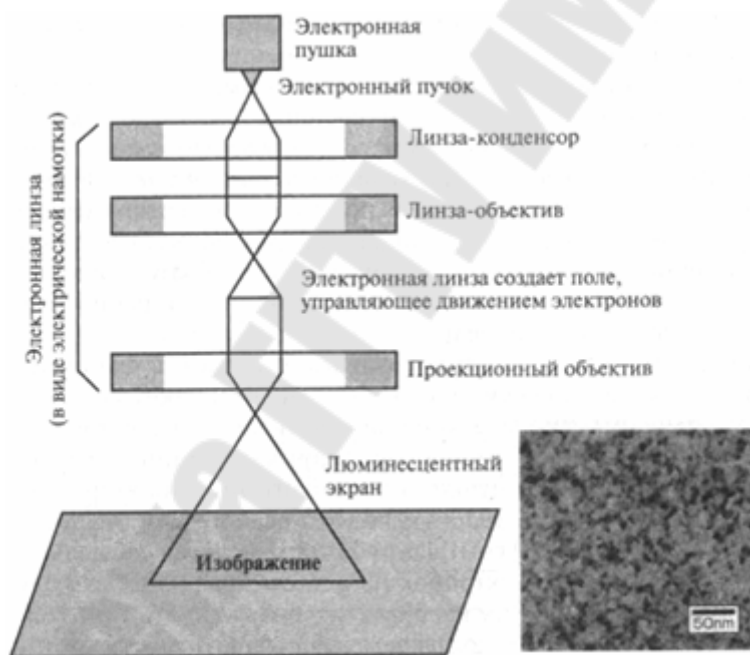


Рисунок 2.2 Схема просвечивающего электронного микроскопа.

Исследуемые образцы должны быть очень тонкими, так как их толщина определяет размер деталей на изображении.

Электронный луч, «просвечивая» тонкий слой вещества, позволяет получать изображение дефектов и неоднородностей кристаллической структуры с внутренней стороны вещества. Разрешающая способность новейших ПЭМ составляет 0,2 нм, это позволяет получать

фотографии отдельных атомов и молекул. В современных ПЭМ изображение регистрируется в цифровой форме.

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Поверхность тела сканируется электронным пучком, создаваемым внешним источником под напряжением порядка нескольких десятков киловольт. Облучаемая поверхность кристалла начинает излучать либо так называемые вторичные электроны, либо кванты света, которые регистрируются, усиливаются, преобразуются по интенсивности, после чего подаются на экран электронно-лучевой трубки, создавая видимое изображение поверхности (рис. 2.3) [5, 6]. Разрешающая способность СЭМ достигает 0,5 нм.

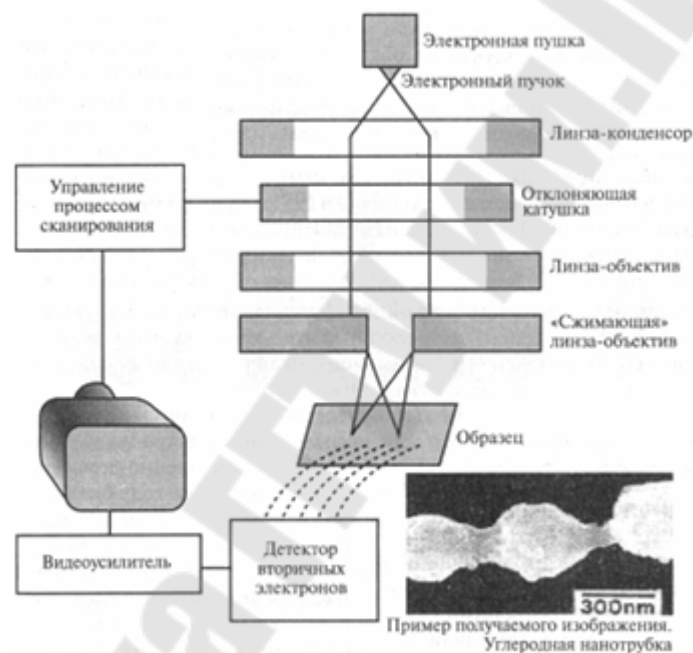


Рисунок 2.3 Схема сканирующего электронного микроскопа.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ). В результате взаимодействия генерируются низкоэнергетичные вторичные электроны, которые собираются детектором вторичных электронов. Интенсивность электрического сигнала детектора зависит как от природы образца (в меньшей степени), так и от топографии (в большей степени) образца в области взаимодействия. Таким образом, возможно, получить карту рельефа проанализированной зоны. Тонкий электронный зонд генерируется электронной пушкой, которая играет роль источника электронов, и фокусируется электронными линзами (обычно электромагнитными, иногда электростатическими). Сканирующие ка-

тушки отклоняют зонд в двух взаимоперпендикулярных направлениях, сканируя поверхность образца зондом, подобно сканированию электронным пучком экрана электронно-лучевой трубки телевизора (рис. 2.4) [5]. Источник электронов, электронные линзы (обычно тороидальные магнитные) и отклоняющие катушки образуют систему, называемую электронной колонной. В современных РЭМ изображение регистрируется в цифровой форме.

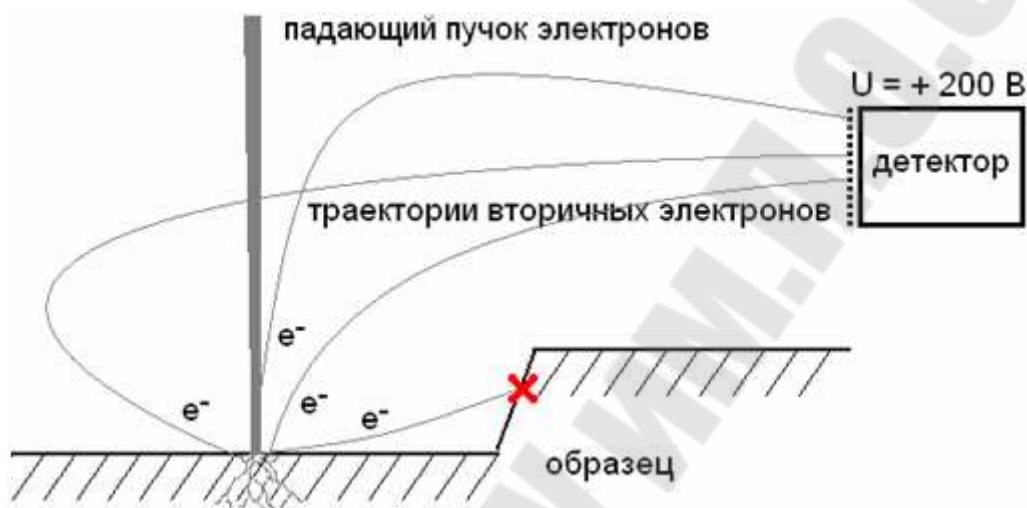


Рисунок 2.4 Принципиальная схема РЭМ.

Сканирующий ионный микроскоп (СИМ). Сканирующий ионный микроскоп по принципу действия схож с растровым электронным микроскопом, только вместо электронного пучка применяется фокусированный ионный пучок, который вызывает эмиссию вторичных электронов, регистрируемую детектором.

Ионно-полевая микроскопия дает разрешение, приближающееся к межатомным расстояниям. В ионно-полевом микроскопе на металлическую иглу с острым кончиком, находящуюся в камере с высоким вакуумом, подается положительный потенциал. Электрическое поле, и его градиент вблизи острия весьма велики, так что остаточные молекулы газа при приближении к нему ионизируются, передавая электроны игле, и заряжаются положительно. Газообразные катионы отталкиваются иглой и летят от нее вдоль линий электростатического поля на расположенную вблизи фотопластинку, на которой при соударениях создаются засвеченные точки. Каждая точка на пластинке соответствует атому на кончике зонда. Распределение точек на фотопластинке представляет собой увеличенное изображение распределения атомов на вершине иглы.

Сканирующие зонды. Одним из первых инструментов, которые помогли инициировать нанотехнологическую революцию, были так называемые сканирующие зонды. Все типы сканирующих зондов основаны на идее, впервые разработанной лабораторией ИВМ в 1980-х гг. Идея: если провести пальцем по поверхности, легко отличить бархат от стали или дерево от смолы. Различные материалы с различной силой действуют на палец, когда им проводят по различным поверхностям. В данных экспериментах палец действует как структура измерения силы. Им легче провести по атласной простыне, чем по нагретой смоле, поскольку нагретая смола оказывает более сильное сопротивление пальцу. Данная идея положена в основу сканирующего микроскопа, одного из распространенных сканирующих зондов. В частности, к ним относятся сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), атомарно-силовой микроскоп (АСМ), сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП).

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). В таких микроскопах (рис. 2.5) [5] атомарная структура изучается за счет регистрации туннельного тока, протекающего между зондом и изучаемым участком поверхности. Величина туннельного тока определяется структурными особенностями поверхности.

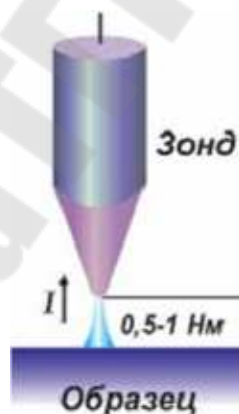


Рисунок 2.5 Схема сканирующего туннельного микроскопа.

Сканирующие зондовые микроскопы могут использоваться не только для изучения поверхностей с атомарной точностью, но и для работы в других режимах, например, для измерения электрических или магнитных полей. Их применение стимулировало значительный прогресс в исследовании полупроводниковых, металлических и биологических материалов.

В последнее время технику СЗМ стали использовать и для гораздо более важных целей – для сверхточной обработки поверхностей материалов и для целенаправленной манипуляции отдельными атомами и молекулами. Принцип действия основан на туннельном эффекте, позволяющем контролировать положение отдельных атомов. Между зондом и поверхностью приложено электрическое напряжение, в результате чего возникает туннельный ток, величина которого позволяет фиксировать особенности структуры образца.

При этом зонд должен находиться на расстоянии 1 мкм от образца. При идеальной «остроте» зонда точность описания будет соответствовать отдельным атомам. В реальных установках применяют пьезоэлементы из специальной керамики, в которой изменения приложенного электрического напряжения вызывают механическое сжатие. Технические проблемы обусловлены тем, что движение зонда должно регистрироваться и контролироваться с высокой атомарной точностью.

Атомно-силовой микроскоп. Сканирующий прибор, измеряющий не туннельный ток, а силу связей между атомами вещества. В этом микроскопе регистрируют изменения силы притяжения иглы к поверхности. Игла расположена на конце кантилевера, способного изгибаться под действием небольших межатомных сил, которые возникают между поверхностью образца и кончиком острия иглы.

Атомный силовой микроскоп может использоваться для определения микрорельефа поверхности любых веществ, как проводящих, так и непроводящих, с его помощью можно наблюдать всевозможные несовершенства структуры, локализованные на изучаемых поверхностях, например, дислокации или заряженные дефекты, а также всякие примеси.

Кроме того, АСМ позволяет выявить границы различных блоков в кристалле, в частности доменов. В последнее время с помощью атомного силового микроскопа физики стали интенсивно изучать биологические объекты, например, молекулы ДНК и другие макромолекулы, главным образом для целей нарождающегося и, судя по всему, чрезвычайно перспективного направления – биомолекулярной технологии. АСМ позволяет получать изображение поверхности вплоть до ангстремов. Это объясняется тем, что в АСМ нет ограничений на близость острия зонда к исследуемой поверхности, так как АСМ применяют для изучения материалов – диэлектриков, в которых токи не возникают.

На основе атомно-силовой микроскопии были созданы и другие методики:

– Магнитно-силовой микроскоп (МСМ) – в качестве зонда используют намагниченное острие.

– Электросиловой микроскоп (ЭСМ) – в нем острие и образец рассматриваются как конденсатор, измеряется изменение емкости вдоль образца.

– Сканирующий тепловой микроскоп – регистрирует распределение температуры по поверхности образца.

– Атомно-силовой акустический микроскоп – позволяет очень точно измерять модуль Юнга в каждой точке как мягких, так и твердых образцов.

Одним из недостатков АСМ является то, что он не способен изучить глубинную структуру образца, ведь зонд скользит по поверхности.

Микроскопия латеральных сил (LFM) Lateral Force Microscopy – измеряет боковое отклонение (скручивание) консоли, которое возникает в результате воздействия поверхности образца на консоль в направлении параллельно плоскости образца (рис. 2.6) [5].

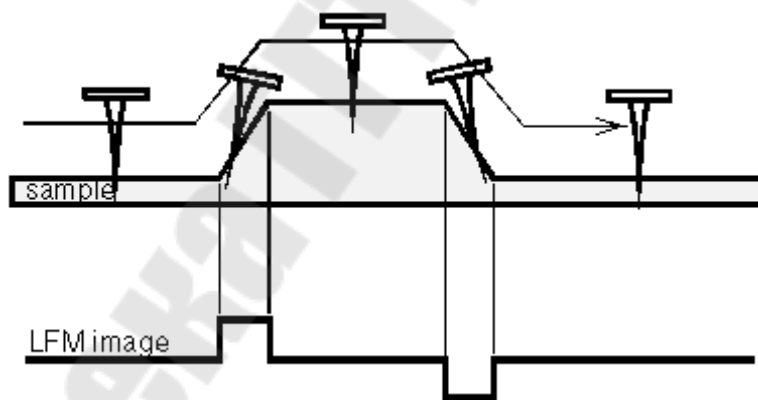


Рисунок 2.6 Схема работы LFM.

Примеры применения: трибология – изменения силы трения – острия кантилевера с поверхностью (из-за неоднородности материала поверхности), для получения изображения краев поверхности с сильно неоднородным рельефом.

Оптическая микроскопия ближнего поля (ОМБП). В качестве зонда – миниатюрная диафрагма с отверстием в несколько нанометров. Видимый свет (с длиной волны несколько сот нанометров) про-

никает в такое маленькое отверстие, но не далеко, а на расстояние, сопоставимое с размерами отверстия – «ближнее поле» (в соответствии с законами квантовой механики). В пределах «ближнего поля» образец взаимодействует со светом: отраженный от него свет дает видимый сигнал. Перемещая диафрагму в непосредственной близости от образца, как в туннельном микроскопе, получим поточечное изображение поверхности.

Наноиндентирование. Для исследования механических свойств различных материалов в нанометровом диапазоне широко применяется метод определения микротвердости вещества – наноиндентирование. Метод заключается в прецизионном погружении зонда в поверхность образца на глубину нескольких нанометров и непрерывной регистрации прилагаемого усилия. Затем по этим данным строится диаграмма «сила давления – глубина погружения», из которой можно извлечь десятки параметров, характеризующих материал на нанометровом уровне.

2.3 Спектроскопические методы.

Методы спектрального анализа – это физические методы качественного и количественного определения состава вещества, основанные на получении и исследовании его спектров. Основа спектрального анализа – спектроскопия атомов и молекул. Спектр – это совокупность колебаний, на которые может быть разложено данное сложное колебание. Спектроскопия – раздел физики, посвященный изучению спектров электромагнитного излучения.

Методами спектроскопии изучают уровни энергии атомов, молекул и образованных из них макроскопических систем, а также квантовые переходы между уровнями энергии, что дает информацию о строении и свойствах вещества. Атомные спектры получаются при испускании или поглощении электромагнитного излучения свободными или слабо связанными атомами (например, в газах или парах). Молекулярные спектры испускания, поглощения и комбинационного рассеяния света принадлежат свободным или слабо связанным между собой молекулам. Они гораздо сложнее атомных спектров, что определяется большой сложностью внутренних движений в молекуле, т.к. кроме движения электронов относительно двух или более ядер в молекуле происходит колебательное движение ядер (вместе с окружающими их электронами) около положения равновесия и вращательное движение ее как целого. Электронному, колебательному и враща-

тельному движению молекулы соответствуют три типа уровней энергии и три типа молекулярных спектров [1].

Спектроскопия в зависимости от диапазона длин электромагнитных волн подразделяется на радиоспектроскопию; оптическую (в том числе инфракрасную и ультрафиолетовую); рентгеновскую спектроскопию. Одним из видов ультрафиолетовой и рентгеновской спектроскопии является фотоэлектронная спектроскопия. Особую область исследований представляет ядерная спектроскопия, в которую включают гамма-, альфа- и бета-спектроскопии; из них только гамма-спектроскопия относится к спектроскопии электромагнитного излучения.

