

М.М. БЕЗЗУБЦЕВА, В.С. ВОЛКОВ

# НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭНЕРГЕТИКЕ

## УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Рекомендовано УМО РАЕ по классическому университетскому и техническому образованию в качестве учебного пособия для бакалавров высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки: 110800.62-«Агроинженерия» (Профиль «Электрооборудование и электротехнологии в сельском хозяйстве»)*

УДК 620.16(075.8)

ББК 3-01 я 73

К56

Составители: М.М. Беззубцева; В.С. Волков

Рецензенты: д.т.н., проф. С.А. Ракутько; д.т.н., проф. В.В. Орлов

Редактор: д.т.н., проф. В.В. Тишин

М.М. Беззубцева, В.С. Волков

К 56 : Нанотехнологии в энергетике. – СПб: СПбГАУ, 2012. –133с.

В учебном пособии представлены базовые определения и классификация нанотехнологий. Изложены физические основы нанотехнологии, приведены наиболее важные для энергетики виды наноматериалов, рассмотрены их свойства, принципы и методы моделирования нанообъектов. Проанализированы достижения и перспективы внедрения в энергетику технологий и производств с атомарной точностью.

Учебное пособие составлено в соответствии с рабочей программой дисциплины «Нанотехнологии в энергетике» и предназначено для бакалавров, обучающихся по направлению «Агроинженерия» профилю «Электрооборудование и электротехнологии в сельском хозяйстве». Представляет интерес для инженеров и специалистов теплоэнергетиков и электроэнергетиков агропромышленного комплекса. Учебное пособие «Нанотехнологии в энергетике» может быть рекомендовано для заочного и дистанционного обучения.

УДК 620.16(075.8)

ББК 3-01 я 73

ISBN 978-85983-135-7

© М.М. Беззубцева

© В.С. Волков

## **ВВЕДЕНИЕ**

Интенсивное развитие, внедрение в производство и потребление нанотехнологий и связанные с этим риски (социальные, этические и экологические) обуславливают актуальность решения задач формирования системы структуры и динамики данного технологического направления и соответствующей ему сферы деятельности, в том числе и в энергетической отрасли.

Отсутствие необходимой для этого методологической базы и практического инструментария ведет к противоречивым представлениям о состоянии сферы нанотехнологий в энергетической отрасли, ее экономических и социальных эффектах.

В настоящее время нанотехнологии признаны наиболее перспективным направлением научно-технологического развития.

Практический аспект нанотехнологий включает в себя производство устройств и их компонентов, необходимых для создания, обработки и манипуляции атомами, молекулами и наночастицами. Подразумевается, что не обязательно объект должен обладать линейным размером менее 100 нм — это могут быть макрообъекты, атомарная структура которых создаётся с разрешением на уровне отдельных атомов, либо содержит в себе нанообъекты. В более широком смысле этот термин охватывает также методы диагностики и исследований таких объектов.

Нанотехнологии качественно отличаются от традиционных дисциплин, поскольку на таких масштабах привычные, макроскопические технологии обращения с материей часто неприменимы, а микроскопические явления, пренебрежительно слабые на привычных масштабах, становятся намного значительнее: свойства и взаимодействия отдельных атомов и молекул или агрегатов молекул (например, силы Ван-дер-Ваальса), квантовые эффекты.

Нанотехнология и в особенности молекулярная технология — новые, мало исследованные дисциплины. Основные открытия, предсказываемые в этой области, пока не сделаны. Тем не менее, проводимые исследования уже дают практические результаты. Использование в нанотехнологии передовых научных достижений позволяет относить её к высоким технологиям.

Нанотехнологии, являясь объектом приоритетной поддержки во многих государствах мира, получили в последние годы значительные государственные инвестиции. Между тем, по замечанию А. Хульман, «вопрос о том, в какой степени «нано-шумиха» опирается на реальные экономические показатели, а в какой отражает лишь благие пожелания», остается открытым: оценки рынка товаров и услуг, связанных с нанотехнологиями, в зависимости от используемого в них определения последних и «степени оптимизма» их авторов варьируются от 150 млрд. долл. в 2010 г. до 3.1 трлн. долл. к 2015 г. Несмотря на несколько ажиотажный характер большинства прогнозов, многие эксперты сходятся в том, что нанотехнологии трансформированы в «технологии общего назначения» вслед за информационно-коммуникационными и биотехнологиями и относятся к общедисциплинарному направлению. Вместе с тем формирование понятийного аппарата, прежде всего определений и классификаций, здесь существенно отстает от динамики самого рассматриваемого явления. С учетом масштабов инвестиций в эту сферу и неизбежной в такой ситуации склонности к преувеличению нанотехнических и экономических эффектов в некоторых аналитических исследованиях и прогнозах, опирающихся на различную терминологию, подобное положение дел не может не вызывать озабоченности, поскольку способно оказывать

дезориентирующее воздействие на принятие обоснованных управленческих решений.

Разработка определений и классификаций в сфере нанотехнологий представляет собой довольно сложную задачу. В первую очередь, это связано с «универсальным» характером нанотехнологий — слабоструктурированной области, отличающейся высокой динамичностью развития и растущим многообразием практических приложений. Нельзя не учитывать также мультидисциплинарный характер этой сферы и ее адаптивность как к новым научно-технологическим достижениям, так и к потребностям экономики и общества.

Проблема единства понятий и стандартов в области нанотехнологий неоднократно обсуждалась в зарубежной и отечественной литературе. Этот вопрос имеет ключевое значение для выработки единого подхода к пониманию сущности и особенностей развития нанотехнологий. Общий понятийный аппарат позволит более четко обозначить границы исследуемой области и оценить порождаемые ею научно-технологические и социальноэкономические тенденции. На основе анализа международного опыта и практики в организации научных исследований, стандартизации и статистического учета разработаны базовые определения нанотехнологий и проект классификации их направлений. Принципиальное значение при этом придается гармонизации понятийного аппарата с международными подходами, что способствует усилению интеграции российской науки в мировое научно-технологическое пространство.

Согласно оценкам отраслевых экспертов и аналитиков компании Abercade, основными перспективными сферами применения нанотехнологий являются автомобильная промышленность, доля которой в структуре потребления нанопродуктов в ближайшее время составит порядка 25%, а также здравоохранение (22%) и аэрокосмические технологии (порядка 17%).

Однако особые надежды специалисты связывают с массовым использованием нанопродуктов в сфере энергетики. Ожидается, что уже в

ближайшей перспективе на энергетику будет приходиться порядка 13% мирового потребления нанопродуктов, а в обозримом будущем разработки в сфере нанотехнологий помогут совершить революционный скачок в развитии технологий получения и преобразования энергии. Одной из ключевых областей использования нанотехнологий в энергетике будет являться создание батарей нового поколения. Основные исследования в данной сфере сегодня сконцентрированы на решении задач повышения плотности энергетического потока, снижения продолжительности цикла зарядки батарей, уменьшения их габаритов и веса, а также повышения безопасности и стабильности работы.

Стратегической задачей является разработка батарей высокой емкости, которые позволят обеспечить пробег электромобилей на длительные дистанции, а также смогут гарантировать более экономичные режимы работы возобновляемых источников энергии, таких как солнечные батареи и ветроэнергетические установки путем аккумулирования избытков энергии.

Не менее перспективным направлением применения нанотехнологий в энергетике является создание суперконденсаторов, обладающих высокой электрической емкостью.

Основными видами нанопродуктов, которые в ближайшей перспективе найдут широкое применение для изготовления наноконденсаторов, будут являться углеродные нанотрубки и нанопорошки.

# **Глава 1. ОБЩИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И МЕЖОТРАСЛЕВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

## **1.1. ОБЩИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

Нанотехнологии рассматриваются сегодня и как область исследований, и как направление технологического развития. С одной стороны, это отражает современные тенденции взаимосвязи науки и технологии, а с другой — порождает расхождение в терминологии. Противоречия начинаются уже в попытках обозначить область исследований в целом и дать определение понятия «нанотехнологии». В настоящее время выделяют «нанонауку» (*nanoscience*), занимающуюся познанием свойств наноразмерных объектов и анализом их влияния на свойства материалов, и «нанотехнологию» (*nanotechnology*), имеющую своей целью развитие этих свойств для производства структур, устройств и систем с характеристиками, заданными на молекулярном уровне. Такое разделение имеет методическую основу, когда речь идет об анализе научных публикаций (и тогда говорится о «нанонауке») либо патентов (в этом случае используется понятие «нанотехнологии»). На практике провести различие между нанонаукой и нанотехнологией оказывается практически невозможным. Поэтому исследователи предлагают ограничиться только одним термином – «нанотехнологии», объединив в нем обе составляющие. Принимая такой подход, необходимо иметь согласованное определение нанотехнологий, которое, в частности, призвано обозначить общие границы рассматриваемой области. Общие определения нанотехнологий представлены в табл. 1.1.