Атомный спектральный анализ (АСА) определяет элементный состав образца по атомным (ионным) спектрам испускания и поглощения; молекулярный спектральный анализ (МСА) – молекулярный состав вещества по молекулярным спектрам поглощения, люминесценции и комбинационного рассеяния света. Эмиссионный спектральный анализ производят по спектрам испускания атомов, ионов и молекул, возбужденным различными источниками электромагнитного излучения в диапазоне от гамма-излучения до радиоволнового; абсорбционный – осуществляют по спектрам поглощения анализируемых объектов (атомов, молекул, ионов вещества) [1].

Метод рентгеновской спектроскопии представляет собой элементный анализ вещества по его рентгеновским спектрам. Качественный анализ выполняют по спектральному положению характеристических линий в спектре испускания исследуемого образца.

Оже-спектроскопия как разновидность электронной спектроскопии основана на измерении энергии и интенсивности токов оже-электронов, эмитированных из атомов, молекул и твердых тел при оже-эффекте, представляющем собой процесс, включающий в себя заполнение электроном вакансии, образованной на одном из внутренних уровней атома, с передачей безизлучательным путем выделенной при этом энергии электрону другого (вышележащего) уровня с переводом его в возбужденное состояние. Энергия оже-электронов определяется природой испускающих их атомов и их химическим окружением, что позволяет определять атомы в соединениях и получать информацию об их химическом состоянии. Оже-спектроскопию применяют как для фундаментальных исследований, так и для элементного анализа. В зависимости от способа возбуждения атомов – электронным, фотонным, ионным пучками – различают электронную, фо-

тоэлектронную и ионную оже-спектроскопию (соответственно ЭОС, ФОС и ИОС).

Метод фотоэлектронной спектроскопии, предназначенный для изучения строения вещества, основан на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии (испускание электронов твердыми телами под действием электромагнитного излучения). Измеряя энергетический спектр электронов, можно определить энергии их связи и уровни энергии в исследуемом веществе [1].

В фотоэлектронной спектроскопии применяются монохроматическое рентгеновское или УФ излучение. Спектр фотоэлектронов исследуют при помощи электронных спектрометров высокого разрешения.

Метод позволяет исследовать как внешние, так и внутренние электронные оболочки атомов и молекул. Для молекул энергии связи электронов на внутренних оболочках атомов зависят от типа химической связи, поэтому метод успешно применяется для определения состава вещества и для исследования химической связи.

Инфракрасная спектроскопия – это раздел оптической спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ИК области спектра. Инфракрасная спектроскопия занимается главным образом изучением молекулярных спектров, так как в ИК области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул.

Инфракрасная спектроскопия исследует ИК спектры как поглощения, так и излучения. При прохождении ИК излучения через вещество происходит его поглощение на частотах, совпадающих с некоторыми собственными колебательными и вращательными частотами молекул или с частотами колебаний кристаллической решетки. В результате интенсивность ИК излучения на этих частотах падает – образуются полосы поглощения. Количественная связь между интенсивностью прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения и величинами, характеризующими поглощающее вещество, дается законом Бугера-Ламберта-Бера. На практике обычно ИК спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от частоты (или длины волны) ряда величин, характеризующих поглощающее вещество: коэффициент пропускания; коэффициент поглощения; оптическая плотность. Исследование ИК спектров твердых, жидких и газообразных сред обычно производится с помощью различных ИК спектрометров.

Комбинационное рассеяние света (КРС) – это рассеяние света веществом, сопровождающееся заметным изменением частоты рассеиваемого света. Если источник испускает линейчатый спектр, то при КРС в спектре рассеянного излучения обнаруживаются дополнительные линии, число и расположение которых тесно связаны с молекулярным строением вещества. При КРС преобразование первичного светового потока сопровождается обычно переходом рассеивающих молекул на другие колебательные и вращательные уровни энергии, причем частоты новых линий в спектре рассеяния являются комбинациями частоты падающего света и частот колебательных и вращательных переходов рассеивающих молекул – отсюда и название КРС [1].

Для наблюдения спектров КРС необходимо сконцентрировать интенсивный пучок света на изучаемом объекте. В качестве источника возбуждающего света применяют ртутную лампу, в последнее время чаще лазеры.

Рассеянный свет фокусируется и регистрируется фотографическим или фотоэлектрическим методом.

КРС является эффективным методом исследования строения молекул и их взаимодействия с окружающей средой. Существенно, что спектр КРС и ИК спектр поглощения не дублируют друг друга, поскольку определяются различными правилами отбора, определяющими возможные квантовые переходы для атомов, молекул, атомных ядер. Сопоставление частот, наблюдаемых в спектре КРС и ИК спектре одного и того же соединения, позволяет судить о симметрии молекулы и ее структуре. Специфичность спектров КРС соединений позволяет идентифицировать их и обнаруживать в смесях.

Люминесцентный анализ исследования различных объектов основан на наблюдении их люминесценции. При люминесцентном анализе наблюдают либо собственное свечение исследуемых объектов (например, паров исследуемого газа), либо свечение специальных люминофоров, которыми обрабатывают исследуемый объект. Чаще всего возбуждают фотолюминесценцию объекта, однако в некоторых случаях применяют катодолюминесценцию, радиолюминесценцию и хемилюминесценцию. Фотовозбуждение обычно производят кварцевыми ртутными лампами, а также ксеноновыми лампами, электрической искрой, лазерным лучом. Регистрируют люминесценцию обычно визуально или с помощью фотоэлектронных приборов, которые повышают точность люминесцентного анализа.

Радиоспектроскопия – исследует переходы между энергетическими уровнями квантовой системы, индуцированные электромагнитным излучением радиодиапазона. Многообразие резонансных явлений, вызванных этими переходами, обуславливает популярность методов радиоспектроскопии. Их применяют для исследования веществ в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Метод мессбауэровской спектроскопии, предназначенный для изучения взаимодействия ядра с электрическим и магнитным полями, создаваемыми его окружением, основан на использовании эффекта Мессбауэра (испускание или поглощение γ -квантов атомными ядрами, связанными в твердом теле, не сопровождающееся изменением внутренней энергии тела). Эти взаимодействия вызывают сдвиги и расщепления уровней энергии ядра, что проявляется в сдвигах и расщеплениях мессбауэровских линий. Для наблюдения структуры мессбауэровских линий используется эффект Доплера (изменение частоты колебаний или длины волны, воспринимаемой наблюдателем, при движении источника колебаний и наблюдателя относительно друг друга).

2.4 Дифракционные методы исследования.

Дифракционные методы используются для исследования фазового состава и структуры кристаллических материалов. Они основаны на дифракции различных типов волн на периодической решетке кристалла. Кристалл при этом рассматривают как набор атомных плоскостей, от которых падающий луч отражается с соблюдением равенства углов падения и отражения [7].

В электрическом поле монохроматической электромагнитной волны электрон приходит в колебательное движение и становится источником вторичных сферических электромагнитных волн с той же длиной волны. Рассеивающими центрами становятся все электроны атома. Атомы различных элементов рассеивают рентгеновские лучи тем сильнее, чем большее число электронов входит в состав их электронных оболочек. Рассеивающая способность атомов определенного сорта, так называемая атомная амплитуда рассеяния f , характеризует отношение амплитуды волны, рассеянной атомом как целым, к амплитуде волны, рассеянной одним электроном [7].

Наиболее распространенным (из-за своей доступности) является *дифракция характеристического рентгеновского излучения*. Для получения такого излучения используют рентгеновские трубки разного типа, в которых разогнанные до энергии порядка 40 кэВ электроны

бомбардируют мишени (аноды) из различных металлов (наиболее распространены аноды из Cu, Co, Fe, Cr и Mo). Это приводит к появлению характеристических спектров излучения.

Рентгеновский дифрактометр состоит из источника излучения, систем фокусировки луча и регулировки положения и ориентации образца, системы детекции и системы анализа.

Поскольку положение дифракционных линий характеризует геометрию элементарной ячейки, а их интенсивность – расположение в ней атомов, то совокупность этих данных можно рассматривать как «рентгенографический паспорт» кристаллической фазы. Тогда анализ наличия в образце тех или иных фаз может быть сведен к сравнению экспериментальной дифрактограммы с эталонными, представленными в базе данных. Наиболее полной и регулярно пополняемой является база дифракционных стандартов PDF 2 ICDD, содержащая информацию о сотне тысяч неорганических и органических кристаллических фаз. Распространение базы происходит преимущественно в электронном виде, и поиск проводится с использованием разных алгоритмов автоматизации.

Основные возможности рентгенофазового анализа:

- 1) Качественный и количественный фазовый анализ;
- 2) Провести расчеты параметров кристаллических ячеек обнаруженных фаз;
- 3) Провести расчеты размеров блоков мозаики (Области когерентного рассеяния);
- 4) Провести расчеты локальной деформаций кристаллических ячеек обнаруженных фаз;
- 5) Провести расчеты упругих констант обнаруженных фаз;
- 6) Провести анализ расположения атомов в кристаллической решетке;
- 7) Провести расчеты степени порядка в расположении атомов и осуществить многое другое.

Дифракция электронов. Метод электронной дифракции реализуется чаще всего в просвечивающих микроскопах, в которых электроны линейно разгоняются до энергий 100–1000 кэВ. Пучок электронов фокусируется при помощи системы электромагнитных линз и затем проходит сквозь, специальным образом приготовленный, тонкий образец, где и происходит процесс дифракции.

Электронная дифракция как метод структурного анализа неорганических соединений обладает рядом специфических черт: для по-

лучения необходимой структурной информации образец вещества может иметь поперечные размеры порядка 1 мкм.

К недостаткам метода (по сравнению с рентгеноструктурным анализом) могут быть отнесены:

- значительно меньшая точность определения межплоскостных расстояний (относительная точность порядка 2–5 %);

- локальность метода – при получении интегральной информации об образце возможно некоторое влияние оператора.

Дифракция тепловых нейтронов. Этот метод значительно реже, чем рентгено- и электронография, применяется для исследования твердофазных материалов, что связано с исключительно высокой стоимостью используемого оборудования.

Основными источниками нейтронов с требуемой энергией являются ядерные реакторы. Нейтронографические эксперименты осуществляют лишь в небольшом числе ядерных центров.

Нейтроны представляют собой идеальный инструмент для исследования различных веществ, высокая эффективность которого обусловлена их уникальными свойствами:

- нейтроны электрически нейтральны;
- нейтроны обладают магнитным моментом;
- энергия тепловых нейтронов близка к энергии коллективных возбуждений в кристаллах;

Нейтроны взаимодействуют с атомными ядрами, это обуславливает их большую «контрастность» (чувствительность) в различении атомов близко расположенных в периодической системе Менделеева.

Тема 3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

3.1 Способы получения наноразмерных материалов.

3.2 Получение фуллеренов и нанотрубок.

3.3 Получение нанокристаллических материалов.

3.4 Получение композиционных материалов.

3.1 Способы получения наноразмерных материалов.

В настоящее время разработано большое число методов получения наночастиц, позволяющих весьма точно регулировать размеры частиц, их форму и структуру. Лауреат нобелевской премии Т. Сведберг предложил разделить методы получения дисперсий на две группы: диспергационные (измельчение или распыление макроскопической фазы) и конденсационные (химическая или физическая конденсация). В то же время их можно разделить на три группы: физические, химические и механохимические методы (рис. 3.1) [2].



Рисунок 3.1 Способы получения наносистем.

В технологиях получения наноматериалов используют 2 подхода. Их принято называть технологиями «сверху-вниз» и «снизу-вверх» [2].

- Нанотехнологии типа «снизу-вверх» (англ. «bottom-up» nanotechnology) – технология получения наноструктурированных материалов, в которой реализуется образование наночастиц из атомов и молекул, т.е. достигается укрупнение исходных элементов структуры до частиц нанометрового размера. Этот процесс в основном происходит путем самосборки или каталитических химических реакций. Они распространены в биологических системах (живая природа).

- Нанотехнологии типа «сверху-вниз» (англ. «top-down» nanotechnology) – технология получения наноструктурированных материалов, в которой нанометровый размер частиц достигается с помощью измельчения крупных частиц, порошков или зерен твердого тела. Например, процесс литографии.

Для физических методов характерной особенностью является получение частиц путем диспергирования (подход «сверху»), для химических – получение частиц путем укрупнения отдельных атомов (подход «снизу»). Структура получаемых при этом частиц одинакового размера может различаться. При диспергировании до наночастиц, как правило, сохраняется структура исходного материала, при агрегации получаемые частицы могут иметь другое пространственное расположение.

Измельчение (диспергирование) материалов механическим путем в мельницах различного типа широко использовалось и до эпохи нанотехнологий. При дроблении до крупных частиц расход энергии пропорционален объему разрушаемого тела, а при получении наночастиц работа измельчения пропорциональна, главным образом, площади образующейся поверхности. Поэтому требуется использование мельниц высокой мощности – атриторов и симолойеров. Это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом – барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане. Скорость вращения мешалок может достигать 3000 об/мин. Атриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры – горизонтальное. Измельчение материала размалывающими шарами, в отличие от других типов измельчающих устройств, происходит, главным образом, не за счет удара, а по механизму истирания. Емкость барабанов в установках этих двух типов достигает 400–600 л.

Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Степень измельчения зависит от вида материала. Так, для оксидов вольфрама и молибдена получают частицы размером порядка 5 нм, для железа – порядка 10–20 нм.

Достоинства механических способов измельчения: сравнительная простота установок и технологий, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также возможность получать материал в большом количестве. Недостатки: возможность загрязнения измельчаемого порошка истирающими материалами, а также трудности получения порошков с частицами одинакового размера и регулирования состава продукта в процессе измельчения.

Другой механический метод получения порошков наночастиц – *диспергирование расплавов потоком жидкости или газа*. Это высокопроизводительный процесс, который легко осуществить по непрерывной схеме и автоматизировать, он экономичен и экологичен. Этим методом получают порошки металлов и сплавов Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Ti, W и др.

Принципиальная схема установки показана на рис. 3.2 [2]. В ней происходит взаимодействие струи инертного газа с металлом, кинетическая энергия частиц газа передается расплаву, и образуются тонкодисперсные капли. Метод можно использовать для крупномасштабного производства наноструктурированных порошков.

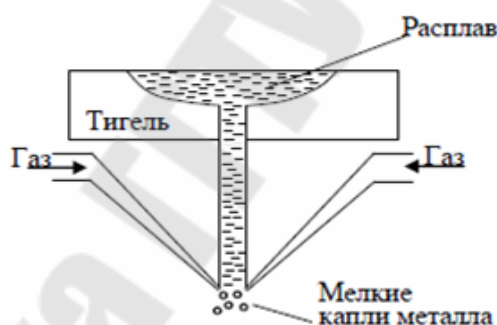


Рисунок 3.2 Схема получения нанопорошков путем диспергирования расплава газовой струей.

Полученный наноструктурированный порошок можно использовать для получения объемных образцов. Наиболее распространенными методами получения являются методы порошковой технологии, т.е. различные виды прессования и спекания. *В методе молекулярных пучков* жидкие или твердые вещества испаряют при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара в охлаждающей среде или на охлаждающих устройствах (рис. 3.3). Этот способ позволяет получать частицы размером от двух до нескольких сотен нанометров.

Обычно испаряемое вещество 5 помещают в нагревательную камеру 2 с нагревателем 4 и отверстием (диафрагмой), через которое испарившиеся частицы вещества попадают в вакуумное пространство с давлением около 0,10 – 0,01 Па, где происходит формирование молекулярного пучка. Частицы, двигаясь практически прямолинейно, конденсируются на охлаждаемой подложке 1. Откачка газа из аппарата осуществляется через клапан 3 [2].

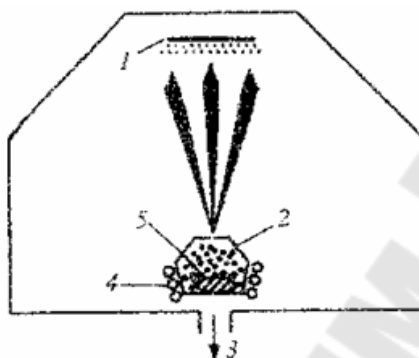


Рисунок 3.3 Принципиальная схема метода молекулярных пучков.

Молекулярные пучки, получаемые при медленном (эффузионном) истечении испаряющихся частиц, обладают малой интенсивностью. Температуру источника выбирают в зависимости от требуемой интенсивности молекулярного пучка и равновесного давления над испаряемым материалом. Она может быть выше или ниже температуры плавления вещества.

Основным достоинством метода молекулярных пучков является возможность достаточно точно регулировать интенсивность пучка и управлять скоростью подачи частиц в зону конденсации.