**Таблица 1.1. Общие определения нанотехнологий**

Организация-автор	Определение
VII Рамочная программа ЕС (2007–2013)	Получение новых знаний о феноменах, свойства которых зависят от интерфейса и размера; управление свойствами материалов на наноуровне для получения новых возможностей их практического применения; интеграция технологий на наноуровне; способность к самосборке; наномоторы; машины и системы; методы и инструменты для описания и манипулирования на наноуровне; химические технологии нанометровой точности для производства базовых материалов и компонентов; эффект в отношении безопасности человека, здравоохранения и охраны окружающей среды; метрология, мониторинг и считывание, номенклатура и стандарты; исследование новых концепций и подходов для практического применения в различных отраслях, включая интеграцию и конвергенцию с новыми технологиями.
Рабочий план Международной организации по стандартизации (ISO) от 23/04/2007	<p>1) Понимание механизмов управления материей и процессами на наношкале (как правило, но не исключительно, менее 100 нанометров по одному или нескольким измерениям), где феномены, связанные со столь малыми размерами, обычно открывают новые возможности практического применения.</p> <p>2) Использование свойств материалов, проявляющихся на наношкале и отличных от свойств отдельных атомов, молекул и объемных веществ, для создания улучшенных материалов, устройств и систем, основанных на этих новых свойствах.</p>
Европейское патентное ведомство (ЕРО)	Термин «нанотехнология» покрывает объекты, контролируемый геометрический размер хотя бы одного из функциональных компонентов которых в одном или нескольких измерениях не превышает 100 нанометров, сохраняя присущие им на этом уровне физические, химические, биологические эффекты. Он покрывает также оборудование и методы контролируемого анализа, манипуляции, обработки, производства или измерения с точностью менее 100 нанометров.
США: Национальная нанотехнологическая инициатива (2001– н.в.)	Нанотехнология – это понимание и управление материей на уровне примерно от 1 до 100 нанометров, когда уникальные явления создают возможности для необычного применения. Нанотехнология охватывает естественные, технические науки и технологию нанометровой шкалы, включая получение изображений, измерение, моделирование и манипулирование материей на этом уровне.



**Табл. 1.1 Продолжение**

Япония: Второй общий план по науке и технологиям	Нанотехнология – междисциплинарная область науки и техники, включающая информационные технологии, науки об окружающей среде, о жизни, материалах и др. Она служит для управления и использования атомов и молекул размером порядка нанометра (1/1.000.000.000), что дает возможность обнаруживать новые функции благодаря уникальным свойствам материалов, проявляющимся на наноуровне. В результате появляется возможность создания технологических инноваций в различных областях.
--	--

Все эти определения были идентифицированы рабочей группой по нанотехнологиям (РГН) Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) в качестве базы для создания унифицированной методологической рамки, необходимой для организации гармонизированной в международном масштабе системы сбора и анализа статистической информации о сфере нанотехнологий. Предлагаемые международными либо национальными организациями определения носят характер рабочих, отражая специфику тех конкретных программ и проектов, применительно к которым они и сформулированы, и различаются в зависимости от сферы их применения, решаемых задач и уровня полномочий этих организаций. Например, в определении нанотехнологий в VII Рамочной программе ЕС подчеркивается их научно-технологическая составляющая. Подходы, принятые Европейским и Японским патентными ведомствами, нацелены на работу в сфере охраны интеллектуальной собственности. Формулировка из Национальной нанотехнологической инициативы США охватывает естественные, технические науки и технологии. Состав приведенного набора определений продиктован, прежде всего, их политической операциональностью (ориентацией на принятие политических решений) и принадлежностью к странам (регионам) с максимальными объемами государственного финансирования научно-технологической сферы (ЕС, США, Япония). Список дополняют так называемое «рамочное» определение ISO, составляющее основу документов РГН, и определение Европейского патентного ведомства (ЕРО) — пока еще

единственного источника международно-сопоставимой информации о нанотехнологиях.

Указанные определения объединяет ряд общих черт, относительно которых следует сделать несколько дополнительных замечаний:

- каждое из определений обращает внимание на масштаб рассматриваемого явления. Как правило, указывается диапазон от 1 до 100 нм, внутри которого могут быть зафиксированы уникальные молекулярные процессы;
- подчеркивается принципиальная возможность управления процессами, происходящими, как правило, в границах обозначенного диапазона.

Это позволяет отличить нанотехнологии от природных явлений подобного рода («случайных» нанотехнологий), а также обеспечить возможность придания создаваемым материалам и устройствам уникальных характеристик и функциональных возможностей, достижение которых в рамках предшествующей технологической волны было невозможно. В свою очередь это означает, что в средне- и долгосрочной перспективе нанотехнологии могут не только содействовать развитию существующих рынков, но и способствовать возникновению новых рынков (продуктов или услуг), способов организации производства, видов экономических и социальных отношений.

Характерной особенностью определений является их экономико-статистическая операциональность. Нанотехнологии представлены как явление, поддающееся количественной оценке, – это техника, инструменты, материалы, устройства, системы. Это делает их важным элементом цепочек создания стоимости, однако вопросы оценки вклада нанотехнологий в стоимость конечного продукта и пределов диверсификации существующих секторов производства при их применении требуют дополнительного рассмотрения.

В то же время обращают на себя внимание некоторые различия в указанных определениях. Прежде всего, они касаются степени конвергентности и целевого назначения нанотехнологий. Так, в европейском варианте отмечается как

интеграция различных технологий в границах наношкалы, так и их конвергенция с другими технологиями; выделяются отдельные сферы их применения. Японская версия подчеркивает инновационную природу нанотехнологии. К тому же европейское и японское определения со всей очевидностью отражают распространенное убеждение, что использование схожих «строительных элементов» (например, атомов и молекул) и инструментов анализа (микроскопы, компьютеры высокой мощности и др.) в различных научных дисциплинах может привести в будущем к синтезу информационных, био- и нанотехнологий.

Среди приведенных определений встречаются не только общие (базовые), но и так называемые «списочные», в том числе принятое в VII Рамочной программе ЕС. Обычно они формируются путем перечисления научно-технологических областей (направлений), которые относятся к соответствующей сфере. Как показывает случай с биотехнологиями, использование общего и списочного определений способствует эффективному решению различных задач в области статистики, анализа, научно-технической и инновационной политики. Так, базовые определения хорошо подходят для научных дискуссий, достижения консенсуса по общим вопросам, принятия рамочных политических решений. Списочные определения позволяют наладить коммуникацию с технологическими и производственными областями, где новые технологии могут иметь прикладное значение (например, для исследования рынков и компаний), а также обеспечить создание более строгой системы отбора и экспертизы проектов. В конечном итоге это позволяет повысить точность и достоверность получаемой информации.

В официальной российской практике вплоть до последнего времени действовали два различных базовых определения нанотехнологий, которые представлены, соответственно, в «Концепции развития в Российской Федерации работ в области нанотехнологий» и «Программе развития nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 года» (табл. 1.2).

**Таблица 1.2. Российские определения нанотехнологий**

Документ	Определение
Концепция развития в Российской Федерации работ в области нанотехнологий	Нанотехнологии – это совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба; в более широком смысле этот термин охватывает также методы диагностики, характерологии и исследований таких объектов.
Программа развития nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 года	Нанотехнологии – технологии, направленные на создание и эффективное практическое использование нанообъектов и наносистем с заданными свойствами и характеристиками.

Первая из этих двух версий фокусируется на изучении и создании объектов определенного (наноразмерного) масштаба, вторая – предлагает рассматривать процессы создания и использования нанотехнологий. В обоих случаях отсутствуют указания на особенности, связанные с уникальностью явлений и происходящие в пределах наношкалы. Кроме того, определение, представленное в Программе развития nanoиндустрии, не несет новой информации о характеризуемом явлении и формулируется исходя из свойств и признаков одного порядка. Это делает его максимально абстрактным и лишает какого бы то ни было уровня операциональности.

С целью преодоления отмеченных выше проблем и выработки такого определения нанотехнологий, которое позволило бы отразить их специфический характер и могло бы быть использовано в сфере статистического наблюдения, а также научно-технологической и инновационной политики, предпринята попытка синтеза эффективных элементов различных существующих подходов. Результатом соответствующих методических усилий стала новая версия базового определения нанотехнологий, которая прошла обсуждение в целом ряде представительных

аудиторий, включая специализированные экспертные совещания и фокус-группы, рабочую группу Научно-координационного совета ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» по направлению «Индустрия наносистем и материалов», первый и второй Международные форумы по нанотехнологиям и т.п. Финальный вариант предлагаемого определения выглядит следующим образом.

***Под нанотехнологиями предлагается понимать совокупность приемов и методов, применяемых при изучении, проектировании и производстве наноструктур, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и модификацию формы, размера, взаимодействия и интеграции составляющих их наномасштабных элементов (около 1–100 нм), наличие которых приводит к улучшению либо к появлению дополнительных эксплуатационных и/или потребительских характеристик и свойств получаемых продуктов.***

Данное определение учитывает комплексный научно-технологический характер рассматриваемого явления, указывает на специфическую размерность и управляемость основных процессов, подчеркивает их определяющее влияние на свойства создаваемых продуктов и отношение к рыночной новизне. Оно может быть использовано для целей проведения научно-технической экспертизы, формулирования критериев отбора и оценки отдельных проектов, связанных с нанотехнологиями, организации статистического наблюдения в этой сфере.

Предложенное определение было рассмотрено правлением Государственной корпорации «Роснано» в сентябре 2009 г. и принято в качестве рабочего.

Как уже было отмечено выше, междисциплинарный характер нанотехнологий обуславливает целесообразность дополнения базового их определения списочным, которое охватывало бы нанотехнологические направления, объединенные общим понятием «нанотехнологии». Выделены

семь таких крупных направлений, которые составляют списочное определение и образуют основу проекта классификации направлений нанотехнологий.

## **1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ НАПРАВЛЕНИЙ РАЗВИТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

Классификации направлений нанотехнологий в настоящее время находятся в процессе формирования. Прежде всего, это связано с отсутствием международных терминологических стандартов в сфере нанотехнологий. Большинство материалов Рабочей группы ISO по стандартизации наноразмерных объектов и процессов носят предварительный характер, а российские стандарты, согласно проекту Программы стандартизации в наноиндустрии, предложенному ГК «Роснанотех», должны быть разработаны в период с 2010 по 2014 гг., в зависимости от направления.

К настоящему моменту опубликованы проекты трех основных стандартов: терминология и определения нанообъектов в части наночастиц, нановолокон и нанопластин (ISO/TS 27687:2008), принципы безопасности и защиты здоровья при использовании нанотехнологий в профессиональной деятельности (ISO/TR 12885:2008), определения углеродных нанообъектов (ISO/TS 80004-3:2010). Практически завершена работа над проектом методологии классификации и категоризации наноматериалов (ISO/TR 11360:2010).

Формированию классификационных группировок предшествует выработка общего (базового) определения нанотехнологий. Затем предстоит идентифицировать ключевые области анализа, которые должны быть описаны с помощью ограниченного набора основных определений, и структурировать их с выделением самостоятельных подгрупп, описывающих выбранную область. Подобного рода подходы к группировке направлений нанотехнологий уже представлены в нормативных документах международных организаций, а также в материалах национальных органов научно-технической политики и статистических служб (табл. 1.3).

**Таблица 1.3. Примеры групп основных направлений нанотехнологий**

Статистическая служба Канады	EPO	ISO	NRNC	Статистическая служба Австралии	ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы»
Нанопотоника	Нанобиотехнологии	Нанобиотехнологии	Электроника	Нанотехнологии для окружающей среды	Наноэлектроника
Наноэлектроника	Нанотехнологии для обработки, хранения и передачи информации	Наноэлектроника	Оптоэлектроника	Молекулярная и органическая электроника	Наноинженерия
Нанобиотехнологии	Нанотехнологии для материалов и науки о земле	Наномедицина	Медицина и биотехнологии	Нанобиотехнологии	Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества
Наномедицина	Нанотехнологии для распознавания, взаимодействия и манипулирования	Нанометрология	Измерение и производство	Наноэлектромеханические системы	Функциональные наноматериалы для энергетики

Работа ISO по формированию терминологии и стандартов в сфере нанотехнологий сосредоточена на определении базовых понятий, установлении критериев различения технологических и производственных нанопроцессов, выявлении подходов и требований к измерению, построению классификации наноматериалов, устройств и других «нанотехнологических» приложений. (См. материалы выступления К. Уиллиса на секции «Форсайт, дорожные карты и индикаторы в области нанотехнологий и наноиндустрии» Первого международного форума по нанотехнологиям 2008 г.)

Статистические службы Канады и Австралии решают задачи сбора данных о состоянии сферы науки и технологий в своих странах, включая развитие системы индикаторов для охвата соответствующих возникающих областей знания. Наконец, патентные службы с помощью классификационных

группировок осуществляют регистрацию новых и маркировку уже зарегистрированных объектов интеллектуальной собственности, имеющих отношение к нанотехнологиям. Каждая из перечисленных задач требует специальных усилий по кодификации и классификации часто очень разных процессов и объектов, связанных с нанотехнологической волной.

Независимо от целей деятельности организаций, работающих в области стандартизации, классификации и статистики, объектом их внимания являются направления применения либо использования нанотехнологий, среди которых можно выделить ряд общих позиций. Так, ISO предусматривает на верхнем уровне семь направлений, тогда как в классификациях статистических служб Канады и Австралии их, соответственно, девять и четырнадцать. Варианты, предложенные ЕРО и Центром исследований нанотехнологий Японии (NRNC), – причем последний стал базовым для отбора патентных классов, связанных с нанотехнологиями, в Международной патентной классификации, — включают по шесть направлений. В России ключевым документом, охватывающим собирательную группировку тематических направлений деятельности в сфере нанотехнологий, является ФЦП «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации». Она предусматривает девять позиций, пять из которых можно объединить в категорию наноматериалов, представленную в том или ином виде в каждом из рассматриваемых примеров. Кажущееся исключение составляет вариант ISO, однако при более детальном знакомстве с рабочими документами организации выясняется, что наноматериалы выделены в них в качестве самостоятельного подраздела, который является сквозным для всей классификации. К числу обязательных для всех рассматриваемых подходов направлений относятся также наноэлектроника, нанофотоника (в ряде случаев она связана с нанооптикой), нанобиотехнологии и наномедицина. Отдельно рассматриваются технологические процессы и инструменты, ориентированные на создание, измерение, стандартизацию и производство в сфере нанотехнологий. В некоторых случаях в качестве самостоятельных групп представлены нанотехнологии выращивания и самосборки наноматериалов и



наноструктур, методы диагностики и манипулирования нанообъектами, обеспечения безопасности здоровья и окружающей среды.

Для построения проекта российской классификации направлений нанотехнологий (КНН) предпринята попытка обобщить указанные подходы и сформировать систему, открытую для дальнейшего расширения и детализации. Назначением такой классификации является, прежде всего, решение задач в области учета, анализа и стандартизации научной, научно-технической, инновационной и производственной деятельности в сфере нанотехнологий. Классификация может быть также использована для отбора и экспертизы проектов, оценки деятельности в области защиты прав интеллектуальной собственности, проведения статистических исследований, унификации научно-технической или иной информации в этой области. Все это должно обеспечить структурированное описание нанотехнологий как научно-технологической и экономической сферы, способствовать выработке приоритетов, формированию и реализации политики, основанной на фактах.

Выделены семь основных направлений нанотехнологий:

- наноматериалы;
- наноэлектроника;
- нанофотоника;
- нанобиотехнологии;
- наномедицина;
- наноинструменты (нанодиагностика);
- технологии и специальное оборудование для создания и производства наноматериалов и наноустройств.

Для каждого из выделенных направлений сформулированы соответствующие определения и предложено первичное наполнение (как правило, от трех до пяти групп технологий). Для уточнения наименований классификационных позиций и определений широко использовались материалы административных источников, базы данных научных публикаций и

патентов и т.п. Комбинация материалов позволила получить разнообразную информацию о возможных подходах к выявлению направлений применения нанотехнологий и предложить проект их классификации.

Проект классификации направлений имеет двухуровневую иерархическую структуру с использованием последовательного метода кодирования (табл. 1.4). Используемый при этом буквенно-цифровой код имеет следующую формулу:

$$T + XX + XX,$$

где: T – индекс латинского алфавита, указывающий на принадлежность кода к классификации КНН; X – символ, обозначающий разряды цифровой части кода.

На первом уровне классификационного деления (T .XX) представлены основные научно-технологические направления, на втором (T.XX.XX) – группы технологий. В справочных целях в КНН также приводятся дополнительные группировки. Они представлены на более низких уровнях для уточнения состава групп технологий и увязки с продуктами (услугами), производимыми на их основе. Их нумерация ведется сплошным списком.

**Таблица 1.4. Общая структура классификации направлений нанотехнологий (КНН)**

Код КНН	Наименование научно-технологического направления
T.01	Наноматериалы
T.02	Нанoeлектроника
T.03	Нанofотоника
T.04	Нанобиотехнологии
T.05	Наномедицина
T.06	Методы и инструменты исследования и сертификации наноматериалов и наноустройств
T.07	Технологии и специальное оборудование для создания и производства наноматериалов и наноустройств
T.09	Прочие направления

**T.01. Наноматериалы (в том числе наноструктуры)** – научно-исследовательское направление, связанное с изучением и разработкой

объемных материалов пленок и волокон, макроскопические свойства которых определяются химическим составом, строением, размерами и/или взаимным расположением наноразмерных структур. Объемные наноструктурированные материалы могут быть упорядочены в рамках направления по типу (наночастицы, нанопленки, нанопокрывтия, гранулированные наноразмерные материалы и др.) и по составу (металлические, полупроводниковые, органические, углеродные, керамические и др.). Сюда входят также наноструктуры и материалы, выделяемые по общефункциональному признаку, например детекторные и сенсорные наноматериалы. В данное направление не включаются наноматериалы, имеющие узкое функциональное назначение. Так, наноматериалы, полученные с использованием биотехнологий, относятся к направлению нанобиотехнологий, а полупроводниковые наногетероструктуры (квантовые точки) – к направлению нанoeлектроники.

***Т.02. Нанoeлектроника*** – область электроники, связанная с разработкой архитектур и технологий производства функциональных устройств электроники с топологическими размерами, не превышающими 100 нм (в том числе интегральных схем), и приборов на основе таких устройств, а также с изучением физических основ функционирования указанных устройств и приборов. Данное направление охватывает физические принципы и объекты нанoeлектроники, базовые элементы вычислительных систем, объекты для квантовых вычислений и телекоммуникаций, а также устройства сверхплотной записи информации, нанoeлектронные источники и детекторы. В его состав не входят наночастицы и наноструктурированные материалы общего или многоцелевого назначения. В частности, металлические наноструктурированные материалы относятся к направлению наноматериалов.