Для *газофазного получения наночастиц* применяются установки, различающиеся способами подвода и нагрева испаряемого материала, составом газовой среды, методами осуществления процесса конденсации и отбора получаемого порошка.

Схема конструкции аппарата для газофазного синтеза металлических нанопорошков (рис. 3.4) [2] включает рабочую камеру 1, охлаждаемый барабан 2, скребок 3, воронку 4, приемную емкость для порошка 5, нагреваемый трубчатый реактор 6, устройство 7 для регулируемой подачи испаряемого материала и несущего газа. В трубчатом реакторе 6 испаряемый материал смешивают с инертным газом и переводят в газофазное состояние.

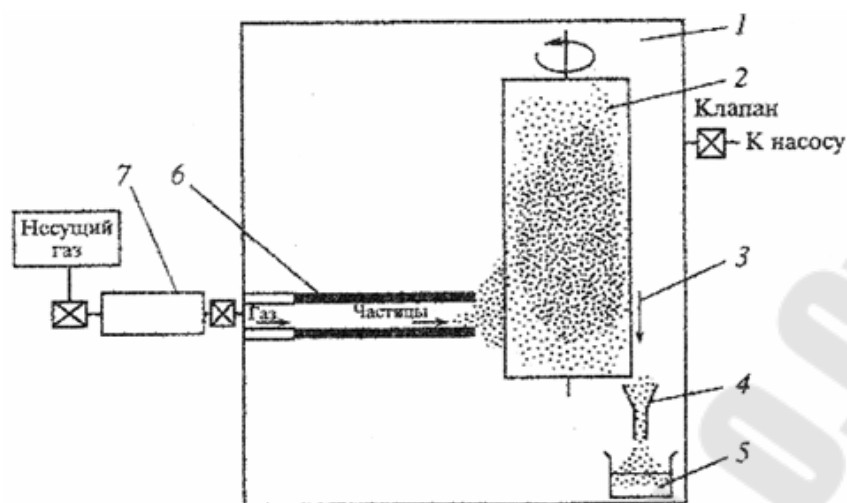


Рисунок 3.4 Схема аппарата для газовой фазы синтеза металлических наночастиц.

Полученный непрерывный поток наночастиц поступает из реактора в рабочую камеру 1 аппарата, в которой создается давление порядка 1–50 Па. Конденсация наночастиц и осаждение их в виде порошка происходит на поверхности охлаждаемого вращающегося барабана 2. С помощью скребка 3 порошок удаляют с поверхности барабана; затем он через воронку 4 поступает в приемную емкость 5 и направляется на дальнейшую переработку.

В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испаренного в разреженной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновения с атомами газа и образуют зародыши кристаллов. При их конденсации образуются нанокристаллические частицы. Так, в процессе конденсации паров алюминия в среде водорода, гелия и аргона при различных давлениях газов получают частицы размером 20–100 нм.

Ударно-волновой или детонационный синтез наиболее эффективен для материалов, образование которых осуществляется при высоких давлениях, например, порошков алмаза и др.

В зависимости от мощности и типа взрывного устройства ударно-волновое взаимодействие на материал осуществляется за очень короткий промежуток времени (десятые доли микросекунд) при температуре более 3000 К и давлении в несколько десятков ГПа. При таких условиях возможен фазовый переход в веществах с образованием упорядоченных диссипативных наноразмерных структур.

При взрывном превращении конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом (смесь тротила и

гексогена) в продуктах реакции присутствует углерод, из которого и образуется алмазная дисперсная фаза с размером частиц порядка 4–5 нм. Подвергая ударно-волновому воздействию от заряда ВВ пористые структуры различных металлов и их солей, гели гидроксидов металлов, можно получать нанопорошки оксидов Al, Mg, Ti, Zn, Si и др.

Достоинством метода ударно-волнового синтеза является возможность получения нанопорошков различных соединений не только обычных фаз, но и фаз высокого давления. Вместе с тем, практическое применение способа требует специальных помещений и технологического оборудования для проведения взрывных работ.

Электрохимический синтез связан с выделением на катоде вещества в процессе электролиза простых и комплексных катионов и анионов. Если в цепь постоянного электрического тока включить систему, состоящую из двух электродов и раствора (расплава) электролита, то на электродах будут протекать реакции окисления-восстановления. На аноде (положительный электрод) анионы отдают электроны и окисляются; на катоде (отрицательный электрод) катионы присоединяют электроны и восстанавливаются. Образующийся на катоде осадок в результате электрокристаллизации в морфологическом отношении может быть как рыхлым, так и плотным из множества микрокристаллитов.

На текстуру осадка влияют многие факторы, например, природа вещества и растворителя, тип и концентрация ионов целевого продукта и посторонних примесей, адгезионные свойства осаждаемых частиц, температура среды, электрический потенциал, условия диффузии и др.

Одним из перспективных научных направлений является использование электрохимического синтеза для конструирования наноструктурных материалов. Суть его заключается в формировании в ходе электровосстановления металлических наночастиц, находящихся под слоями органических, в том числе полимерных, соединений. Основными достоинствами метода являются экспериментальная доступность и возможность контроля и управления процессом получения наночастиц.

Одним из самых распространенных химических методов получения ультрадисперсных порошков металлов, нитридов, карбидов, оксидов, боридов, а также их смесей является *плазмохимический синтез*. Для этого метода характерны очень быстрое (10^{-3} – 10^{-6} с) протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования

зародышей новой фазы при относительно малой скорости их роста [2].

При плазмохимическом синтезе используют низкотемпературную (4000–8000 К) азотную, аммиачную, углеводородную, аргонную плазму, которую создают с помощью электрической дуги, электромагнитного высокочастотного поля или их комбинации в реакторах, называемых плазмотронами. В них поток исходных веществ (газообразных, жидких или твердых) пролетает через зону, где поддерживается плазма, получая от нее энергию для проведения реакций химического превращения.

Принципиальная схема наиболее широко используемого аппарата с электродуговым генератором плазмы приведена на рис. 3.5.

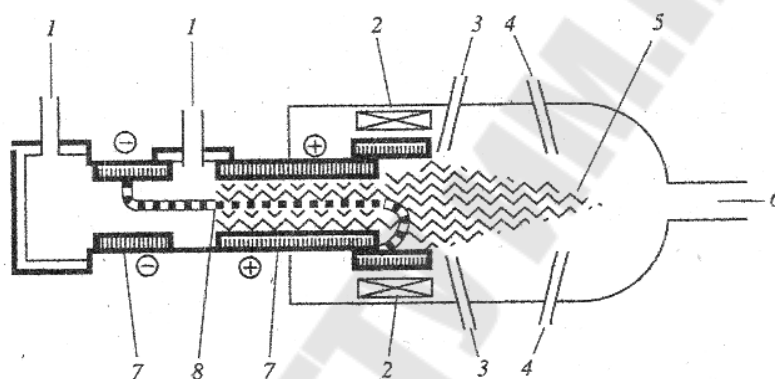


Рисунок 3.5 Схема реактора с электродуговым плазмотроном.

Реактор включает основные узлы: электроды 7, патрубки 1 для ввода плазмообразующего газа, катушки электромагнитов 2 для поддержания плазменной дуги, патрубки 3 для ввода реагентов, устройства ввода холодного газа 4, приемное устройство продуктов синтеза 6. Образующийся между электродами столб дуги 8 создает поток плазмы 5.

Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона; частицы являются монокристаллами и имеют размеры 10–100 нм и более.

Процессы, происходящие при плазмохимическом синтезе и газофазном методе получения наночастиц, близки между собой. После взаимодействия в плазме происходит образование активных частиц, находящихся в газовой фазе. В дальнейшем необходимо сохранить их наноразмеры и выделить из газовой фазы.

Для порошков плазмохимического синтеза характерны широкое распределение наночастиц по размерам и, как следствие, наличие до-

вольно крупных (1–5 мкм) частиц, то есть низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке.

В процессах *термического разложения (пиролиза)* обычно используют сложные металлорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты и амиды металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы.

Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или инертном газе при температуре 470–530 К получают дисперсные порошки металлов со средним размером частиц 10–300 нм. Нанокристаллический порошок нитрида алюминия (AlN) со средним размером частиц 8 нм получили разложением полиамида алюминия в аммиаке при 900 К. Бориды переходных металлов можно получать пиролизом борогидридов при 600–700 К, то есть при температуре, которая гораздо ниже обычных температур твердофазного синтеза.

Путем термической диссоциации карбониллов при температуре до 773 К возможно получение полиметаллических пленок с размерами кристаллитов порядка 20 нм.

Характерной особенностью термического разложения является невысокая селективность процесса, поскольку продукт реакции обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений.

В *криохимическом синтезе* раствор, содержащий катионы синтезируемого материала, подвергается быстрому замораживанию и сублимационной сушке в вакууме с последующим термическим разложением. Продуктом синтеза обычно является оксидный порошок с размером кристаллитов 40–300 нм, степень агломерации которых существенно зависит от выбора субстанции, подвергаемой замораживанию (раствор/суспензия/осадок). Возможно также удаление льда низкотемпературной экстракцией в полярных органических растворителях.

При *механосинтезе* обеспечивают механическую обработку твердых тел, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ. Измельчение материалов сопровождается разрывом химических связей, что предопределяет возможность последующего образования новых связей, т.е. протекание механохимических реакций.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, при этом возникновение поля напряжений и его по-

следующая релаксация происходит не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него. Кроме того, механическое воздействие является локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений.

Воздействие энергии, выделяющейся при высокой степени неравновесности во время удара или истирания, из-за низкой теплопроводности твердых тел приводит к тому, что какая-то часть вещества находится в виде ионов и электронов – в состоянии плазмы.

Механическое измельчение твердых материалов осуществляют в мельницах сверхтонкого измельчения (шаровых, планетарных, вибрационных, струйных). При взаимодействии рабочих органов с измельчаемым материалом возможен его локальный кратковременный разогрев до высоких (плазменных) температур.

Механическим способом можно получать нанопорошки с размером частиц от 5-10 до 200 нм.

Метод литографии является самым распространенным процессом для получения наноструктур (в переводе с греческого «lithos» – камень и «grapho» – пишу, рисую, что дословно означает «пишу на камне»).

Технологические шаги процесса литографии:

1) очистка подложки; 2) формирование маски из резиста: нанесение на подложку, сушка; 3) совмещение, экспонирование; 4) проявление; 5) травление; 6) снятие резиста.

Резисты (англ. resist – сопротивляться, препятствовать) – это органические многокомпонентные полимерные композиции, чувствительные к воздействию какого-либо высокоэнергетического излучения (оптического, рентгеновского, потока ионов или электронов). Резисты применяются для формирования заданного рельефа на поверхности пленки и ее защиты от воздействия травителей. Их наносят на поверхность подложки в растворенной форме, а затем высушивают.

Тип используемого воздействия во многом определяет схему всего литографического процесса, включая материалы и схемы оптических систем, требования к маскам и подложкам. Различают следующие методы литографии:

- Оптическая литография;
- Электронно-лучевая литография;
- Ионно-лучевая литография;
- Литография без применения излучения (печатная литография).

Оптическая литография получила наиболее широкое распространение ввиду ее широкого использования для изготовления полупроводниковой вычислительной техники. Этот метод основывается на облучении резиста квантами света с длиной волны от 1 до 1000 нм.

Электронная литография может выполняться путем последовательной передачи топологического рисунка на слой резиста сфокусированным единичным электронным лучом или путем одновременной проекции всего рисунка. То же можно сказать и об ионной литографии.

Методы оптической литографии также классифицируют по применяемой схеме контроля освещенности: различают схемы с различным взаимным расположением маски и резиста, а также схемы с использованием дополнительных оптических систем. Таким образом, выделяют схемы контактной, бесконтактной и проекционной литографии.

В контактной оптической литографии маска непосредственно контактирует с резистом. Однако при многократном использовании одной и той же маски ее качество значительно ухудшается.

Решением проблемы может служить бесконтактная литография, при которой между нанесенным резистом и маской оставляется зазор. Это позволяет увеличить срок службы отдельной маски, однако за счет зазора уменьшается разрешающая способность литографической схемы.

Ввиду недостатков вышеуказанных методов наиболее широкое применение получила проекционная литография. В этой схеме рисунок отображается на резист не путем затемнения подложки маской, а непосредственно проецируется на него с помощью фокусирующей оптической системы. Этим удастся увеличить срок службы маски по сравнению с методом контактной литографии путем исключения возможности соприкосновения маски с подложкой и добиться увеличения разрешающей способности по сравнению с бесконтактной схемой.

В большинстве технологий сборки наноматериалов из отдельных атомов лежит явление конденсации. *Конденсация* (от лат. *condenso* – уплотняю, сгущаю) – переход вещества из газообразного состояния в жидкое, или твердое вследствие его охлаждения или сжатия. Дождь, снег, роса, иней – все эти явления природы представляют собой следствие конденсации водяного пара в атмосфере. Конденсация, как и обратный процесс – испарение, является примером фазовых превращений вещества. Процесс фазового превращения из газа в

жидкость, или из жидкости в твердое вещество протекает за определенное время. На начальной стадии процесса превращения образуются наночастицы, которые затем перерастают в макроскопические объекты. Наночастицы можно получить, если «заморозить» фазовый переход стадии. На основе явления конденсации получают фуллерены, углеродные трубки, нанокластеры и наночастицы различного размера.

Управляемая конденсация атомов на поверхности кристалла (подложки) лежит на основе технологии эпитаксии. *Эпитаксия* (от греч. *epi* – на, над и греч. *taxis* – расположение, порядок) – расположение, порядок, или ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого. Эпитаксию необходимых атомов на поверхность кристалла можно производить как из жидкой, так и газовой фазы. Процесс эпитаксии обычно начинается с возникновения на подложке отдельных кристалликов, которые срастаясь друг с другом, образуют сплошную пленку. Современные методы эпитаксии позволяют наращивать слои толщиной в несколько (даже один) атомных слоев, а также последовательно наращивать слои с различными физико-химическими свойствами. Эпитаксия широко используется в микроэлектронике, в квантовой электронике, в устройствах интегральной оптики, в вычислительной технике и т.д.

3.2 Получение фуллеренов и нанотрубок.

Углерод является достаточно распространенным элементом. В твердом состоянии в природе он присутствует в виде графита и алмаза. В 1985 г. при исследовании паров графита, полученных испарением лазерным лучом при длительности лазерного импульса 5 нс с поверхности вращающегося графитового диска, были обнаружены наличие кластеров (или многоатомных молекул) углерода (рис. 3.6) [4, 10].

При последующих исследованиях выяснилось, что наиболее стабильными из обнаруженных соединений оказались молекулы с большим четным числом атомов, в первую очередь состоящие из 60 и 70 атомов – C₆₀ и C₇₀. Соединение C₆₀ имеет сферическую форму схожую с футбольным мячом, а C₇₀ – ближе к форме дыни (рис. 3.7) [4, 10].

Фуллерены представляют собой замкнутые молекулы углерода, в которых все атомы расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Название фуллеренов связано с именем известного американского архитектора и математика Фуллера.

Фуллерены отличаются необычной кристаллографической симметрией и уникальными свойствами. Все ковалентные связи у них насыщены, поэтому отдельные молекулы между собой могут взаимодействовать только посредством слабых сил Ван-дер Вальса, которых хватает, что бы построить из сферических молекул кристаллические структуры. Такие материалы называются фуллеритами. Стабильные молекулы характеризуются цепными конфигурациями, формирующимися из пяти- и шестичленных колец.

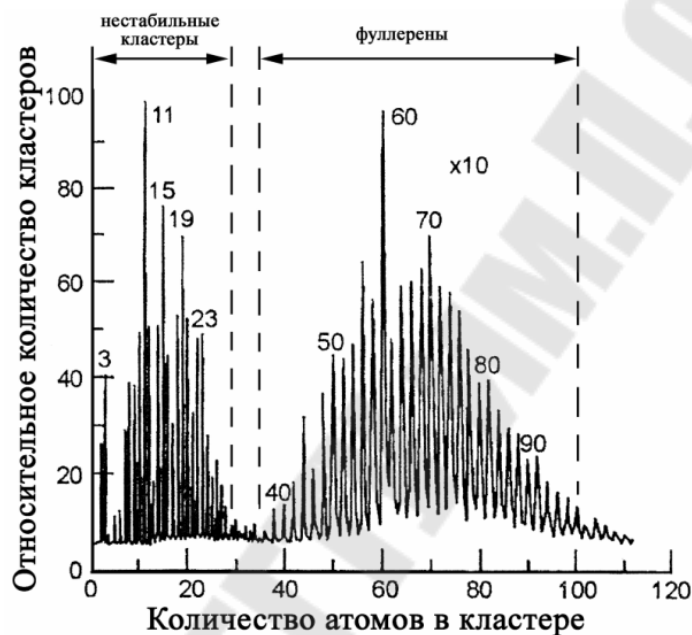


Рисунок 3.6 Времяпролетный масс-спектр углеродных кластеров, получаемых при лазерном испарении графита.