***Т.03. Нанofотоника*** – область фотоники, связанная с разработкой архитектур и технологий производства наноструктурированных устройств генерации, усиления, модуляции, передачи и детектирования электромагнитного излучения и приборов на основе таких устройств, а также с изучением физических явлений, определяющих функционирование

наноструктурированных устройств и протекающих при взаимодействии фотонов с наноразмерными объектами. К этому направлению относятся физические основы генерации и поглощения излучения в различных диапазонах, полупроводниковые источники и детекторы электромагнитного излучения, наноструктурированные оптические волокна и устройства на их основе, светодиоды, твердотельные и органические лазеры, элементы фотоники и коротковолновой нелинейной оптики.

**Т.04. Нанобиотехнологии** – целенаправленное использование биологических макромолекул и органелл для конструирования наноматериалов и наноустройств. Нанобиотехнологии охватывают изучение воздействия наноструктур и материалов на биологические процессы и объекты с целью контроля и управления их биологическими или биохимическими свойствами, а также создание с их помощью новых объектов и устройств с заданными биологическими или биохимическими свойствами. Нанобиотехнологии представляют собой узкую синтетическую область, объединяющую биоэлектромеханические машины, нанобиоматериалы и наноматериалы, полученные с использованием биотехнологий. Данное направление включает еще и такие области, как нанобиоэлектроника и нанобиофотоника.

**Т.05. Наномедицина** – практическое применение нанотехнологий в медицинских целях, включая научные исследования и разработки в области диагностики, контроля, адресной доставки лекарств, а также действия по восстановлению и реконструкции биологических систем человеческого организма с использованием наноструктур и наноустройств. К этому направлению относятся медицинские методы диагностики (включая методы интроскопических исследований/визуализации и молекулярно-биологические методы исследований с применением наноматериалов и наноструктур), нанотехнологии терапевтического и хирургического назначения (методы клеточной и генной терапии с использованием наноматериалов, применение лазеров в микро- и нанохирургии, медицинские нанороботы и др.), тканевая

инженерия и регенеративная медицина, нанотехнологии в фармакологии, фармацевтике и токсикологии.

***Т.06. Методы и инструменты исследования и сертификации наноматериалов и наноустройств*** – устройства и приборы, предназначенные для манипулирования наноразмерными объектами, измерения, контроля свойств и стандартизации производимых и используемых наноматериалов и наноустройств. Это направление, иногда именуемое как «наноинструменты», охватывает инфраструктуру для сферы нанотехнологий в части аналитического, измерительного и иного оборудования; методы диагностики, исследования и сертифицирования свойств наноструктур и наноматериалов, в том числе контроль и тестирование их биосовместимости и безопасности. Отдельную группу в рамках данного направления образуют компьютерное моделирование и прогнозирование свойств наноматериалов.

***Т.07. Технологии и специальное оборудование для опытного и промышленного производства наноматериалов и наноустройств*** – область техники, связанная с разработкой технологий и специального оборудования для производства наноматериалов и наноустройств.

Данное направление включает методы производства наноструктур и материалов (в том числе методы нанесения и формирования наноструктур и наноматериалов) и приборостроение для наноиндустрии. Сюда не включается оборудование, являющееся частью исследовательской инфраструктуры, а также произведенные наноматериалы и наноструктуры, являющиеся одним из продуктов производства.

***Т.09. Прочие направления охватывают научно-технологические направления и процессы, связанные с нанотехнологиями и не включенные в другие группировки.*** В их числе – общие вопросы безопасности наноматериалов и наноустройств (при этом методы контроля и тестирования безопасности наноматериалов отнесены к направлению Т.06), наноэлектромеханические системы, трибология и износостойкость наноструктурированных материалов и др.

Представленное общее определение и проект классификации направлений нанотехнологий призваны дать ответ на ключевые вопросы, обозначив границы и внутреннюю структуру этой слабоструктурированной междисциплинарной области, обладающей высокой динамикой развития и неочевидными социально-экономическими последствиями. Определение фокусируется на отличительных особенностях нанотехнологий как научно-исследовательской, технологической и производственной сферы.

Классификация, описывающая семь основных направлений нанотехнологий, сформирована на базе опыта ведущих международных организаций в области стандартизации и статистики и может служить инструментом для описания сферы нанотехнологий, формирования государственных информационных ресурсов и получения достоверной статистической информации о состоянии и развитии научных исследований и разработок в сфере нанотехнологий.

## ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

### 2.1. КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ

Разработка новых технологий в области наноиндустрии должна опираться на базовые теоретические достижения современной физики. В настоящее время такими достижениями являются теоретические основы квантовой механики. Квантовая механика представляет раздел теоретической физики, изучающий квантовые закономерности движения.

Основным объектом изучения квантовой механики выступают наночастицы. Наночастица (англ. nanoparticle) представляет изолированный твёрдофазный объект, имеющий отчётливо выраженную границу с окружающей средой, размеры которого во всех трех измерениях составляют от 1 до 100 нм ( $1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м} = 10^{-6}\text{ мм} = 10^{-3}\text{ мкм}$ ). Это величина в сотни раз меньшая длины волны видимого света и сопоставимая с размерами атомов. Переход от «микро» к «нано» — это качественный переход, скачок от манипуляции веществом к манипуляции отдельными атомами. Наиболее ярко специфика нанообъектов проявляется в области размеров  $R$  от атомных ( $\sim 0,1$  нм) до нескольких десятков нм. В этой области свойства материалов и изделий (физико–механические, тепловые, электрические, магнитные, оптические, химические, каталитические и др.) могут радикально отличаться от макроскопических.

Уникальные свойства наноматериалов определяются тем фактом, что с размера менее 100 нм становятся существенными квантовые эффекты, которые подчиняются законам квантовой механики. Днем рождения квантовой механики считается 14 декабря 1900 года, когда Макс Планк на заседании Немецкого физического общества сделал предположение, что энергия света излучается квантами. «Квант» в переводе с латинского означает «наименьшее количество», на которое может измениться дискретная (прерывистая) физическая величина. Квантом также называют частицу-носитель каких-либо

свойств (например, фотон – это квант электромагнитного поля). При этом энергия одного кванта должна быть пропорциональна частоте:

$$E = h\nu = \hbar\omega, \quad (2.1)$$

где  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж/с – постоянная Планка;  $\hbar = h/2\pi$  и  $\omega = 2\pi\nu$ , соответственно энергия светового потока будет равна :

$$E_n = nh\nu, \quad (2.2)$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$  – целые числа или количества квантов

Под квантованием энергии понимается тот факт, что энергия может принимать только дискретные значения из какого-либо разрешенного набора значений. Данный факт становится актуальным при рассмотрении атомов и молекул, а также квантовых точек. Квантовая точка — это фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по всем трём пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. Точка должна быть настолько малой, чтобы были существенны квантовые эффекты.

Это достигается, если кинетическая энергия электрона  $\frac{\hbar^2}{2md^2}$

( $d$  — характерный размер точки,  $m$  — эффективная масса электрона на точке), обусловленная неопределённостью его импульса, будет заметно больше всех других энергетических масштабов: в первую очередь больше температуры, выраженной в энергетических единицах. Энергия квантовых точек, как и у атомов, принимает дискретные значения, поэтому квантовые точки иногда называют искусственными атомами.

В 1927 году были экспериментально обнаружены волновые свойства электрона. Независимо друг от друга два исследователя К.Д. Дэвиссон и Джордж Томсоном обнаружили явление дифракции электронов на монокристаллах никеля. Гипотезу о волновой природе частиц выдвинул в 1924 году французский ученый Луи де Бройль, и уже через три года она подтвердилась. Согласно его предположению свободное движение частицы с массой  $m$  и скоростью  $v$  можно представить как монохроматическую волну,



называемую также волной де Бройля, с длиной волны и распространяющуюся в том же направлении, в котором движется частица (рис. 2.1).

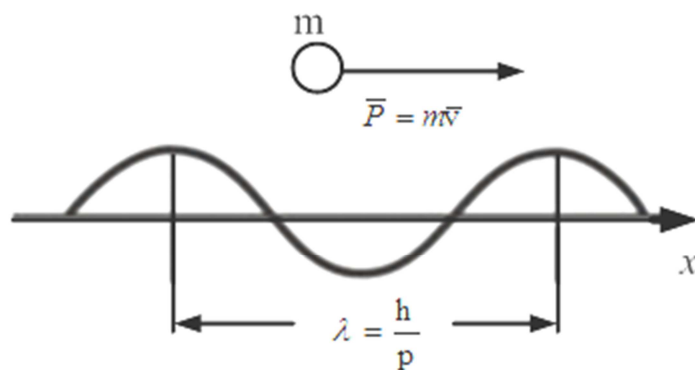


Рис. 2.1. Схематичное изображение волны де Бройля. Импульс частицы  $p=mv$

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.3)$$

Длина волны мячика массой 0,20 кг, движущегося со скоростью 15 м/с, равна  $2,2 \cdot 10^{-34}$  м. В мире не существует инструментов, позволяющих определить такую малую величину, поэтому нам не видны волновые свойства мячика. Напротив, длина волны электрона, ускоренного разностью потенциалов в 100 В, равна  $1,2 \cdot 10^{-10}$  м, или 0,12 нм, что как раз соответствует межатомному расстоянию в кристалле никеля.

Из формулы (2.3), видно, что, меняя энергию электрона, можно менять его длину волны. Этот факт с успехом используется в современных электронных микроскопах, когда, управляя энергией электронов, меняют его длину волны и, соответственно, разрешающую способность микроскопа. После открытия волновых свойств электрона квантовая механика, а затем и ядерная физика получили бурное развитие. Кроме атомной бомбы и атомной энергетики успехам квантовой физики также обязана и теория твердого тела, которая изучает закономерности строения вещества на макро-, микро- и наноуровнях. Основные эффекты, применяемые в нанотехнологиях, связаны с зонной теорией, или теорией энергетических зон.

Нанотехнология, в отличие от ядерной физики, имеет дело не с атомами, а с молекулами, кластерами и нанокристаллами. Молекула, как правило, состоит из нескольких атомов, кластер – из нескольких десятков и сотен атомов, нанокристалл – из нескольких сотен и тысяч атомов, а монокристалл – из более  $10^{18}$  атомов. При переходе от единичного атома к молекуле, кластеру или нанокристаллу в расположении энергетических уровней происходят существенные изменения.

Первые три значения из энергетического набора значений одиночного атома, называемого также спектром значений, представлены на рис. 2.2 а.

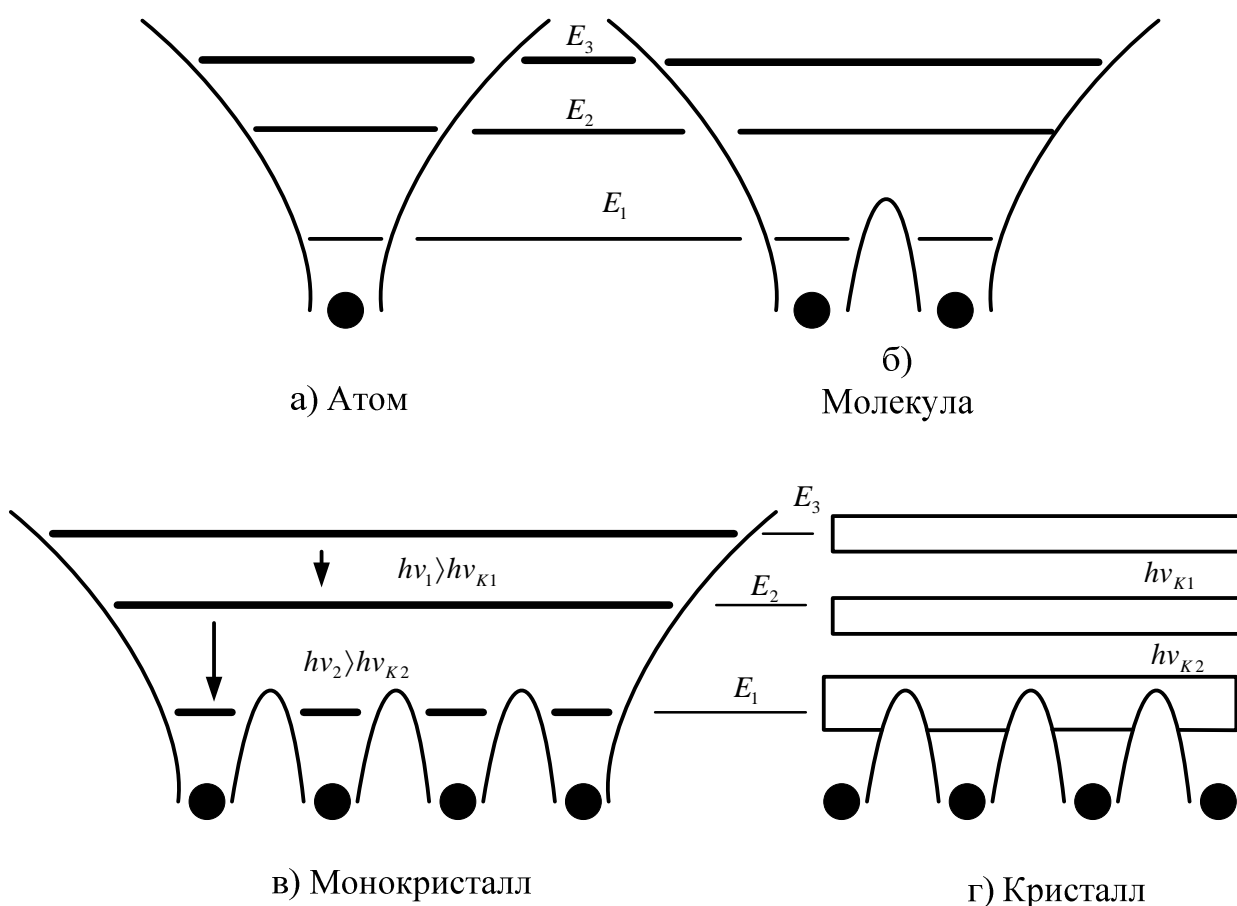


Рис. 2.2. Расположение уровней в атоме (а), молекуле (б), нанокристалле (в), кристалле (г)

Согласно принципу Паули на одном энергетическом уровне запрещается нахождение более двух электронов. В результате при приближении одного атома к другому уровни расщепляются на два (рис. 2.2 а, б). При добавлении десятков, сотен и тысяч атомов уровни расщепляются на такое же количество

подуровней (рис. 2,2 в). Таким образом, образуется нанокристалл, расстояние между уровнями уменьшаются, но они остаются дискретными и различимыми. В том случае, когда образуется монокристалл (рис. 2.2 г), количество атомов становится равным  $10^{18}$  и более, а расстояние между уровнями – порядка  $10^{-18}$  эВ, следовательно, уровни становятся неразличимыми.

Непрерывную группу энергетических уровней принято называть зоной. Выделяют разрешенную и запрещенную зоны. Разрешенная зона – это зона, где находятся уровни энергии, электрону там находится разрешено. Запрещенная зона – это зона, где уровней нет, и электрону там находится запрещено.

При переходе от кристалла к нанокристаллу видно, что переходы между уровнями увеличиваются (рис. 2.2 г, в). Данный эффект получил название квантоворазмерного эффекта – при уменьшении размера наночастиц энергия между энергетическими переходами, а значит и энергия квантов излучения увеличивается. Именно поэтому цвета окраски и излучения коллоидных растворов наночастиц зависят от их размера. Квантоворазмерный эффект играет огромную роль в нанотехнологиях. Например, варьируя технологическими параметрами размера нанокристаллов, можно получать различные цвета электролюминесценции.

Энергетическая зона, образованная валентными электронами, носит название валентной зоны. Зона, лежащая выше валентной, называется зоной проводимости.

Кристаллы являются диэлектриками или проводниками (металлами) в зависимости от того, как заполнены их валентная зона и зона проводимости.

В диэлектриках валентная зона заполнена электронами, а зона проводимости – пуста. Металлы отличаются от диэлектриков тем, что в них зона проводимости заполнена частично, а валентная зона – полностью.

Полупроводники – это частный случай диэлектриков: при низкой температуре (менее  $150-200$  К) у них валентная зона тоже заполнена, а зона проводимости практически пуста. Особенностью полупроводников, по сравнению с другими диэлектриками, является сравнительно узкая

запрещенная зона. За счет энергии теплового движения часть электронов уже при комнатной температуре может ее преодолеть и оказаться в зоне проводимости. Ситуация похожа на испарение жидкости, когда самые быстрые молекулы могут покинуть ее поверхность и перейти в воздух. Электроны в зоне проводимости могут направленно двигаться в электрическом поле и создавать ток, а электроны в валентной зоне – не могут. Поэтому при низких температурах полупроводники ток не проводят, а при высоких – проводят. Отсюда и название – полупроводник.

Комбинируя два типа полупроводников с запрещенными зонами  $E_{g1}$  и  $E_{g2}$  можно получить либо потенциальный барьер, либо квантовую яму (рис. 2.3).