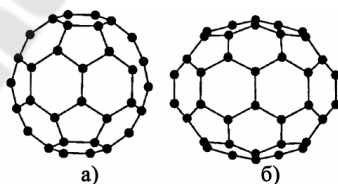


Рисунок 3.7 Фуллереновые молекулы: а) C₆₀, б) C₇₀

Классический способ получения фуллеренов – испарение в вакууме углерода с получением перегретого (до 104 К) углеродного пара. Затем перегретый пар интенсивно охлаждают в струе инертного газа (гелия). В результате происходит осаждение порошка в котором присутствует значительное количество кластеров (молекулы) двух групп – малого размера с нечетным числом атомов углерода (до C₂₅)

и большого размера с четным числом атомов (C₆₀ и C₇₀). Далее с использованием методов порошковой металлургии происходит их разделение. Кластеры, относящиеся к первой группе не являются стабильными образованиями.

Очень большая твердость фуллеренов позволяет производить из них микро- и наноинструменты для обработки и испытаний сверхтвердых материалов. Например, фуллеритовые пирамидки из C₆₀ используются в атомно-силовых зондовых микроскопах для измерения твердости алмазов и алмазных пленок. Фуллерены широко исследуются как материалы для электронно-оптической области применения.

Экспериментальным путем был обнаружен новый класс углеродных образований – *углеродные нанотрубки (УНТ)* – это протяженные структуры в виде полого цилиндра, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графитовых слоев с гексагональной организацией углеродных атомов. Диаметр УНТ колеблется от одного до нескольких десятков нанометров, а длина измеряется десятками микрон и постоянно увеличивается по мере усовершенствования технологии их получения. Концы нанотрубок имеют сужения в виде полусферической головки. УНТ по своей структуре занимают промежуточное положение между графитом и фуллеренами, но многие их свойства не имеют ничего общего ни с графитом, ни с фуллеренами. Это позволяет рассматривать нанотрубки как самостоятельный материал, обладающий уникальными физико-химическими характеристиками.

УНТ были открыты в 1991 г. японским ученым С. Иджимой при изучении осадка сажи, образующейся при распылении графита в электрической дуге. УНТ образуются в результате химических превращений углерода при высоких температурах. Можно выделить три основных способа получения УНТ [8]:

- электродуговое распыление графита;
- абляция графита с помощью лазерного облучения;
- каталитическое разложение углеводородов.

Способ получения УНТ электродуговым распылением графита является сравнительно простым и поэтому наиболее распространенным.

По своей структуре нанотрубки могут быть однослойными и многослойными. Идеальная однослойная нанотрубка образуется путем сворачивания плоскости графита, состоящей из правильных шестиугольников, в цилиндрическую поверхность. Результат сворачива-

ния зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки.

На рисунке 3.8 показаны возможные структуры нанотрубок, образованные сворачиванием графитового листа вокруг разных осей [8].

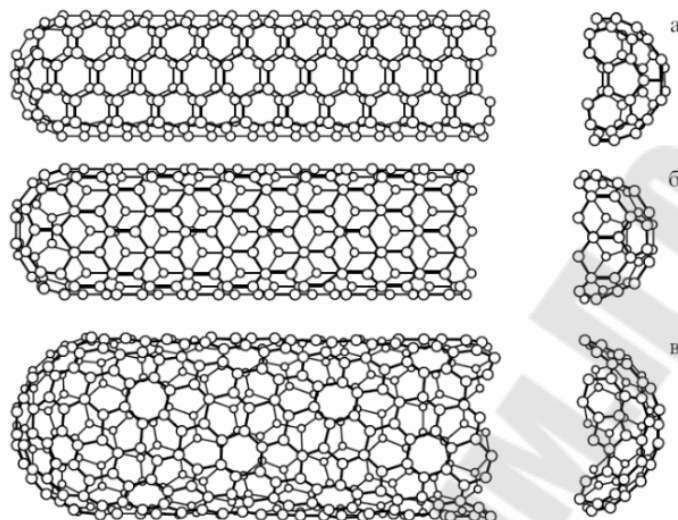


Рисунок 3.8 Примеры возможных структур нанотрубок, зависящих от способа сворачивания графитового листа: а – кресельная структура; б – зигзагообразная структура; в – хиральная структура.

Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет важную структурную характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности. Хиральность характеризуется двумя целыми числами (m , n), которые определяют взаимное местонахождение шестиугольных сеток.

Многослойные нанотрубки обладают большим разнообразием форм как в поперечном, так и в продольном направлениях. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок показаны на рисунке 3.9 [8].

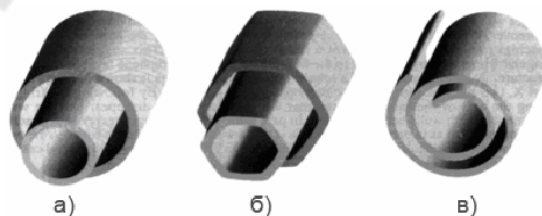


Рисунок 3.9 Модели поперечных структур многослойных нанотрубок а) – «русская матрешка»; б) – шестигранная призма; в) – свиток.

Многослойные нанотрубки могут иметь от нескольких до десятков однослойных нанотрубок. Расстояние между стенками приближается до межслойного расстояния в графите (0,34 нм). По этой причине минимальный диаметр однослойной нанотрубки составляет 0,7 нм, а последующие диаметры (d_2 , d_3 и т.д.) задаются величиной минимального диаметра. В результате внутренний и внешний диаметры многослойной нанотрубки имеют соответственно величины 0,7–4 нм и 5–40 нм.

Для УНТ установлена однозначная связь между структурой и проводящими свойствами. Это является следствием зависимости электронной структуры нанотрубки от ее хиральности, которая представляет собой структуру заполненных электронных состояний. В зависимости от диаметра и хиральности УНТ могут быть металлическими или полупроводящими. Характеристики электронных свойств полупроводящей нанотрубки: ширина запрещенной зоны, электросопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда определяются ее геометрическими параметрами – диаметром и хиральностью, т.е. углом ориентации графитовой поверхности относительно оси трубки. В металлическом состоянии проводимость нанотрубки очень высока. Они могут пропускать плотность тока $\sim 10^9$ А/см², в то время, как медный провод выходит из строя уже при плотности тока $\sim 10^6$ А/см². Одной из причин высоко проводимости УНТ является очень малое количество дефектов, вызывающих рассеяние электронов, что и обеспечивает их низкое электросопротивление. Этому способствует также высокая теплопроводность нанотрубок. На электропроводность нанотрубок могут влиять механические воздействия. В результате деформации изменяются ширина запрещенной зоны, концентрация носителей, фонный спектр и т.д. Это, в свою очередь, отражается на проводимости нанотрубки. Так, изгиб нанотрубки на угол 105° приводит к уменьшению ее проводимости в 100 раз. По оценкам сопротивление УНТ \sim на 2-3 порядка меньше, чем у Си.

Одно из наиболее интересных свойств УНТ связано с их аномально высокими механическими характеристиками. Расчетные и экспериментальные исследования показывают, что величина модуля Юнга однослойной УНТ составляет порядка одного терапаскаля (1 ТПа). Для сравнения – модуль Юнга высокопрочных сталей в 5 раз меньше.

Также важной характеристикой нанотрубок является предельная прочность на разрыв. Жгуты из однослойных нанотрубок показали, что значение прочности на разрыв в 20 раз превышает соответствующую

щие значения для высокопрочных сталей. При испытаниях на растяжение в области высоких температур (~2000 К) УНТ показали аномально высокую пластичность (до 280 %).

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 величины $2600 \text{ см}^2 \text{ г}^{-1}$. Благодаря этому, а также в силу наличия внутри УНТ естественной полости, нанотрубка способна поглощать газообразные и жидкие вещества.

Свойствами нанотрубок можно в определенной мере управлять путем изменения их хиральности, т.е. направления закручивания их решетки относительно продольной оси. Получают углеродные нанотрубки как с металлическим типом проводимости, так и с заданной запрещенной зоной. Соединение двух таких трубок будет образовывать диод, а трубка, лежащая на поверхности окисленной кремниевой пластины – канал полевого транзистора. Набор нанотрубок с заданным внутренним диаметром могут служить основой для создания молекулярных сит высокой селективности и газопроницаемости. Композиционные материалы с использованием углеродных нанотрубок будут иметь весьма важное значение в качестве защитных экранов от излучения и других важных конструкционных материалов ответственного назначения [4].

3.3 Получение нанокристаллических материалов.

Нанокристаллические материалы (НКМ) – это материалы, в которых один или более размеров лежат в диапазоне нанометров.

Наиболее распространенными являются традиционные методы порошковой технологии, т.е. различные виды прессования и спекания, модифицированные применительно к нанопорошкам. Модификация сводится к выбору оптимальных параметров компактирования и спекания нанопорошков. Такими параметрами являются давление прессования и способы его приложения, температурный режим спекания, среда и скорость проведения процесса.

Компактирование нанопорошков можно проводить [9]:

– холодным статическим прессованием с односторонним или двухсторонним приложением давления; горячим аксиальным прессованием;

– холодным или горячим изостатическим прессованием в гидрoили газостатах;

- формированием литьем из коллоидных гелей с последующим спеканием;
- магнитно-импульсным, ударным и взрывным прессованием;
- ультразвуковым прессованием.

Нанесение пленок и покрытий позволяет получать беспористые материалы толщиной не более нескольких микрометров. Пленки как наноструктурные материалы универсальны по составу, а размер кристаллитов в них может меняться в широком интервале, включая аморфное состояние и многослойные структуры (сверхрешетки) [9]. Это обеспечивает большие возможности для применения пленок в инструментальной промышленности и электронной технике. Действительно, несмотря на малую толщину, покрытия существенно повышают механические свойства изделий. Например, покрытия из нитрида TiN существенно повышают износостойкость и режущие свойства металлообрабатывающего инструмента, коррозионную стойкость металлов и сплавов. Пленки различного состава широко применяются в электронных микросхемах.

Пленки и покрытия получают химическим и физическим осаждением из газовой фазы, электроосаждением и с помощью золь-гель технологии.

Химические методы синтеза включают различные реакции и процессы, в том числе процессы осаждения, термического разложения или пиролиза, газофазных химических реакций восстановления, гидролиза, электроосаждения. Регулирование скоростей образования и роста зародышей новой фазы осуществляется за счет изменения соотношения количества реагентов, степени пересыщения и температуры процесса.

Способ осаждения заключается в осаждении различных соединений металлов из растворов их солей с помощью осадителей. Продуктом осаждения являются гидроксиды металлов. В качестве осадителя используются растворы щелочей натрия, калия и другие. Регулируя pH и температуру раствора, создают условия, при которых получаются высокие скорости кристаллизации и образуется высокодисперсный гидроксид. Этим методом можно получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой или неправильной формы с размером частиц до 100 нм.

Нанопорошки сложного состава получают методом соосаждения. В этом случае в реактор подают одновременно два или более растворов солей металлов и щелочи при заданной температуре и пе-

ремешивании. В результате получают гидроксидные соединения нужного состава.

Физические методы. Способы испарения (конденсации) или газофазный синтез получения нанопорошков металлов основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурной и атмосферой. Фазовые переходы пар-жидкость-твердое тело или пар-твердое тело происходят в объеме реактора или на поверхности охлаждаемой подложки или стенок. Исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока через проволоку. Испарение и конденсацию производят в вакууме, в инертном газе, в потоке газа и плазмы.

Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве. В атмосфере гелия частицы будут иметь меньший размер, чем в атмосфере аргона – более плотного газа. Таким методом получают порошки Ni, Mo, Fe, Ti, Al. Размер частиц при этом – десятки нанометров.

При получении наноматериалов способом электрического взрыва проволок (проводников) в реакторе между электродами помещают проволоку металла, из которого надо получить нанопорошок. На электроды подают импульс тока ($10^4 \dots 10^6$ А/мм²). При этом происходит мгновенный разогрев и испарение проволок. Пары металла разлетаются, охлаждаются и конденсируются. Процесс идет в атмосфере аргона или гелия. Наночастицы оседают в реакторе. Таким способом получают металлические (Ni, Co, W, Fe, Mo) и оксидные (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) нанопорошки с размером частиц до 100 нм.

Измельчение материалов механическим путем реализуется в мельницах различного типа: шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных, а также в гироскопических устройствах, атриторах и симолойлерах. Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Степень измельчения зависит от вида материала.

3.4 Получение композиционных материалов.

Композиционный материал (КМ) – это материал, состоящий из двух или нескольких компонентов, которые отличаются по своей природе или химическому составу, где компоненты объединены в

единую монолитную структуру с границей раздела между структурными составляющими (компонентами), оптимальное сочетание которых позволяет получить комплекс физико-химических и механических свойств, отличающихся от комплекса свойств компонентов.

Компонент, непрерывный во всем объеме КМ, называется матрицей. Компонент или компоненты прерывистые, разъединенные матрицей, называются арматурой или армирующим компонентом, или, иногда, наполнителем. Понятие «армирующий» означает «введенный в материал с целью изменения его свойств», но не несет в себе однозначного понятия «упрочняющий».

КМ классифицируется по нескольким основным признакам:

- материалу матрицы и армирующих компонентов;
- структуре: геометрии (морфологии) и расположению компонентов (структурных составляющих);
- методу получения;
- области применения.

В настоящее время по материалы матрицы различают:

1. Металлические композиционные материалы. Чаще всего используются Al, Mg, Ti, Cu и сплавы на их основе, а также высокопрочные стали, тугоплавкие металлы и сплавы.

2. КМ на основе интерметаллидов, когда в качестве матрицы используются интерметаллиды – химические соединения металлов с металлами. В качестве материала матрицы используются жаропрочные интерметаллиды Ti_3Al , $TiAl$, $NiAl$, Ni_3Al . К этой группе относят и композиты на основе силицидов металлов типа $MoSi_2$, Nb_5Si_3 .

3. Керамические КМ. В качестве матрицы этих материалов используются неорганические соединения оксидов, карбидов и нитридов. Это класс супержаропрочных материалов.

4. КМ на основе неметаллических компонентов (углерода).

5. КМ с матрицей из полимеров – эпоксидные, полиэфирные и другие термоактивные смолы, также полимерные термопласты. В качестве наполнителей обычно применяют твердые наполнители: волокна различной природы, ткани и нетканые материалы на основе этих волокон. Распространение получили пластики, армированные стеклянными, углеродными, органическими, борными и другими видами волокон.

Методы получения КМ:

- химические, связанные с химическим, электрохимическим и термохимическим осаждением;

- газо- и парофазные, связанные с конденсацией из газовой и паровой фазы;
- жидкофазные, связанные с направленной кристаллизацией и/или пропиткой подготовленных каркасов наполнителя;
- твердофазные, связанные прежде всего с порошковой технологией, диффузионным сращиванием и другими термомеханическими технологиями;
- комбинированные, основанные на сочетании перечисленных выше процессов.

Тема 4. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Нанотехнологии и наноматериалы нашли широкое применение в самых разных областях человеческой деятельности (рис. 4.1) [10].



Рисунок 4.1 Основные области применения наноматериалов и нанотехнологий

Конструкционные материалы: наноструктурные объемные материалы отличаются большими прочностью при статическом и усталостном нагружении, а также твердостью по сравнению с материалами с обычной величиной зерна. Поэтому основное направление их применения – это использование в качестве высокопрочных и износостойких материалов. Так предел текучести увеличивается по сравнению с обычным состоянием в 2,5-3 раза а пластичность – либо уменьшается очень незначительно, либо для Ni_3Al возрастает в 4 раза [4]. Композиты армированные углеродными нановолокнами и фуллеренами рассматриваются как перспективные материалы для работы в условиях ударных динамических воздействий, в частности для брони и бронезилетов.

Инструментальные материалы: инструментальные сплавы с нанозерном являются как правило более стойкими по сравнению с обычным структурным состоянием. Нанопорошки металлов с включениями карбидов используют в качестве шлифующего и полирующего материала на конечных стадиях обработке полупроводников и диэлектриков [4].