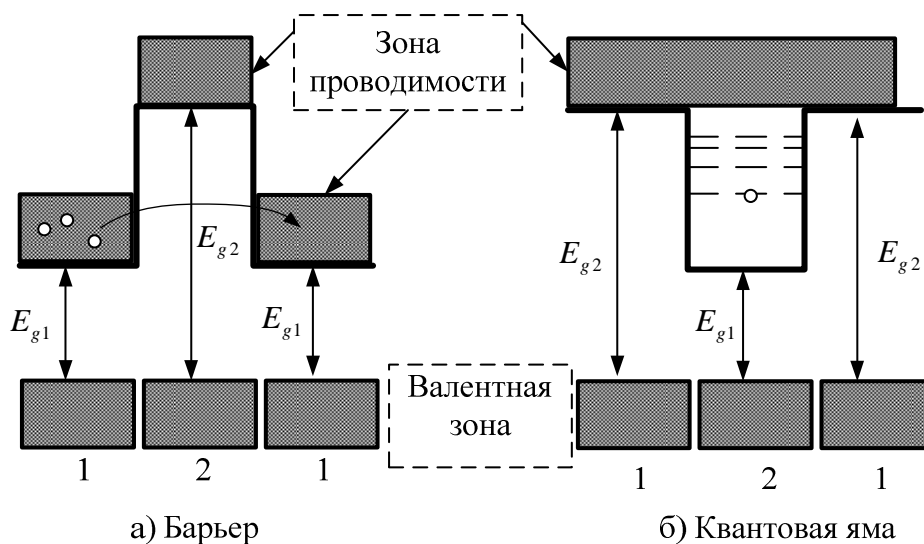


Рис. 2.3. Формирование квантовых барьеров (а) и квантовых ям (б)

Вначале в качестве простого примера рассмотрим потенциальный барьер в классическом случае – шарик катится в поле силы тяжести. Кривая на рис. 2.4 а изображает его траекторию, «горка» называется потенциальным барьером, потому что с высотой  $h$  подъема шарика его потенциальная энергия должна возрастать, а кинетическая энергия из-за этого – падать.

Высотой потенциального барьера называется потенциальная энергия частицы на «вершине горки»  $U = mgh$  ( $m$  – масса частицы,  $g$  – ускорение свободного падения).

Если кинетическая энергия частицы  $E_{кин}$  больше высоты потенциального барьера  $U$ , то частица перекатится на другую сторону. Если  $E_{кин}$  меньше  $U$  – частица вкатится только на часть «склона горки» и покатится назад, то есть она отразится от барьера.

Потенциальный барьер может соответствовать любому другому виду потенциальной энергии (например, потенциальный барьер, образованный комбинацией полупроводников с разной запрещенной зоной (рис. 2.3 а). Электроны, находящиеся слева от барьера, имеют энергию, недостаточную для его преодоления. Внутри полупроводника 2 эти электроны попасть не могут, поскольку значения их энергий внутри барьера запрещены – они попадают в запрещенную зону. Несмотря на это, в случае если размер барьера составляет несколько атомных слоев, часть потока электронов способна проникнуть за барьер. Данный эффект получил название туннелирования – прохождение электрона как бы сквозь туннель в барьере.

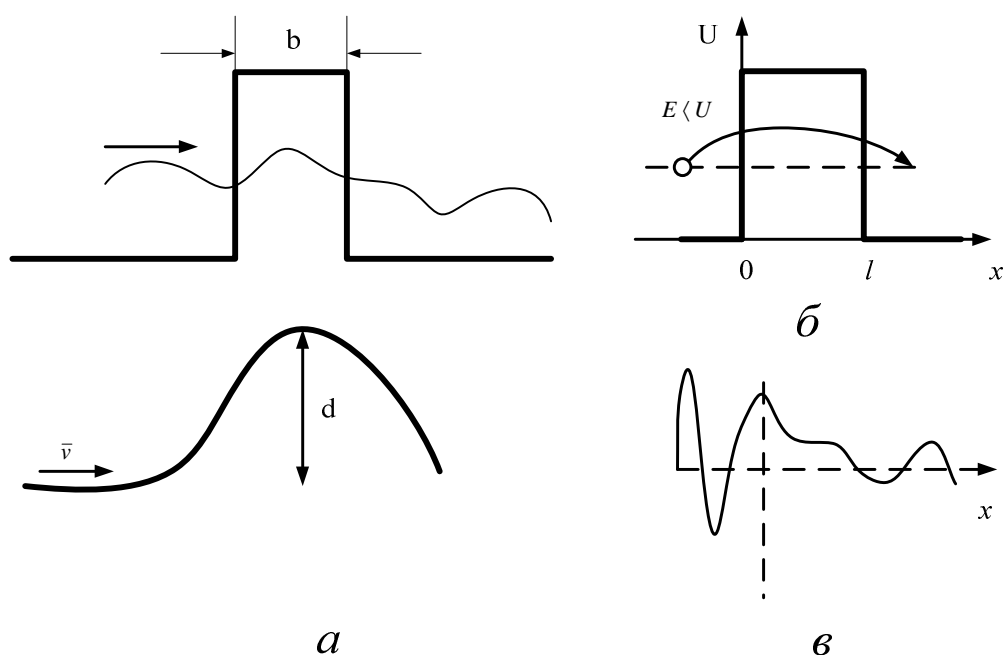


Рис.2.4. Схема перехода частицы через потенциальный барьер: а – пример переходов через потенциальный барьер классической частицы; б – потенциальный барьер; в – волна электрона.

Эффект туннелирования имеет исключительно квантовую природу и связан с волновыми свойствами электрона. Чем «тоньше» барьер геометрически и чем меньше разность между высотой барьера  $U$  и  $E_{кин}$  квантовой частицы, тем больше шансов у электрона пройти этот барьер. В соответствии с гипотезой де Бройля частице с массой  $m$  и скоростью  $v$  соответствует длина волны  $\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{mv}$ . Например, для электрона, имеющего скорость 106 м/с (такую скорость он приобретет в вакууме за счет разности потенциалов в 3 В)  $\lambda_0$  составит несколько межатомных расстояний. Если ширина барьера  $d$  меньше или равна  $\lambda_0$ , то случай перехода частицы через барьер становится возможным.

Туннельный эффект в интересующем нас простейшем случае означает следующее. Если квантовая частица находится по одну сторону потенциального барьера  $U$ , то существует возможность ее проникновения по другую сторону барьера, даже если ее полная энергия меньше  $U$ . Туннелирование, волновые свойства частиц, спин и квантование уровней энергии – все это проявления квантовой природы.

Интересно, что квантование уровней энергии происходит не только в атоме, но и в квантовых ямах (рис.2.3 б) в том случае, если их размер составляет несколько атомных слоев. Видно, что движение электрона внутри ямы ограничено справа и слева, поскольку значения его энергии запрещены в этих областях. Если стенки ямы будут очень высокими, внутри ямы смогут существовать только стоячие волны, т.е. когда в яме будет укладываться только целое число полуволен:

$$l = \frac{\lambda}{2} n, \Rightarrow \lambda = \frac{2l}{n}$$

Вспоминая, что импульс и волна де Бройля связаны соотношением  $p = \frac{h}{\lambda}$ , можно найти разрешенные энергии в квантовой яме:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{8ml^2}n^2, \quad (2.4)$$

где  $p$  – импульс электрона,  $m$  – его масса,  $h$  – постоянная Планка.

Поскольку электрон стремится занять минимальное энергетическое положение, он будет находиться на нижнем уровне и самостоятельно не сможет выбраться из ямы. Такой процесс называют захватом электрона или блокадой.

Чтобы электрон освободился, ему необходимо передать энергию, равную разности переходов энергий в яме, например, в виде кванта света. И, наоборот, при протекании тока через такую систему электроны будут излучать кванты света только с длинами волн, строго определенными переходами между уровнями энергий. На этом эффекте построены большинство современных полупроводниковых диодов и лазеров.

Геометрически квантовая яма представляет собой структуру «сэндвича», т.е. совмещенную структуру трех плоскостей из разных полупроводниковых материалов. Ограничение движения электрона в этом случае происходит только в направлении, перпендикулярном плоскостям. В двух остальных направлениях ограничение движения отсутствует, и электроны вдоль плоскостей двигаются свободно. Похожая картина наблюдается в квантовых нитях и квантовых точках (рис. 2.5).

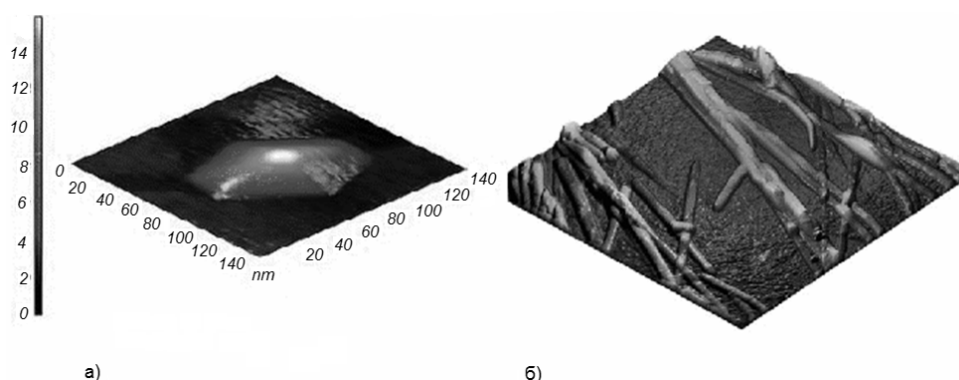


Рис. 2.5. Примеры квантовых нитей и квантовых точек: а – квантовая точка InAs, полученная на подложке InP (размер изображения 140\*140 нм); б – квантовые нити, полученные реакцией метилфосфорной кислоты, этанола и алюминия (размер изображения 8\*8 мкм)

В квантовых нитях движение электронов ограничено в направлениях, перпендикулярных направлению нити. Вдоль нити электроны движутся свободно. В квантовой точке ограничение движения существует во всех направлениях. Электроны как бы заперты в такой структуре. Если квантовую точку зарядить отрицательно, то при отсутствии внешних воздействий этот заряд будет сохраняться сколько угодно долго. Такие структуры предполагается использовать для элементов полупроводниковой памяти в будущих сверхбыстродействующих компьютерах. Разнообразие наноматериалов огромно, поскольку сочетание нескольких материалов с известными свойствами в одной структуре может привести к появлению новых свойств. Поэтому свойства наноматериалов во многом определяются их структурой и возникающими вследствие этого квантовыми ограничениями.

## **2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*Температура плавления.* Одно из наиболее ярких проявлений влияния размера зерен на свойства наноструктурированных материалов - изменение процесса их плавления.

Наночастица – это объект, состоящий из поверхностного слоя и внутреннего ядра. В твердой частице атомы плотно упакованы, и их отклонения от состояния равновесия малы. При нагревании частицы атомы получают дополнительную энергию, вследствие чего амплитуда их колебаний возрастает. Плавление начинается при достижении определенного значения среднеквадратичного смещения атома  $\langle x^2 \rangle$ . Очевидно, что атомы, находящиеся на поверхности, будут колебаться более активно, потому что рядом с ними находится меньше атомов и их движение менее ограничено по сравнению с атомами ядра. Поэтому для первого элемента частицы - поверхности - плавление должно начинаться при более низкой температуре ( $T_1$ ), чем для



второго элемента — ядра ( $T_2$ ). Этот эффект иллюстрируется рис. 2.6, где кривая 1 соответствует поверхности, а кривая 2 — ядру.

Такая простейшая модель позволяет понять особенности плавления наноматериала, которые наблюдаются экспериментально и подтверждаются в рамках более сложных моделей. Из нее следует, что в определенном диапазоне температур (между  $T_1$  и  $T_2$ ) можно говорить о пребывании материала наночастицы одновременно в жидком и твердом состояниях (ядро еще не расплавилось, а плавление на поверхности уже началось).

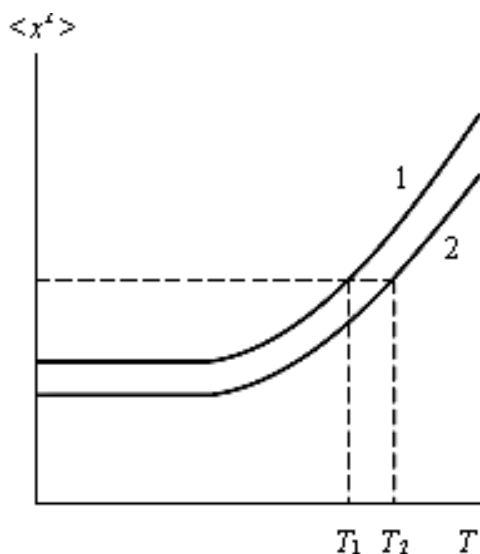


Рис. 2.6. Зависимость  $\langle x^i \rangle$  для атомов поверхности (1) и ядра (2) наночастицы от ее температуры

Рассмотренный эффект приводит к возникновению зависимости температуры плавления наночастиц от их размера, которая показана на рис. 2.7.

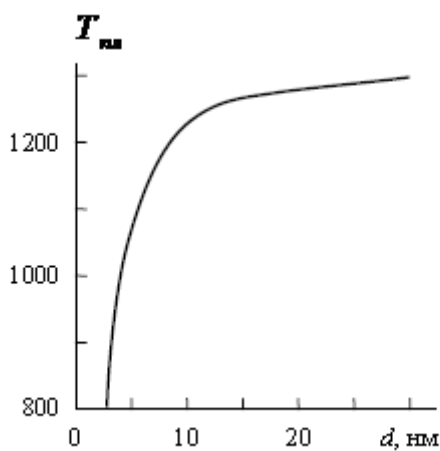


Рис. 2.7. Зависимость температуры  $T_{пл}$  плавления наночастиц  $A_n$  от их диаметра  $d$

С уменьшением размера частицы температура плавления сначала медленно снижается (для наночастицы диаметром 10 нм, содержащей порядка  $10^4$  атомов, можно считать, что она близка к температуре плавления объемного материала), а затем резко уменьшается. Изменение температуры плавления хорошо коррелирует с зависимостью доли поверхностных атомов от размера частицы. Подобная зависимость характерна и для других металлов.

По той же причине из-за увеличения числа поверхностных атомов, способных совершать колебания с большей амплитудой, наблюдается увеличение теплоемкости нанокристаллических материалов при снижении размера зерен до 5—15 нм.

*Механические свойства.* Наиболее важными механическими характеристиками материалов, определяющими особенности их применения и обработки, являются: прочность — способность выдерживать без разрушения прилагаемые механические нагрузки, пластичность — способность необратимо деформироваться под действием нагрузок, и твердость, которая характеризуется сопротивлением материала вдавлению в него более твердого эталонного материала.

В целом наноматериалы обладают более высокими механическими характеристиками по сравнению с обычными объемными материалами. Это объясняется значительными силами взаимодействия между атомами, находящимися на поверхности наноразмерных зерен, малым количеством структурных дефектов в таких зернах и препятствиями, создаваемыми границами раздела для распространения упоминавшихся выше дислокаций — областей нарушения кристаллической структуры, размеры которых значительно превышают параметр решетки.

Качественно преимущества наноструктурированных материалов перед крупнозернистыми материалами иллюстрируются рис. 2.8а, который показывает соотношение между прочностью (твердостью) и пластичностью материалов. Для наноматериалов наблюдается улучшение всех параметров.

При переходе размера зерен в нанодиапазон твердость металлов достигает 500—600%. В хрупких материала, например, керамик твердость увеличивается до 200-300%. Очень высокой твердостью обладают некоторые многослойные материалы, состоящие из чередующихся пленок разного состава, толщина которые лежит в нанодиапазоне, т.е. состоящих из 2D-объектов.

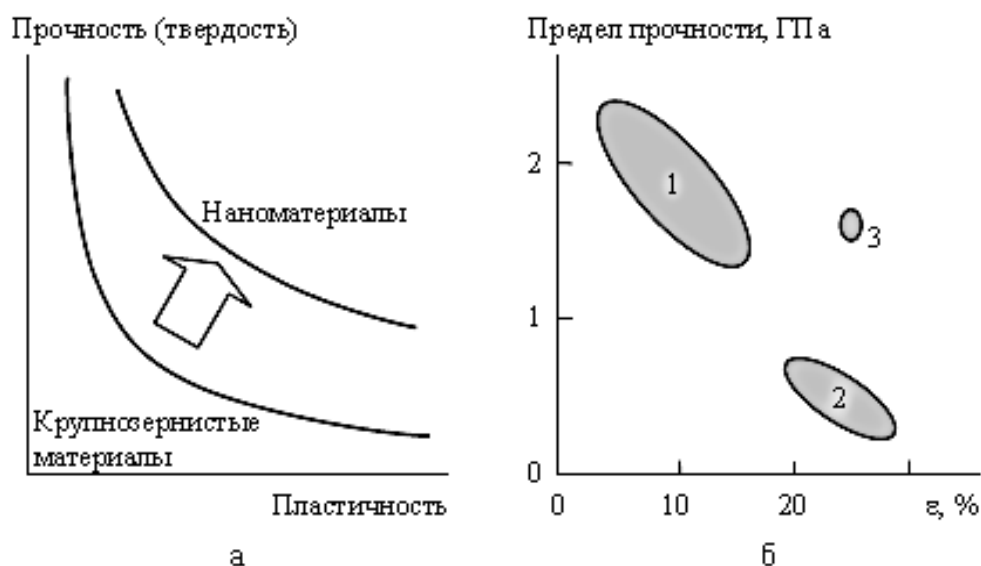


Рис. 2.8. Качественная связь между прочностью (твердостью) и пластичностью материалов (а) и соотношение между механическими параметрами для различных сталей (б): 1 - высокопрочные; 2 - низкоуглеро дистые; 3 – нанокристаллические

Высокая твердость обеспечивается за счет несовпадения кристаллических структур соседний слоев, что препятствует перемещению дислокаций между слоями.

Механические свойства наноструктурированных материалов сильно зависят от расположения и взаимной ориентации элементов структуры. Эта характеристика, носящая название упорядоченность, особенно важна для нанокомпозитов.

*Химические свойства.* На химические свойства отдельных наночастиц достаточно малых размеров могут оказывать влияние квантоворазмерные эффекты, связанные с особенностями электронной структуры частиц, от которой зависит их способность вступать в химические реакции. Например, для

малых металлических кластеров, содержащих 10-30 атомов, получены немонотонные зависимости скорости реакции кластеров с газовыми средами от числа атомов в кластере, что является свидетельством влияния электронной структуры кластеров на их реакционную способность.

Для более крупных наночастиц реакционная способность зависит от количества поверхностных атомов. Вследствие этого наночастицы некоторых веществ, считающихся в обычных условиях химически неактивными, проявляют высокую реакционную способность. Так, наночастицы Au размером 3—5 нм демонстрируют заметную каталитическую активность. Подобные данные получены и для частиц Pt.