Увеличение ресурса режущих и обрабатывающих инструментов с помощью специальных покрытий и эмульсий, широкое внедрение нанотехнологических разработок в модернизацию парка высокоточ-

ных и прецизионных станков. Созданные с использованием нанотехнологий методы измерений и позиционирования обеспечат адаптивное управление режущим инструментом на основе оптических измерений обрабатываемой поверхности детали и обрабатывающей поверхности инструмента непосредственно в ходе технологического процесса [12].

За счет применения наноматериалов, более точной обработки и восстановления поверхностей можно добиться значительного (в 1,5–4 раза) увеличения ресурса работы автотранспорта, а также снижения втрое эксплуатационных затрат (в том числе расхода топлива), улучшения технических показателей (снижение шума, вредных выбросов).

Производственные технологии: важным и перспективным в настоящее время является использование наноматериалов в качестве компонентов композитов самого разного назначения. Добавление нанопорошков к обычным порошкам при производстве сталей и сплавов методами порошковой металлургии позволяет снижать пористость изделий, улучшать комплекс механических свойств. Проявление эффекта сверхпластичности в наноструктурных сплавах алюминия и титана делает перспективным их применение для изготовления деталей и изделий сложной формы и для использования в качестве соединительных слоев для сварки различных материалов в твердом состоянии. Очень большая удельная поверхность нанопорошков способствует их применению в ряде химических производств в качестве катализаторов.

Триботехника: перспективы применения связаны с тем, что металлические материалы с наноструктурой обладают повышенной по сравнению с обычным структурным состоянием твердостью и износостойкостью. Другим направлением в этой области является использование полинанокристаллических алмазов и алмазоподобных покрытий, а также сверхтвердых веществ на базе фуллеренов. Наноструктурные многослойные пленки сложного состава, обладающие очень высокой или ультравысокой (до 70 ГПа) твердостью хорошо зарекомендовали себя при трении скольжения, в том числе ряд пленок – в условиях ударного износа. В качестве самосмазывающихся покрытий для космической техники предлагаются многофазные наноструктурные покрытия на основе TiB_2 - MoS_2 с твердостью 20 ГПа и коэффициентом трения скольжения по стали 0,05. Металлические нанопорошки добавляют к моторным маслам для восстановления трущихся поверхностей.

Энергетика: использование наноматериалов для совершенствования технологии создания топливных и конструкционных элементов, повышения эффективности существующего оборудования и развития альтернативной энергетики (адсорбция и хранение водорода на основе углеродных наноструктур, увеличение в несколько раз эффективности солнечных батарей на основе процессов накопления и энергопереноса в неорганических и органических материалах с нанослоевой и кластерно-фрактальной структурой, разработка электродов с развитой поверхностью для водородной энергетики на основе трековых мембран) [12].

Кроме того, наноматериалы применяются в тепловыделяющих и нейтро поглотяющих элементах ядерных реакторов; с помощью нанодатчиков обеспечивается охрана окружающей среды при хранении и переработке отработавшего ядерного топлива и мониторинга всех технологических процедур для управления качеством сборки и эксплуатации ядерных систем. Нанофильтры используются для разделения сред в производстве и переработке ядерного топлива.

В США к настоящему времени наноматериалы используются в системах поглощения ВЧ- и рентгеновского излучений. Таблетки ТВЭЛов изготавливаются из ультрадисперсных порошков UO_2 , а в термоядерной технике используются мишени для лазерно-термоядерного синтеза из ультрадисперсного бериллия. Перчатки, фартуки и другая защитная одежда из резины или искусственных материалов с добавками ультрадисперсного свинцового наполнителя при одинаковой степени защиты в четыре раза легче обычной защитной одежды [4].

Электро-магнитная и электронная техника: хороший комплекс магнитных характеристик некоторых наноматериалов (железо в сочетании со слоями халькогенидов делает перспективным их использование для записывающих устройств).

Высокие значения коэрцитивной силы ряда наноматериалов делают перспективным их использование в качестве постоянных магнитов.

Углеродные нанотрубки, напылённые железом, применяются в магнитных чернилах и тонерах.

Углеродные нанотрубки, заполненные карбидами тугоплавких металлов (TaC , NbC , MoC) могут использоваться в качестве сверхпроводников. Добавление нанопорошков в состав ряда сверхпроводников может улучшать такие показатели, как температуру перехода в сверхпроводящее состояние и критическую плотность тока. Пленки $Ti-C-V$ с размером зерна около 2 нм обладали оптимальными элек-

трофизическими свойствами в качестве резисторов при высокой термической стабильности по сравнению с обычными объемными образцами.

Упорядоченные структуры в виде «ковров» из нанопроволок могут использоваться как сенсоры или элементы экранов высокого разрешения. Соединение углеродных нанотрубок с различной хиральностью (т.е. скрученностью кристаллической решетки относительно оси трубки) образует нанодиод, а трубка, лежащая на поверхности окисленной кремниевой пластины – канал полевого транзистора (рис. 4.2) [4].



Рисунок 4.2 Схема полевого транзистора на основе углеродной нанотрубки диаметром 1,6 нм

Для устройств записи данных сверхвысокой плотности, в том числе для так называемых квантовых магнитных дисков, разработаны получаемые электролитическим осаждением на пористую подложку из оксида алюминия нанопроволоки диаметром 50 нм (рис 4.3) [4].

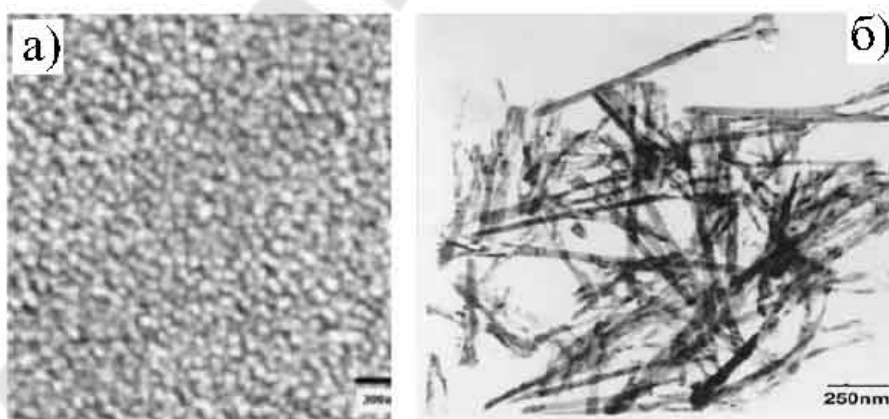


Рисунок 4.3 Нанопроволоки из сплава $Fe_{0,3}Co_{0,7}$ диаметром 50 нм: а) вид сверху на подложку с нанопроволоками (РЭМ), б) вид проволоки (ПЭМ).

Фуллерены и наноматериалы на их основе являются перспективными материалами для создания изделий области полупроводниковой, оптической и фотоэлектрической техники. Композитные фуллереновые пленки являются основой для получения регулярных наноструктур с заданными оптическими свойствами.

Нанотехнологии на основе метода ионно-атомного осаждения позволяют получать для электронных и оптических изделий наноконструкции «покрытие-переходный слой-подложка» из термодинамически несмешиваемых элементов, отличающихся высокой адгезией и стойкостью к внешним термическим и механическим воздействиям, например пленки золота на кремниевых подложках со структурой поверхности в виде набора атомно-гладких сфероидальных сегментов.

В качестве перспективных полупроводниковых материалов рассматриваются эпитаксиальные слои GaN, в т.ч. на сапфировой подложке, самоорганизация топографической наноструктуры поверхности которых связана с величиной подвижности электронов, особенностями мозаичной структуры и химическим составом.

Информатика: многократное повышение производительности систем передачи, обработки и хранения информации, а также создание новых архитектур высокопроизводительных устройств с приближением возможностей вычислительных систем к свойствам объектов живой природы с элементами интеллекта; адаптивное распределение управления функциональными системами, компоненты которых способны к самообучению и координированным действиям для достижения цели.

Ассоциация полупроводниковой промышленности США (SIA) разработала программу непрерывного улучшения в области миниатюризации, быстродействия и уменьшения мощности для устройств обработки информации – сенсоров приема сигналов, логических устройств обработки, запоминающих устройств, дисплеев и коммуникационного оборудования. Другими потенциальными направлениями являются [12]:

- наноструктурные микропроцессоры, что продолжает тенденцию к понижению энергозатрат, стоимости и улучшает эффективность компьютеров в миллионы раз;
- коммуникационное оборудование с более высокой передающей частотой и более полной утилизацией оптического спектра для обеспечения увеличения полосы пропускания с последующим использованием в бизнесе, образовании, индустрии развлечений и обороне;

- легкие запоминающие устройства с емкостями в тысячи раз превосходящих современные;
- интегральные наносенсорные устройства минимального размера, веса и энергопотребления, способные собирать, обрабатывать и передавать огромное количество данных.

Защита материалов: в ряде случаев для надежного функционирования изделий необходимо обеспечить высокие водо- и маслоотталкивающие свойства их поверхности. Примерами таких изделий могут служить автомобильные стекла, остекление самолетов и кораблей, защитные костюмы, стенки резервуаров для хранения жидкостей, строительные конструкции и т.п. В этих целях разработано покрытие на основе наночастиц оксида титана с размерами 20-50 нм и полимерного связующего. Данное покрытие резко снижает смачиваемость поверхности водой, растительным маслом и спиртовыми растворами.

Медицина и здравоохранение: обеспечение ускорения разработки новых лекарств, создание высокоэффективных нанопрепаративных форм и способов доставки лекарственных средств к очагу заболевания. Широкая перспектива открывается и в области медицинской техники (разработка средств диагностики, проведение нетравматических операций, создание искусственных органов, биокерамики) [12].

Важной областью применения чистых наноструктурных материалов, в частности Ti, является использование их в медицинских целях – как имплантатов, протезов и в травматологических аппаратах. Причиной является сочетание высоких механических свойств с высокой биологической совместимостью чистого металла. Наноструктурные пленки углерода и композиционные нанопленки на основе углерода и Si, SiO_x, SiN_x обладают хорошей биосовместимостью, химической, термической и механической стойкостью. Нанопорошки лекарственных препаратов используются в медикаментах быстрого усвоения и действия для экстремальных условий (ранения при катастрофах и боевых действиях) [4].

Потенциальные области применения включают [12]:

- быстрое, более качественное проектирование генома, что приведет к революции в диагностике и терапии;
- использование дистанционных и вживляемых устройств, повышающих эффективность и снижающих стоимость медицинских услуг;
- разработку новых составов и способов введения лекарств, способствующих расширению их терапевтического потенциала и обеспе-

чению доставки новых типов лекарств к ранее недостижимым участкам организма;

– повышение надежности стойких к отторжению искусственных тканей и органов;

– создание устройств для улучшения зрения и слуха;

– разработку сенсорных систем, обнаруживающих возникновение заболевания в организме.

Биология и биотехнология: исследование биологической и физиологической активности нанопорошков биологически важных соединений, их участие в процессах микроэлементного баланса и в окислительно-восстановительных реакциях, в синтезе различных ферментов, аминокислот, витаминов и т.п.; изучение взаимодействия наночастиц с биомолекулами, в том числе с ДНК; развитие ДНК-нанотехнологии; использование наночастиц в качестве меток для клеток, бактерий и вирусов. Одним из результатов таких исследований является разработка и создание нанобиокомпьютеров, где кремниевые чипы и металлические проводники заменены набором биомолекул – ДНК и некоторых ферментов. Предполагается, что подобные компьютеры можно будет вживить в клетки для оперативной диагностики организма и реагирования на негативное изменение и своевременное принятие необходимых мер [12].

Экология. Перспективными направлениями являются использование фильтров и мембран на основе наноматериалов для очистки воды и воздуха, опреснения морской воды, а также применение различных сенсоров для быстрого биохимического определения химического и биологического воздействий, синтез новых экологически чистых материалов, биосовместимых и биodeградируемых полимеров, создание новых методов утилизации и переработки отходов. Кроме того, существенное значение имеет перспектива применения нанопрепаративных форм на основе бактериородопсина [13].

Нанотехнологии в агропромышленном комплексе: 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 (картофель, зерновые, овощные, плодовые) и технических (хлопок, лен) культур. Эффект здесь достигается благодаря более активному проникновению микроэлементов в растение за счет наноразмера частиц [11].

Нанотехнологии применяются при послеуборочной обработке подсолнечника, табака и картофеля, хранении яблок в регулируемых средах, озонировании воздуха.

В животноводстве и птицеводстве при изготовлении кормов нанотехнологии обеспечивают повышение продуктивности, сопротивляемости стрессам и инфекциям (падеж уменьшается в 2 раза).

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 технология повышает сохранность кормов до 95 % [11]. В животноводстве и птицеводстве при приготовлении кормов нанотехнологии обеспечивают повышение продуктивности в 1,5–3 раза, сопротивляемость стрессам, и падеж уменьшается в 2 раза.

На основе наноматериалов создано большое число препаратов, позволяющих сократить трение и износ деталей, что продлевает срок службы тракторов и другой сельхозтехники.

Нанотехнологии и наноматериалы (в частности, наносеребро и наномедь) находят широкое применение для дезинфекции сельхозпомещений и инструментов, при упаковке и хранении пищевых продуктов.

В молочной промышленности нанотехнологии используются для создания продуктов функционального назначения. Развивается направление насыщения пищевого сырья биоактивными компонентами (витамины в виде наночастиц).

По мнению международной исследовательской организации ETC Group [11], применение нанотехнологий в сельском хозяйстве (при выращивании зерна, овощей, растений и животных) и на пищевых производствах (при переработке и упаковке) приведет к рождению нового класса пищевых продуктов – «нанопродуктов», которые со временем вытеснят с рынка генномодифицированные продукты.

В развитие сельского хозяйства также могут внести свой вклад достижения нанонауки [12]:

- сконструированные на молекулярном уровне биоразрушаемые химикаты для питания растений и защиты от насекомых;
- улучшение генофонда животных и растений;
- снабжение генами и лекарствами животных;
- тестирование ДНК на основе наномассивов тестовых технологий.

Военное дело: ультрадисперсные порошки используются в составе ряда радиопоглощающих покрытий для самолетов, созданных с применением технологии «Стелс», а также в перспективных видах взрывчатых веществ и зажигательных смесей. Углеродные нановолокна используются в специальных боеприпасах, предназначенных для вывода из строя энергосистем противника (т.н. «графитовая бомба») [4].

Жесткие ограничения на топливо для подъема полезной нагрузки на земную орбиту и за ее пределы и увеличение дальности полетов, вынуждает систематически уменьшать размеры, вес и энергопотребление.

Использование новых наноструктурных материалов и приборов на их основе позволит решить вопросы при проектировании и производстве легких, высокопрочных и термостойких материалов для самолетов, ракет, космических станций и межпланетных исследовательских зондов.

Области применения наноструктур в обороне [12]:

- информационное доминирование с помощью прогрессивной наноэлектроники;
- эффективные тренировки на базе систем виртуальной реальности, основанных на наноструктурной электронике;
- использование автоматики и робототехники для компенсации сокращения личного состава армии, уменьшения риска при маневрах и улучшения эксплуатационных характеристик транспорта;
- достижение более высоких эксплуатационных качеств (меньший вес, более высокая прочность), требуемых для оружейных платформ, с одновременным снижением аварийности и стоимости обслуживания;
- конструктивное улучшение систем, используемых для управления и контроля за нераспространением ядерного оружия;
- комбинированные нано- и микромеханические приборы контроля систем ядерной защиты.

Другие потенциальные области применения: нанонаука и нанотехнология могут принести пользу, обеспечивая разработку [13]:

- легкого и безопасного оборудования для транспортных систем;
- систем измерения, контроля и нейтрализации загрязнителей в устройствах очистки;
- совершенных методов криминалистики;

- высококачественной печати и гравировки защищенных от подделки документов и валюты;
- запоминающих энергонезависимых наноэлектронных устройств на основе квантовых точек для терабитной памяти;
- нейроструктур для нанокomпьютеров;
- изделий наноэлектронной техники на основе новых материалов для работы при температуре 2000–3000°С и в условиях ядерного взрыва;
- усилителей и логических устройств для съема информации с первичных датчиков с частотным диапазоном до нескольких ТГц;
- приборов для обнаружения наркотиков и взрывчатых веществ.
- новых нанооптических материалов для летательных аппаратов с автоматически изменяемой окраской поверхности.

Ограничения в использовании наноматериалов: оказалось, что материалы с наноразмерным зерном отличаются хрупкостью. В ряде случаев, в т.ч. при использовании методов интенсивной пластической деформации, удается снизить проявление этого неприятного эффекта, например для нанокристаллических меди, титана и титановых сплавов.

Важным ограничением для использования наноструктурных конструкционных материалов является их склонность к межкристаллитной коррозии из-за очень большой объемной доли границ зерен. В связи с этим они не могут быть рекомендованы для работы в условиях способствующих такой коррозии: диффузия с поверхности элементов внедрения и элементов, диффундирующих по границам зерна, высокие температуры в сочетании с коррозионными воздействиями, радиация, состав сплава, склонный к изменениям химического состава по границам зерен.

Другим важным ограничением является нестабильность структуры наноматериалов, а, следовательно, нестабильность их физико-химических и механических свойств. Так при термических, радиационных и деформационных воздействиях неизбежны рекристаллизационные, релаксационные, сегрегационные и гомогенизационные процессы, а также явления распада, фазовых превращений, спекания и заплывания нанопор и нанокапилляров, аморфизации или кристаллизации. Например, углеродные нановолокна, предназначенные для передачи жидкости, могут повреждаться под действием вибраций и возбуждаемой потоком жидкости структурной неустойчивости углерода. При формовании изделий из нанопорошков достаточно остро встает проблема комкования (слипания наночастиц) в агломераты, что мо-

жет осложнить получение материалов с заданной структурой и распределением компонентов.

Библиотека ГГТУ им. П.О.Сухого

Тема 5. НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ

5.1 Наноматериалы и нанотехнологии в современной энергетике.

5.2 Перспективы использования наноматериалов и нанотехнологий.

5.1 Наноматериалы и нанотехнологии в современной энергетике.

В данном разделе рассмотрены наиболее перспективные разработки, которые уже реализуются на практике или будут востребованы в ближайшие годы. Речь пойдет о наноматериалах, разрабатываемых для атомной энергетики, светодиодного освещения, электротехники, сверхпроводимости, трубопроводных систем и нефтехимии, водородной и солнечной энергетики. Все представленные разработки в той или иной степени служат решению нескольких задач [14].

Во-первых, они улучшают параметры традиционных областей энергетики. Например, новые конструкционные материалы способны продлить срок службы атомных реакторов. Благодаря катализаторам глубокой гидроочистки появится более чистое дизельное топливо, а нанофильтры помогут снизить количество вредных выбросов в атмосферу.

Вторая задача, которую решают нанотехнологические проекты – создание новых энергетических отраслей на основе альтернативных источников (солнечный свет и водород). Однако до сих пор преобразование солнечной и водородной энергии в электрическую остается слишком дорогим процессом. При помощи нанотехнологий удастся снизить себестоимость энергии из альтернативных источников и сделать их экономически выгодными.

И, наконец, нанотехнологии используются при разработке всевозможных способов более бережного хранения и обращения с уже выработанным электричеством: создание накопительных систем, улучшение способов его доставки от электростанции потребителю, а также внедрение энергосберегающих технологий в промышленности и в быту. Для этого создают новые типы аккумуляторов на твердых электролитах, суперконденсаторы, способные мгновенно заряжаться и хранить большое количество энергии, сверхпроводящие индукционные накопители энергии, а также более экономные источники освещения на светодиодах.

Нанотехнологии способны обеспечить ряд возможностей для использования возобновляемых источников энергии и внести существенный вклад в производство и сбережение энергии. Повышение эффективности использования ресурсов планеты и их сбережение посредством нанотехнологий включают в себя [14]:

- Использование возобновляемых источников (солнечные батареи, термоэлектрические приборы, топливные элементы).

- Хранение энергии (перезаряжаемые батареи и суперконденсаторы, водородные баки).

- Уменьшение потребления материалов или увеличение их долго-вечности (например, создание более легких и прочных конструкционных материалов).

- Использование альтернативных материалов более распространенных или дешевых. Например, замена редкоземельных элементов на наноструктурированные оксиды металлов при катализе.

Наиболее развитыми нанотехнологическими проектами в сфере энергетики являются: хранение, преобразование, улучшения в производстве (уменьшение потребления материалов, а также длительности процессов), энергосбережение (например, за счет разработки новых методов термоизоляции), использование возобновляемых источников энергии.

Наноматериалы и нанотехнологии для энергетики и энергосбережения включают в себя: нанопорошки; наноструктурные цветные металлы и сплавы с особыми свойствами и характеристиками; композиционные материалы, армированные высокопрочными наночастицами тугоплавких соединений Al_2O_3 , SiC , ZrO_2 ; высокопрочные, хладо- и коррозионностойкие наноструктурные стали для магистральных нефтегазопроводов высокого давления; дисперсно-упрочненные наночастицами жаропрочные стали; наноструктурные магнитные материалы; аморфные металлы и сплавы, в том числе для использования в качестве припоев; новые термопластичные нанокomпозиционные материалы с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Проводящие наноматериалы. Большое применение проводники находят в электроэнергетике, где они являются составной частью подавляющего большинства устройств и изделий: провода, силовые, специальные и радиочастотные кабели, шнуры, кабельная арматура, части электрических установок, машин, трансформаторов, реакторов, бытовых электроприборов и др. изделий. Чаще всего в качестве проводников используются металлы.

Пленки и низкоразмерные кристаллы металлов широко используются в качестве электропроводящих материалов. Пленки металлов в твердом состоянии получают разнообразными способами: термическим напылением в вакууме (легкоплавкие металлы и соединения), магнетронным, ионным и электронно-лучевым способами (тугоплавкие металлы и сплавы), лазерным осаждением и т.д. Лазерным осаждением были получены наноразмерные кристаллические пленки V_i и Ta . На таких пленках наблюдался помимо классического размерного эффекта и квантовый размерный эффект осциллирующей зависимости удельного электросопротивления от толщины пленки. Этот эффект обуславливается скачкообразным изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми при изменении толщины пленки.

Металлические стекла (метглассы) – металлы, которые не имеют дальнего порядка в пространственном расположении атомов. Их изготавливают в виде пленок, лент и проволок закалкой из расплава со скоростью охлаждения $\sim 10^6$ К/с или напылением пленок на подложки, находящиеся при низких температурах. Метглассы, состоящие из ферромагнетиков (Fe , Co , Ni до 85 %) и неметаллов (B , Si , P – остальное), используют в качестве магнито-мягких материалов, которые применяются в датчиках, преобразователях и модуляторах. Метглассы из пленок Gd-Co , Gd-Fe приготавливаются катодным напылением и используются для создания устройств с памятью на цилиндрических магнитных доменах.

Аморфные металлы – твердые некристаллические металлы и их сплавы. Изготавливаются так же, как и метглассы, а также с помощью электрохимического осаждения пленок или облучением пленок металлов до полного разупорядочения. Аморфные металлы обладают уникальными магнитными свойствами и высокой прочностью. Они используются в электронике, для производства магнитной ленты,отовых телефонов и высоковольтных понижающих трансформаторов.

Двумерные проводники – тонкие пленки, ленточные и пластинчатые кристаллы металлов и слоистые проводники (графит). Электрофизические характеристики тонких пленок сравнимы с такими же параметрами объемных образцов, но в ряде случаев заметно их превосходят за счет более высокого качества приготовления пленок и малого количества дефектов и примесей. Используются двумерные проводники в электронике, электротехнике и системах связи. Примером двумерного проводника является графен – двумерный кристаллический углеродный материал. Графен очень прочен и гибок, так как его

структура в пересчете на всю площадь образца, образованного прочными сигма-связями sp^2 -гибридных электронных орбиталей, имеет очень мало дефектов.

Диэлектрические наноматериалы. Пленки диэлектриков часто используют в качестве защитных или изолирующих покрытий.

Наноструктурированные пленки диэлектриков представляют собой совокупность гранул диэлектрического материала размером порядка десятков нанометров либо композит из диэлектрической основы с нанодисперсными добавками. В качестве нанодисперсных добавок выступают как диэлектрики, так и металлы, полупроводники и полуметаллы. Свойства наноструктурированных пленок диэлектриков существенно зависят от термической обработки, совершенства, примесного состава и наличия нанодисперсных добавок.

Полупроводниковые материалы. По структуре полупроводники делятся на кристаллические, аморфные, стеклообразные и жидкие. Особый класс составляют твердые растворы полупроводников, в которых атомы разных сортов хаотически распределены по узлам правильной кристаллической решетки. По химическому составу полупроводники могут быть в виде элементов (Ge, Si, Se, Te) и соединений. Существуют полимерные и органические полупроводники. Полупроводниковые функциональные наноматериалы обеспечивают более высокие характеристики по сравнению с параметрами традиционных изделий.

Технологии синтеза пленочных наноматериалов. Основными методами формирования тонких пленок являются [14]:

1. Физические способы – напыление пленок в вакууме или в газовых средах, проходящее практически без протекания химических реакций. В основе этих методов лежат два основных физических процесса: испарение атомов или молекул с поверхности конденсированного материала или выбивание атомов из мишени, изготовленной из необходимого вещества, под действием потоков высокоэнергетических частиц.

2. Химические способы – приготовление пленок при протекании химических реакций. Такие химические реакции могут быть как гетерогенными, так и гомогенными. Как правило, они проводятся в химических реакторах или других установках. Химические реакции могут протекать при дополнительном воздействии тепла, света, плазмы и т.д.

3. Механические способы – формирование образцов, связанное с механическим нанесением пленки на подложку. Это может быть ме-

ханохимический синтез пленки, создание монофазных, гетерофазных и коллоидных покрытий на поверхности подложки.

4. Керамические способы – приготовление пленок по керамической технологии. По данному методу производится смешивание и спекание оксидных порошков с формированием покрытия.

Технологии получения объемных наноматериалов. По своей структуре объемные наноматериалы могут представлять собой кристаллы с нанодобавками, наноструктурированные кристаллы, нанокристаллические материалы, полимеры, нанокомпозиты, квазикристаллы, керамику, гранулированные материалы, ультрадисперсные порошки, материалы, полученные прессованием, спеканием нанодисперсных порошков, нанопористые тела, нанопены, твердые гетерогенные системы, твердые золи, капиллярные системы, жидкокристаллические системы, гели, суспензии, золи, взвеси, лиозоли, пасты, нанодисперсные порошки в жидкости, кремы, эмульсии, жидкости с нанодобавками и т.д.

По функциональному предназначению объемные наноматериалы для энергетики могут относиться к электротехническим наноматериалам, конструкционным наноматериалам, топливу, радиоактивным материалам и т.д.

Существует два основных метода получения объемных наноструктурированных материалов – кристаллизация аморфных сплавов и интенсивная пластическая деформация.

Получение керамических и композитных наноматериалов. Ожидается, что в будущем одно из направлений развития энергетики, скорее всего, будет связано с заменой твердых видов топлива на водород, который необходимо будет аккумулировать в специально создаваемых устройствах, и именно в этом наноматериалы (например, сложные фуллерены) могут оказаться исключительно полезными.

Наиболее простым и экономичным способом производства таких материалов является перемешивание полимера в расплавленном состоянии с многослойным силикатом. Для создания нанокомпозитов с помощью этой технологии с успехом использовалось большое количество полимерных матриц, таких как полистирол, полиацетат, этиленвинил-ацетат, сополимер этилена и винилового спирта.

В последнее время многослойные нанокомпозиты на силикатной основе привлекают наибольшее внимание, поскольку изготавливаются с помощью простого и рентабельного метода, позволяющего совершенствовать свойства полимеров за счет добавления небольшого количества подходящих специально подобранных наполнителей (ор-

ганоглин). За счет этого образуются композитные материалы, в которых армирующие частицы распределяются в полимерной матрице на наноразмерном уровне. В зависимости от того, как наполнитель распределяется внутри матрицы, морфология получаемых нанокомпозитов может различаться от так называемых внедренных (интеркалированных) нанокомпозитов с регулярно перемежающимися слоистыми силикатами и монослоями полимеров до расслаивающихся (деламинарованных) типов нанокомпозитов, в которых слои силиката беспорядочно и однородно распределяются внутри полимерной матрицы.

Помимо нанокомпозитов на основе силикатов, основными видами композитных наноматериалов являются:

Металлополимеры – композиционные материалы, содержащие частицы металла в полимерной матрице. Их получают несколькими методами: термическим разложением металлосодержащих соединений в растворе или расплаве полимера, конденсацией паров металла на полимерную подложку, капсулированием наночастиц политетрафторэтиленом, электрохимическим осаждением металлических наночастиц в полимерах. На основе металлополимерных композитов уже производятся коммерческие продукты, например электропроводящие композиционные материалы для нагревательных панелей.

Углеродные волокна применяют для армирования композиционных, теплозащитных, химостойких в качестве наполнителей в различных видах углепластиков. Из них изготавливают электроды, термопары, экраны, поглощающие электромагнитное излучение, изделия для электро- и радиотехники. На основе углеродных волокон получают жесткие и гибкие электронагреватели, обогреваемую одежду и обувь. Нетканые углеродные материалы служат высокотемпературной изоляцией технологических установок и трубопроводов. Благодаря химической инертности углеволокнистые материалы используют в качестве фильтрующих слоев для очистки агрессивных жидкостей и газов от дисперсных примесей, а также в качестве уплотнителей и сальниковых набивок. Углеродные волокна и углеволокнистые ионообменники служат для очистки воздуха, а также технологических газов и жидкостей, выделения из них ценных компонентов, изготовления средств индивидуальной защиты органов дыхания. В настоящее время углеродные волокна используют для термозащиты космических кораблей, самолетов, ракет, изготовления их носовых частей, деталей двигателей, тепло-проводящих устройств, для энергетических установок и производства активированных углеродных волокон (например, в накопителях электроэнергии, аккумуляторах, батареях, уст-

ройствах-модулях по очистке газов, где требуются новые, в частности, токопроводящие углеродные волокна-сорбенты).

Композиты с углеродными волокнами. По сравнению с обычными конструкционными материалами, например, алюминием или сталью, композиты с углеродными волокнами обладают некоторыми весьма полезными свойствами: они имеют исключительно высокую термостойкость, большую активную поверхность, высокую прочность. Это предопределяет возможность применения углеродных волокон в качестве тепловых экранов и теплоизоляционного материала в высокотемпературной технике. Благодаря высокой химической стойкости углеродные волокна применяют для фильтрации агрессивных сред, очистки газов, изготовления защитных костюмов и др.

Наноструктурные керамики. Применение деталей из наноструктурных керамик повышает ресурс оборудования, межремонтный срок эксплуатации в 3–5 раз. Разработаны основы метода получения тонкостенных керамических труб из наноразмерных порошков и показана их эффективность. Также отработаны основы технологии получения толстостенных труб из керамик на основе Al_2O_3 с добавками TiO_2 и MgO .

5.2 Перспективы использования наноматериалов и нанотехнологий.

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 (рисунки 5.1, 5.2) [14].

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.

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.



Рисунок 5.1 Нанотехнологии в традиционной энергетике.

Расчетное электрическое сопротивление медного проводника при добавлении к нему углеродных нанотрубок уменьшается. Установлено, что при содержании углерода около 40 % сопротивление проводника уменьшается более чем в 2 раза. Соответственно, во столько же раз уменьшатся 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.

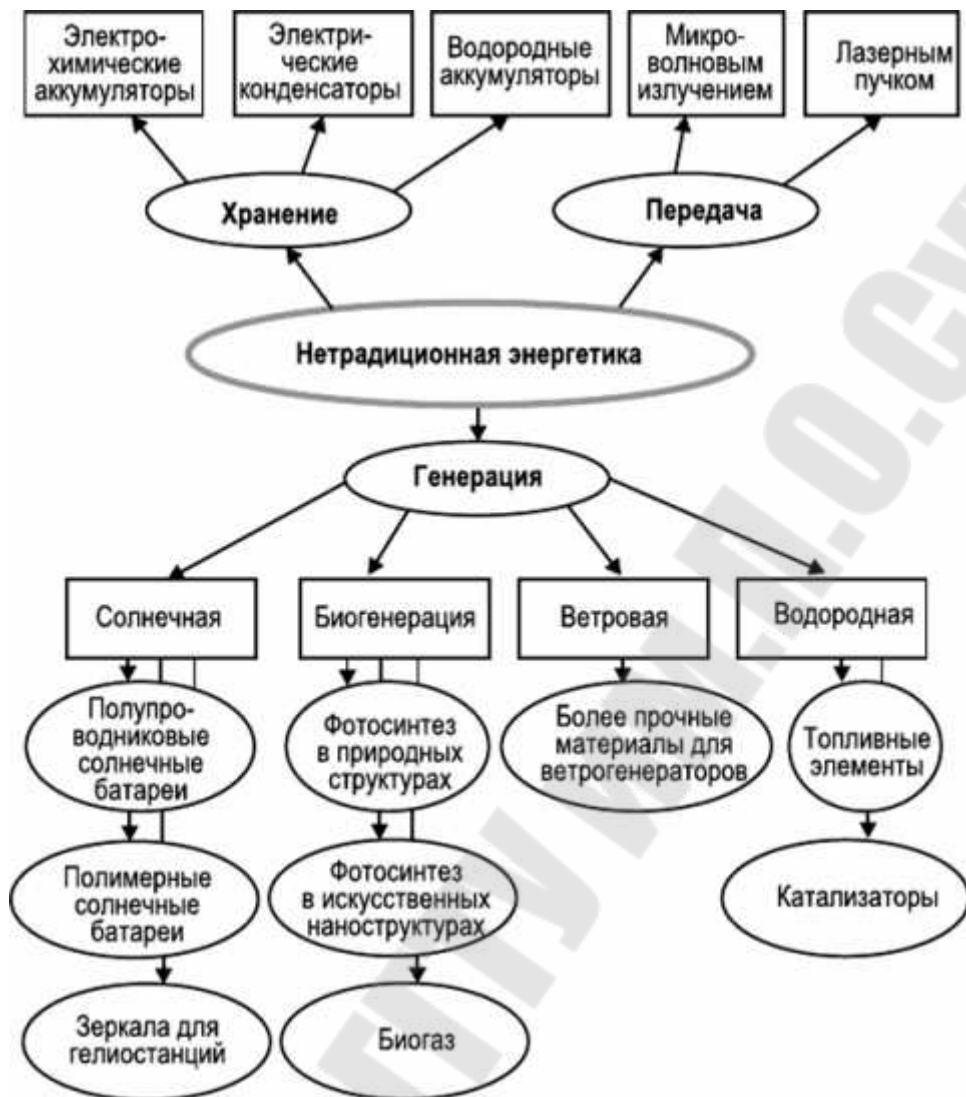


Рисунок 5.2 Нанотехнологии в нетрадиционной энергетике.

Введение нанонаполнителей (наночастиц SiC_b и Al_2O_3) в полимерную матрицу приводит к улучшению диэлектрических характеристик изоляторов. Нанесение на поверхность керамических изоляторов, которые используются в воздушных высоковольтных линиях электропередач, 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.

Новый качественный скачок в энергетике возможен с повышением эффективности устройств для выработки, передачи и использования энергии при одновременном снижении загрязнения окружаю-

щей среды. Типы высокоэффективного энергетического оборудования:

1. Преобразователи прямого действия для превращения тепловой энергии в электрическую без паровых котлов, турбин и машинных генераторов с КПД до 70 %.

2. Термоэлектрические преобразователи обратного действия для охлаждения вещества (в холодильниках, кондиционерах) с помощью электроэнергии при КПД 50...70 %. Основные преимущества:

- 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 расходами при эксплуатации.

3. Фотоэлектрические преобразователи солнечного света в электроэнергию с КПД 60...70 %. Перевод 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.

4. Квантовые аккумуляторы энергии (суперконденсаторы) с плотностью запасаемой энергии более 1,5 МДж на 1 кг массы устройства. Инновационным компонентом в этих аккумуляторах является наноструктурированный диэлектрик, который сохраняет работоспособность при температуре от -70 до 300 °С в течение десятков лет.

Топливная ячейка – это электрохимическое устройство, которое 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 (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.

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 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.

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 аккумуляция 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.

Тема 6. АТОМНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Нанотехнологии для атомной отрасли начали применяться в бывшем СССР уже в 70-80 годы XX столетия [8]. Ученые в то время еще не использовали приставку «нано», хотя разработанные материалы были основаны на качественном изменении свойств при переходе к нанометровому размеру. Можно выделить ряд наиболее важных достижений в этом направлении.

Ядерная энергетика является важным источником электрической и тепловой энергии. Она включает добычу и обогащение ядерного топлива, производство конструкционных материалов и тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) 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 [14].

Высокоплотное ядерное топливо с нанодобавками. Одним из условий повышения эффективности работы АЭС является увеличение глубины выгорания ядерного топлива. Опыт показывает, что одним из условий обеспечения глубоких выгораний топлива является создание крупнокристаллических структур ядерного топлива с контролируемой пористостью [8]. Крупнокристаллические структуры ядерного топлива удерживают газообразные и летучие продукты деления, препятствуют транспорту осколков деления по границам зерен, в результате чего существенно снижается повреждаемость оболочки тепловыделяющего элемента. Для достижения крупнокристаллического состояния при прессовании топливной керамики в нее добавляют ультрадисперсный порошок UO_2 с размерами нанокристаллитов ~ 40 нм. В результате снижается температура спекания топливной керамики, повышается плотность и увеличивается размер зерна.

Активация процессов спекания за счет нанодобавок может явиться одним из направлений создания технологии новых видов уран-плутониевых оксидов и нитридов ядерного топлива для инновационных ядерных реакторов на быстрых нейтронах.

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 при-

надлежат аустенитные, 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 [14].

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. Это в свою очередь предъявляет повышенные требования к материалам оболочек тепловыделяющих элементов, которые должны удовлетворять следующим характеристикам [8]:

- иметь высокий предел прочности и низкую ползучесть при температурах до 700 °С;
- обладать высоким сопротивлением коррозии по отношению к теплоносителям при повышенных температурах и химическую совместимость с топливом;
- обладать высокой радиационной стойкостью к нейтронному облучению.

Один из путей решения данной проблемы – это упрочнение нового класса ферритно-мартенситных сталей частицами оксидов нанометрового размера (ДУО-стали). Данное направление интенсивно развивается в странах, имеющих развитую инфраструктуру атомной энергетики (Россия, США, Япония, Китай, Франция и др.).

Характеристики ДУО-сталей как по механическим свойствам, так и по радиационной стойкости, перспективны для использования в термоядерной энергетике в качестве материала первой стенки и blankets термоядерного реактора. Предполагается, что основные механизмы влияния наноксидных частиц на свойства ДУО-сталей проявляются в следующем [8]:

- наноксидные частицы способствуют более однородному формированию и равномерному распределению Cr_2O_3 в сталях, что увеличивает их коррозионную стойкость;

– подавляют фазовый распад, что тормозит появление эффектов хрупкости в результате старения;

– затормаживают движение дислокаций, что приводит к упрочнению ДУО-сталей. В результате увеличивается сопротивление коррозии, повышаются высокотемпературная прочность и радиационная стойкость.

У некоторых материалов реакторного назначения обнаружен новый эффект – формирование после облучения упорядоченной наноструктуры из новых фаз с периодом в несколько нанометров. В результате, в отличие от обычной деградации свойств конструкционных материалов, связанной с появлением хрупкости при радиационном воздействии, облучение этих сплавов приводит к увеличению характеристик прочности при сохранении вязкости при высокодозном облучении. Сплавы подобного класса уже используются для особо ответственных элементов ядерных реакторов.

Металлические объемные наночастицы перспективны для использования в системах водоподготовки и очистки теплоносителя реакторов АЭС. Наномембраны, наночастицы, нанокатализаторы используются в технологиях обращения с отработанным ядерным топливом, в системах водоподготовки и очистки теплоносителей, дожигания радиолитического водорода и др. целей. Опытно-промышленные установки с использованием наночастиц 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.

При использовании наноструктурированных компонентов получены сверхпроводящие материалы. В результате перехода к нанометрическим структурам удалось в несколько раз увеличить токонесущую способность сверхпроводников, что позволило создать мощные магнитные системы и экономить при этом до 30 % электроэнергии. Мощные магнитные поля, удерживающие плазму в термоядерных реакторах, создаются сверхпроводящими системами. Ставится задача по разработке сверхпроводящего наноструктурированного кабеля нового поколения, работающего в области азотных температур.

Следует отметить, что переход к наноструктурному состоянию позволяет получить сверхпрочные и высокопроводящие материалы, способные работать в экстремальных условиях (сильные импульсные магнитные поля, высокие механические нагрузки и пр.). Так, нано-

композиционные проводники на основе сплавов Cr-Nb имеют прочность стали при электропроводности, близкой к меди.

Нанотехнологии в последнее время стали применяться практически во всех сферах новейших технологий и по сути дела превратились в междисциплинарную область науки и техники, 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 [14].

1. Создание нового высокоплотного ядерного топлива с нанодобавками, 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.

2. Создание нанодисперсных материалов конструкционного и функционального назначения. Циркониевые сплавы для твэлов. Дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) ферритномартенситные 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. Микроструктурные 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 наночастицы 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.

Тема 7. РАЗВИТИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В МИРОВОМ МАСШТАБЕ

Развитие нанотехнологий в США. В начале XXI века в США была принята долгосрочная комплексная программа «Национальная нанотехнологическая инициатива», объединяющая исследования десяти ведомств. По этой программе в 2001 г. объем бюджетного финансирования нанотехнологических исследований составил 420 млн. долл., а после 2004 г. этот уровень составил около 1 млрд. долл. в год, т.е. около 0,3 % всех средств, направляемых в США на финансирование государственных и частных исследований. Основными распорядителями государственных средств являются Национальный научный фонд и министерство обороны. Около 75 % государственных средств получают университеты, еще 22 % – национальные научно-исследовательские лаборатории [15].

В США приоритетными областями являются инженерия и развитие фундаментальных теоретических знаний. Также большое количество средств выделяется на развитие биотехнологий.

За время существования «Национальной нанотехнологической инициативы» были достигнуты следующие показатели:

- общий размер инвестиций порядка \$ 14 млрд.;
- реализовано более чем 4500 научных проектов;
- в стране создана инфраструктура для междисциплинарных научных исследований;
- создана информационная сеть и образовательные центры, для информирования общественности о нанотехнологиях.

Развитие нанотехнологий в Японии. В числе первостепенных задач, сформулированных правительством Японии в 2001 г., решение которых позволит сохранить лидирующие позиции в науке и технике [15]:

- достижение прорывных результатов в четырех важных для Японии научных направлениях (медицина, здравоохранение, информационные технологии, экология);
- создание условий для того, чтобы в ближайшие 50 лет число Нобелевских лауреатов от Японии составило 30 – 50 человек;
- организация и всемерное развитие венчурных предприятий и фирм по важным научным направлениям;
- финансирование и практическая организация новой системы медицинского обслуживания населения Японии на основе данных о генетической информации пациента.

Приоритетные разработки [16]:

- полупроводниковые технологии XXI века;
- терабитовые запоминающие устройства;
- технология сетевых устройств;
- фундаментальные исследования;
- свойства и функции наноструктур;
- процессы и методы измерений и исследований;
- теоретические, аналитические и вычислительные методы в сфере нанотехнологий.

Перспективные проекты [16]:

- нанотехнологические материалы;
- бионаносистемы;
- наноустройства;
- наноизмерительная техника;
- нанообработка материалов;
- моделирование наносистем.

При организации работ в сфере нанотехнологий серьезное внимание уделяется обеспечению эффективного взаимодействия между учеными, промышленностью и чиновниками. Ведущая организация Японии в области нанотехнологий – Национальный институт материаловедения, созданный в 2001 году, стратегической целью которого является его превращение в международный открытый исследовательский центр посредством привлечения лучших интеллектуальных ресурсов и создания сети исследовательских учреждений внутри страны и в мире.

Развитие нанотехнологий в странах Европы. Основой для развития нанотехнологий в Европе стала 6 рамочная программа (2002–2006 гг.) [15].

Германия является нанотехнологическим лидером среди европейских стран. Ежегодно государство выделяет около 330 млн. евро и 600 млн. евро выделяются от рамочной программы. В целом по ЕС средства, выделяемые на развитие нанотехнологий, превышают размеры вливаний в США и Японии.

На территории Западной Европы из около 300 компаний, работающих с нанотехнологиями, треть находится в Германии, второе место по количеству компаний занимает Великобритания, затем идут Швейцария и Франция. Большинство этих компании частные или имеют в своей основе государственно-частное партнерство. Многие фирмы были созданы на базе научно-исследовательских лабораторий, некоторые при университетах и крупных предприятиях.

Основные проекты исследований в области нанотехнологий во Франции курирует и финансирует Национальная ассоциация исследований. К их числу относятся:

- создание нанотехнологических парков, оснащенных новейшим оборудованием и предназначенных для производства, стандартизации, сертификации и компьютерного моделирования наносистем;
- финансовая поддержка инновационных исследований и стимулирование кооперации различных лабораторий для их выполнения;
- выявление и поддержка молодых талантов – аспирантов и докторов наук;
- создание кафедр высшего уровня с приглашением выдающихся специалистов любой национальности и предоставлением им фондов для закупки оборудования и приглашения на работу докторов наук;
- большой инновационный проект, запущенный президентом Франции, целью которого является создание мощной нанотехнологической инфраструктуры вокруг Парижа, Гренобля и Тулузы.

Развитие нанотехнологий в России. В России создана и действует Государственная корпорация «Российская корпорация нанотехнологий» – РОСНАНО. 8 октября 2008 года было создано «Нанотехнологическое общество России», в задачи которого входит реализация государственной политики в сфере нанотехнологий, развитие инновационной инфраструктуры в сфере нанотехнологий, реализация проектов создания перспективных нанотехнологий и nanoиндустрии, а также просвещение российского общества в области нанотехнологий и формирование благоприятного общественного мнения в пользу нанотехнологического развития страны [15]. В России научными исследованиями и разработками в сфере nanoиндустрии занимаются более 150 научных организаций, в которых работает более 20 тысяч ученых.

В Программе развития nanoиндустрии в Российской Федерации приведены примеры российских разработок в области наноматериалов и нанотехнологий, имеющих ближайшую перспективу промышленного освоения, в числе которых [15]:

- Наноматериалы и нанотехнологии для медицины: комплексные высокочистые вакцины, быстро адаптируемые к мутируемым вирусам; тест-системы на основе биочипов для диагностики туберкулеза, ВИЧ, гепатитов В и С, сердечно-сосудистых и онкозаболеваний; нанокристаллическая керамика для костной хирургии; внутрикостные имплантаты с биоактивными нанокерамическими покрытиями, спо-

собствующими быстрому вживлению и закреплению костной ткани в поверхности имплантатов; лекарственные препараты.

– Наноматериалы и нанотехнологии для машиностроения.

– Инструмент для стройиндустрии.

– Наноматериалы и нанотехнологии для энергетики и энергосбережения. С 2007 г. в России налажено производство сверхпроводящих наноструктурных проводов и кабелей для атомной техники, а также наноструктурных электротехнических проводов, сочетающих высокую прочность и электропроводность.

– Наноматериалы и нанотехнологии для экологии: селективные катализаторы; адсорбенты; химически стойкие мембраны для химической, атомной, нефтеперерабатывающей промышленности и выделения ценных (или токсичных) компонентов из жидких технологических сред; многофункциональные фильтрационные установки на основе наноструктурных пористых материалов (для атомной, аэрокосмической, медицинской, биологической, пищевой, химической и электронной промышленности), реакторы для переработки легкого углеводородного сырья.

– Оборудование для научных исследований, образовательных нужд и производства нанотехнологической продукции: сверхвысоковакуумные комплексы, зондовые нанолаборатории, сканирующие зондовые микроскопы.

Развитие нанотехнологий в Китае. В нанотрасли Китая работает компаний больше, чем в любой другой стране Азиатско-тихоокеанского региона. Наиболее популярными областями исследований китайского нанотеха являются химия, автомобилестроение, потребительские товары и экология.

Китайский рынок нанотехнологий в 2008 г. оценивался примерно в 400 млн. долл. [15], уровень развития достаточно низкий, однако, власти прилагают большие усилия для стимулирования развития рынка. Рост рынка оценивается примерно на 25 % в год.

В стране были созданы три центра нанотехнологических исследований – Пекинский национальный центр по изучению нанотехнологий, Тяньцзиньский национальный научно-исследовательский институт нанотехнологий и инженерии и Шанхайский национальный инженерный центр нанотехнологий. Китай добился скачка в развитии нанотехнологий и стал одной из нанотехнологических держав мира.

Развитие нанотехнологий в Южной Корее. Южная Корея в ближайшие 7 лет планирует завоевать 15 % глобального рынка нанотехнологий и стать 3-й мировой державой в этой сфере. За последние 8

лет Южная Корея вложила в развитие нанотехнологий 1,4 млрд. долл., из которых 958 млн. долл. пошли на НИОКР, 325 млн. долл. – на создание объектов инфраструктуры и 74,6 млн. долл. – на образование и профессиональную подготовку специалистов [15].

Основные усилия предполагается сосредоточить на развитии наноэлектроники, обработке и производстве наноматериалов, а также энергетики и биомедицины.

Развитие нанотехнологий и наноматериалов в Республике Беларусь. Белорусские ученые выполняют научные исследования по многим направлениям развития нанотехнологий и создания наноматериалов, как самостоятельно, так и в рамках международного сотрудничества. Наиболее полный перечень этих работ содержится в Государственных программах научных исследований «Нанотех», «Конвергенция», «Электроника» [15].

В рамках заданий Государственной программы научных исследований «Нанотех» выполнены следующие перспективные разработки:

- технология получения новых магнитных и магнитоэлектрических нанокпозиционных материалов для устройств микроэлектроники и спинтроники (Центр по материаловедению НАН Беларуси);

- технология получения кремниевых нанотрубок и наноструктурированных металлических покрытий в компрессионной плазме с целью создания устройств обработки и отображения информации (Институт физики НАН Беларуси, БГУ, БГУИР);

- оригинальные конструкции и технология изготовления пленочных термисторов на основе полупроводниковых нанокпозиций оксидов вентильных металлов и наночастиц металлов для интегральных и микроминиатюрных резисторов и конденсаторов с улучшенными характеристиками (БГУИР);

- высокоэффективные фото- и бета-электрические миниатюрные источники энергии на основе наноструктурированного пористого кремния (БГУИР);

- композиционные наноматериалы и структуры для микроволновой электроники на основе раствородержащих пористых порошкообразных и органических матриц (БГУИР).

Уровень исследований, проводимых в Беларуси, по отдельным направлениям нанофотоники соответствует мировому, о чем свидетельствует финансирование проектов с участием белорусских ученых в 6 Рамочной программе Евросоюза и МНТЦ. По данным организации Tomson Scientific по совокупному цитированию в области нанок-

ристаллов Беларусь занимает 20-е, а в области фотоники – 16-е место в мире [15]. По средней цитируемости одной статьи в области «фотоники» Беларусь занимает второе место в мире после Канады. Наличие в Беларуси сильных научных школ в области материаловедения, фотобиофизики, радиофизики позволяет, в принципе, довести до мирового уровня исследования по всем разрабатываемым в Беларуси разделам нанофотоники при соответствующей финансовой и организационной поддержке.

Белорусскими учеными систематически исследованы оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов, что позволило перейти от фундаментальных исследований к прикладным, направленным на получение новых оптических материалов, компонентов лазерной техники, биомаркеров и биочипов. Одновременно разрабатываются новые методы получения наночастиц и других наноструктур с использованием лазерно-плазменных процессов.

Белорусские ученые активно участвуют в исследовании и создании структур, обозначаемых сегодня ключевым словом «фотонный кристалл», которое подразумевает структуризацию вещества на масштабе длины световой волны с целью получения новых оптических свойств.

В исследованиях взаимодействия излучения и вещества особое место занимает изучение динамики квантовых переходов в фотонных кристаллах. В Институте физики НАНБ построена последовательная квантово-электродинамическая теория испускания света в фотонных кристаллах, выполнены экспериментальные исследования динамики квантовых переходов в фотонно-кристаллических коллоидных структурах, разрабатывается теория резонансного и комбинационного рассеяния света в наноструктурах. Развитие концепции фотонных кристаллов оказало влияние и на такую традиционную для прикладной оптики область как оптика тонких пленок и слоистых сред.

Одновременно с исследованиями в области нанофотоники, в БГУ получили развитие работы в области ядерной оптики, связанные с изучением электромагнитного излучения рентгеновского диапазона в сложных структурах на атомном пространственном масштабе.

Имеется и первый опыт коммерциализации разработок в области нанофотоники, который успешно реализует «Центр светодиодных и оптоэлектронных технологий» НАН Беларуси. В 2011 г. в свободной экономической зоне «Брест» начало работу новое предприятие по производству солнечных кремниевых элементов – ООО «Солар-групп» – с производительностью около 1 млн. элементов в год.

Нанотехнологии в машиностроительном комплексе Республики Беларусь могут быть внедрены посредством использования новых материалов, созданных с использованием нанотехнологий. В этом качестве поле приложений наноматериалов практически неограниченно. Так, основные проблемы, связанные с материалами в машиностроении Беларуси связаны с их длительной прочностью и сопротивлением разрушению при различных условиях эксплуатации.

В области производства и ремонта машин агропромышленного комплекса наиболее перспективным направлением является разработка технологических основ восстановления и упрочнения быстроизнашивающихся деталей машин агропромышленного производства путем формирования износостойких наноструктурных поверхностных слоев и покрытий, в том числе, в результате термической обработки, газотермическим напылением и индукционной наплавкой износостойких нанокomпозиционных металлических порошков, нанесением износостойких нанокomпозиционных покрытий под действием электромагнитного поля.

Работы в данных направлениях проводятся в Белорусском государственном аграрном техническом университете, в Институте порошковой металлургии НАНБ и в Белорусском национальном техническом университете.

Развитие новых научных направлений потребовало создания нового класса диагностических и технологических приборов, способных работать на наноуровне. Сегодня в Республике Беларусь используются десятки приборов серий «Нанотоп» и «Нанотестер» отечественного производства, реализующих методики сканирующей зондовой микроскопии. Метод внедрен во многих лабораториях институтов НАН Беларуси, в вузах, в заводских лабораториях НПО «Интеграл», ПО «Белкард». Наши приборы поставлялись и за рубеж – в Россию, Украину, Казахстан, Азербайджан, Польшу, Литву, Словению, Румынию, Францию, Китай, Индию, Южную Корею, Саудовскую Аравию.

Совместно со специалистами ОДО «Микротестмашины» и ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» создана автоматизированная экспериментальная установка по формированию мультимолекулярных слоев и пленок. Установка позволяет модифицировать поверхность, изменяя ее свойства (оптические, электрические и др.), создавать изолирующие и проводящие ультратонкие пленки, защитные покрытия, как на твердой поверхности, так и на гибкой полимерной основе. Инновация позволит разрабатывать новые подходы формирования композиционных структур с заданными свойствами

(износоустойчивостью, проводимостью, намагниченностью) для создания современных биосенсоров, биомаркеров и микрокапсул для медицины.

Специалисты Витебского государственного технологического университета (ВГТУ) разрабатывают специальные текстильные материалы с нанопокрывтием из металлов, которое придает различные свойства тканям. В основу исследовательской работы положены уникальные свойства металлических наноматериалов, обеспечивающих тканям заданные свойства. Так, при нанесении нанопокрывтия из диоксида титана можно достигнуть фотокаталитического эффекта. Ткань после нанесения покрытия свободно пропускает воздух. Покрытие устойчиво к длительному трению, не портится от температуры и стирки.

Наночастицы алюминия, серебра, меди или нержавеющей стали магнетронным вакуумным напылением наносятся на ткани – и они приобретают качественно новые свойства: антистатические и экранирующие электромагнитные излучения. Таким способом могилевским ООО «Лента» получен бактерицидный материал с серебряным покрытием – для производства бинтов. В ОАО «Витебские ковры» выпущена большая партия ковровых дорожек с антистатическим эффектом, предназначенных для поездов и авиалайнеров. На витебском комбинате шелковых тканей производятся ткани с экранирующим эффектом.

В настоящее время, в связи с наметившимися долгосрочными тенденциями роста цен на продукты питания при одновременном росте спроса на них в мире, особую актуальность приобретает активизация инновационной деятельности в АПК как необходимое условие обеспечения не только продовольственной безопасности государства, но и повышения государственного дохода в результате увеличения объема экспорта продуктов питания.

Одним из ключевых подходов к решению данной проблемы является развитие агропромышленного производства на основе новых высоких технологий, в том числе нанотехнологии. Однако до сих пор нанотехнологии не получили широкого распространения в АПК, что объясняется недостаточно полной изученностью закономерностей наномасштабных физических, химических и биологических процессов, лежащих в их основе [15]. Сложность развития нанотехнологий в АПК в значительной мере обусловлена большим разнообразием технологических подходов к решению проблем агропромышленного производства в силу его многоотраслевой структуры. Это, в свою

очередь, требует организации научных исследований и технологических разработок в условиях тесного взаимодействия нанотехнологов, аграриев и пищевиков. Серьезным барьером, сдерживающим применение нанотехнологий в АПК, является недостаточно до сих пор исследованная токсикологическая опасность ряда наноматериалов и, соответственно, связанных с их применением производственных процессов и готовой продукции, прежде всего, в сфере продовольствия.

В области растениеводства следует считать перспективными следующие направления [15]:

1. Разработка наноструктурных форм композиций на основе питательных веществ и регуляторов роста.
2. Разработка биочипов для контроля состояния растущих сельскохозяйственных растений.
3. Разработка технологических основ выращивания овощных культур в теплицах со стеклами с фотокаталитическим нанопокрытием из диоксида титана.

В области животноводства и ветеринарии к перспективным направлениям относятся следующие [15]:

1. Разработка наносуспензионных кормовых добавок с повышенными питательными и лечебными свойствами.
2. Разработка наносуспензионных ветеринарных препаратов с повышенным антидотным эффектом на основе нанодисперсных сорбентов (активированных углей, глин, алмазов), а также разработка наноэмульсионных вакцин с повышенной биоактивностью.
3. Разработка наноструктурных форм ветеринарных препаратов с повышенной биодоступностью на основе использования супрамолекулярных ассоциатов.

В области пищевой промышленности перспективными являются следующие направления [15]:

1. Разработка нанодисперсных форм пищевых добавок.
2. Разработка керамических нанопористых мембранных фильтров для фильтрации жидкостей при производстве пищевых продуктов.
3. Разработка нанокомпозиционной упаковки с улучшенными механическими, барьерными и антимикробными свойствами для пищевых продуктов.

Белорусские ученые имеют существенный задел в технологии получения наноматериалов, представляющих существенные перспективы многофункционального использования. В современном материаловедении создание и использование наноструктурных материа-

лов является одним из самых перспективных способов улучшения свойств изделий. Эффективность наноструктурных материалов определяется их многофункциональностью, возможностью реализации уникального сочетания свойств, недостижимого традиционными материалами.

Многофункциональность наноструктурных материалов позволяет сочетать одновременно высокие твердость и пластичность, низкий коэффициент трения, высокую износостойкость. В РБ наиболее известны работы, проводимые в Физико-техническом институте НАН Беларуси, Институте порошковой металлургии, БГУИР, БНТУ и БГУ.

В Гомельском государственном техническом университете имени П.О. Сухого в НИЛ технической керамики и наноматериалов выполнены научные работы, соответствующие приоритетному направлению «Нанотехнологии, наноструктуры и наноматериалы в электронике, оптике, оптоэлектронике». Работы выполнялись в рамках государственных программ «Электроника» (тема «Разработка и исследование перспективных люминофоров для гибридных излучателей «светодиод–люминофор» квазирозового цвета свечения», 2007–2010 гг.); «Наноматериалы и нанотехнологии» (тема «Создание коллоидно-химическими методами наноструктурированных прекурсоров оптических элементов керамических лазеров, сцинтилляторов, а также люминесцентных материалов на основе системы оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$, легированных ионами переходных и редкоземельных элементов», 2006–2010 гг.); «Химические технологии и материалы» (задание «Разработать составы и методики получения светотрансформирующих материалов для оптоэлектронных устройств», 2011–2013 гг.) и гранта Министерства образования Республики Беларусь (тема «Перспективные конструкции осветительных устройств на основе светодиодов», 2010 г.)

В 2013 г. Добродеем А.О. под руководством д.х.н. Подденежного Е.Н. была успешно защищена диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата технических наук на тему «Наноструктурированные люминесцентные материалы на основе иттрий-алюминиевого граната для светодиодных осветительных приборов». Целью диссертационной работы являлась разработка составов и новых способов получения наноструктурированных люминофоров на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) для удаленных люминофорных преобразователей светодиодных осветительных приборов.

В диссертационной работе [17] впервые разработан новый способ получения порошков иттрий-алюминиевого граната, легирован-

ного ионами церия, основанный на термохимическом способе синтеза (горении) азотнокислых солей в присутствии органического горючего и гексаметилентетрамина. Оптимизированы режимы синтеза и изучены структура, морфология и физико-химические характеристики образцов люминофоров. Установлены зависимости спектрально-люминесцентных характеристик порошков ИАГ от концентрации легирующих примесей, температуры термообработки, типа газовой среды при термообработке.

Разработаны методики формирования объемных люминесцентных материалов для удаленных преобразователей, что позволяет использовать их в светодиодных осветительных приборах. Изготовлены и испытаны макеты люминофорных преобразователей на основе наноструктурированных порошков $YAG:Ce$ в составе полимерно-кристаллических композитов в форме толсто пленочных покрытий, нанесенных на полимерные и стеклянные подложки. Разработаны и запатентованы конструкции светодиодной лампы и светодиодного светильника с удаленным дискретным люминофорным преобразователем.

Литература

1. Наноматериалы и нанотехнологии / В.М. Анищик [и др.]; под ред. В.Е. Борисенко, Н.К. Толочко. – Минск: изд. Центр БГУ, 2008. – 375 с.: ил., табл.
2. Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: учебное пособие / Ю.В. Поленов, М.В. Лукин, Е.В. Егорова; Ивановский государственный химико-технологический университет. – Иваново, 2013. – 196 с.
3. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое в малом. www.nanonewsnet.ru
4. Балоян, Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. – Москва, 2007.
5. Спивак Л.В. , Щепина Н.Е. Физико-химические основы процессов микро- и нанотехнологии [Электронный ресурс]: учеб. пособие: в 2 ч. / Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Электрон. дан. – Пермь, 2018. Ч. 1. – 202 с. – Режим доступа: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/fiziko-khimiceskie-osnovy-processovmicroi-nanotehnologii.pdf>.
6. Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси; пер. с японск. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 134 с.: ил.
7. Черепанов, В.А. Учебно-методический комплекс дисциплины «Рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов». – Екатеринбург: Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2007.
8. Азаренков, Н.А. Нанотехнологии и наноматериалы: учебное пособие. / Н.А. Азаренков, А.А. Веревкин, Г.П. Ковтун, С.В. Литовченко. – Харьков, 2009.
9. Миттова, И.Я. Наноматериалы: синтез нанокристаллических порошков и получение компактных нанокристаллических материалов: учебное пособие. / И.Я. Миттова, Е.В. Томина, С.С. Лаврушина. – Воронеж: Федеральное агентство по образованию, 2007.
10. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь [и др.]; под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева. – Минск: Беларус. навука, 2011. – 283 с.
11. Нанотехнологии в сельском хозяйстве: проспект / Курск. обл. науч. б-ка им. Н.Н. Асеева, отд. патент.-технич. и с.-х. лит.; сост. Н.И. Кугутина. – Курск, 2012. – 19с.

12. Основы нанотехнологии [Электронный ресурс]: учебник / Н.Т. Кузнецов, В.М. Новоторцев, В.А. Жабрев, В.И. Марголин. – Эл. изд. – Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 400 с.). – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.

13. Наноматериалы и нанотехнологии [Электронный ресурс]: учебное пособие / Н.Г. Внукова, Г.Н. Чурилов. – Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет».

14. Витязь, П.А. Наноматериаловедение: учебное пособие / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис. – Минск: Вышэйшая школа, 2015. – 512 с.

15. Концепция развития и освоения нанотехнологий и наноматериалов в Республике Беларусь / В.Е. Борисенко [и др.]; под научным руководством В.Е. Борисенко – Министерство образования Республики Беларусь. Национальная академия наук Беларуси. – Минск, 2011.

16. О развитии нанотехнологии в Японии. / С. Нестеров // Наноиндустрия, 2008, № 1. С. 38–40.

17. Добродей, А.О. Наноструктурированные люминесцентные материалы на основе иттрий-алюминиевого граната для светодиодных осветительных приборов: автореферат диссертации ... канд. техн. наук: 05.16.08 / А.О. Добродей. – Минск, 2013. – 26 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Тема 1. Введение	3
Тема 2. Методы исследования наноматериалов	20
Тема 3. Методы получения наноматериалов	35
Тема 4. Применение нанотехнологий и наноматериалов	55
Тема 5. Нанотехнологии и наноматериалы в энергетике	66
Тема 6. Атомная энергетика	77
Тема 7. Развитие нанотехнологий в мировом масштабе	82
Литература	93

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКЕ

**Пособие
по одноименной дисциплине
для студентов специальности
1-43 01 03 «Электроснабжение (по отраслям)»
дневной и заочной форм обучения**

Составитель Добродей Александр Олегович

Подписано к размещению в электронную библиотеку
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного
учебно-методического документа 09.04.21.

Рег. № 26Е.

<http://www.gstu.by>