Химические свойства наноструктурированных материалов также зависят от размера зерен вследствие влияния этого параметра на реакционную способность вещества и процессы диффузии в его объеме. Направленно влияя на эти характеристики наноматериалов, можно, по-видимому, повышать их коррозионную стойкость. Обнаружено, например, что наноструктурированный сплав  $Fe_{73}B_{13}Si_9$ , состоящий из наночастиц диаметром около 30 нм, обладает повышенной стойкостью к окислению при температурах 200—400°C. Этот факт объясняют происходящим выделением на границах зерен атомов Si, которые затем диффундируют к поверхности образца и создают на ней пленку  $SiO_2$ , препятствующую процессу дальнейшего окисления.

Путем введения наночастиц в объемный материал принципиально возможно повысить его стойкость и к воздействию атомарного кислорода, который является более активным окислителем по сравнению с молекулярным кислородом. Экспериментально было показано, что введение металлических наночастиц в приповерхностный слой материала создает своеобразный барьер, препятствующий проникновению атомов кислорода в материал.

*Оптические свойства.* Использование нанотехнологии обеспечивает необычные оптические свойства стеклам за счет введения в них при варке наноразмерных металлических частиц. Разнообразные цветовых эффектов,

возникающих в таких стеклах при их подсветке, объясняются на основании представлений о возбуждении волной падающего света высокочастотный колебаний электронов проводимости металлических наночастиц в силовом поле их кристаллической решетки. Частота возбуждаемых колебаний зависит от размера частиц — чем они меньше, тем выше частота колебаний. Этим определяется влияние размера частиц на положение на шкале длин волн максимума спектра оптического поглощения стекла с включенными в него металлическими наночастицами (рис.2.9) и, следовательно, на цвет стекла.

Кроме того, для подобных оптических сред, представляющих собой прозрачную стеклянную матрицу с встроенными в нее металлическими наночастицами, может наблюдаться нелинейная зависимость коэффициента преломления от интенсивности падающего света, что также влияет на распространение света в таких средах.

Зависимость положения и вида спектра оптического поглощения от размера частиц наблюдается и для полупроводниковых наночастиц, которые при достаточно малых их размерах обладают свойствами квантовых точек.

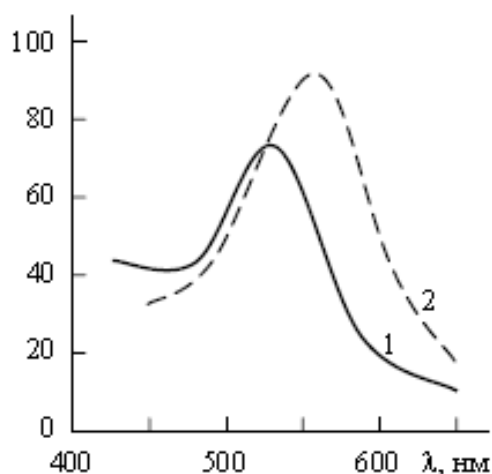


Рис. 2.9. Влияние размера частиц  $A_i$  на спектр поглощения стекла:  
1 - 20 нм, 2 - 80 нм

При анализе квантоворазмерных эффектов для полупроводниковых наночастиц в качестве критерия их проявления часто используется соотношение размера частиц с радиусом экситона — своеобразной квазичастицы, образованной в полупроводнике достаточно сильно связанными

между собой электроном и дыркой. Экситон можно рассматривать как водородоподобный атом, обладающий собственным набором энергетических уровней. Если размер полупроводниковой наночастицы сопоставим с радиусом экситона, который характеризует размер области локализации электрона и дырки и, например, для GaAs составляет приблизительно 11 нм, то в спектре оптического поглощения частиц появляются пики, положения которых определяются энергетическими уровнями экситона.

В общем случае вид и положение на энергетической шкале спектра оптического поглощения полупроводниковых наночастиц (рис. 2.9) зависят от ширины запрещенной зоны, которая растет с уменьшением размера частиц, и наличия пиков экситонного поглощения. С уменьшением размера частиц спектр смещается в сторону более высоких энергий фотонов, соответствующих меньшим длинам волн, как это показано на рис. 2.9 для частиц CdS. Такой сдвиг спектров в коротковолновую область называют голубым смещением.

Способность полупроводниковый квантовых точек поглощать и излучать свет на разных длинах волн, которые можно менять в определенных пределах путем изменения размера частиц, и возможность достижения высокой интенсивности излучения за счет достаточно большого количества атомов в частицах делают квантовые точки очень перспективными для разработки лазеров на их основе.

Дополнительные широкие возможности для создания не только оптических квантовых приборов, но и электронных приборов, открывает использование так называемый полупроводниковых сверхрешеток — кристаллических структур, в которых на периодический потенциал кристаллической решетки наложен потенциал со значительно большим периодом (10-50 нм), создаваемый чередующимися полупроводниковыми нанопленками разного состава или нано пленками, отличающимися по типу проводимости. Таким образом, можно сказать, что сверхрешеткам присущ определенный тип упорядоченности.

Периодические наноразмерные полупроводниковые структуры обладают двумя очень важными свойствами. Во-первых, в них возможен резонансный туннельный эффект, значительно повышающий вероятность преодоления электроном потенциального барьера. Он возникает, когда значение энергии электрона, находящегося в потенциальной яме, совпадает с одним из энергетических уровней соседней потенциальной ямы. А во-вторых, в энергетических диаграммах подобных структур появляются так называемые минизоны, на которые расщепляются валентная зона и зона проводимости исходных полупроводниковых кристаллов в периодическом потенциале сверхрешетки.

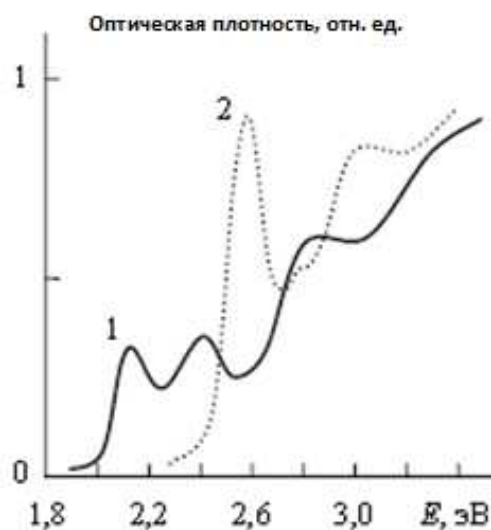


Рис. 2.9. Спектры оптического поглощения частиц CdS различных размеров: 1 - 40 нм; 2 - 20 нм

Параметры энергетической диаграммы сверхрешетки можно варьировать, изменяя толщину используемых полупроводниковых пленок и их состав. При уменьшении ширины потенциальной ямы происходит увеличение энергетических зазоров между мини зонами и ширины запрещенной зоны, а уменьшение ширины потенциального барьера вызывает расширение мини зон.

Благодаря этим замечательным свойствам полупроводниковых сверхрешеток на их основе можно создавать разнообразные оптические

приборы: фотоприемники, светодиоды и лазеры; в том числе работающие в инфракрасном диапазоне.

Очень важной разновидностью сверхрешеток являются фотонные кристаллы - структуры, в которых периодически изменяется коэффициент преломления. Такое изменение возникает, когда период сверхрешетки сравним с длиной волны света, и оно может наблюдаться в одном двух и трех измерениях. Соответственно, различают 1D, 2D и 3D фотонные кристаллы.

Главным с практической точки зрения свойством фотонных кристаллов является наличие в них разрешенных и запрещенных пространственных зон для распространения фотонов определенных энергий, причем эти зоны могут иметь различную конфигурацию и ориентацию внутри кристалла. Вводя в кристаллы дефекты, можно создавать локальные зоны с особыми оптическими свойствами. На основе фотонных кристаллов строятся оптические фильтры; волноводы, резонаторы и некоторые уникальные оптические устройства, к которым можно отнести суперлинзы, позволяющие уменьшать область фокусировки света до размеров, меньших длины волны. С использованием фотонных кристаллов можно конструировать также различные логические и запоминающие устройства, что делает их одним из базовых элементов фотоники - области физики и техники, занимающейся проблемами генерации, регистрации и управления движением фотонов для решения широкого круга научных и прикладных задач. Одним из важнейших разделов фотоники является оптоинформатика, изучающая фотонные технологии передачи и обработки информации.

Применение этих технологий позволяет значительно повысить быстродействие логических элементов и создаваемых на их основе устройств, в частности, компьютеров, по сравнению с традиционными электронными устройствами, в которых в качестве носителя информации используется электрический заряд.

Следует упомянуть о пористом кремнии (PoSi), который получают из обычного кремния путем химического травления, приводящего к образованию



в нем пор диаметром около 10 нм. В 1990-х гг. было выяснено, что пористый кремний обладает достаточно интенсивной фотолюминесценцией при энергиях излучаемых фотонов 1,5-1,6 эВ, в то время как обычный кремний демонстрирует слабую люминесценцию с энергиями фотонов 1,0-1,2 эВ, близкими к ширине запрещенной зоны Si.

Особенности люминесценции PoEi объясняются совокупностью ряда факторов: возникновением различных поверхностных состояний и дефектов поверхности, образованием квантовых точек и т.п. Люминесценция PoSi может происходить также под действием приложенного напряжения (электролюминесценция) или при бомбардировке заряженными частицами (катодолуминесценция), что позволяет создавать на его основе различные преобразователи и источники излучения.

*Электрические и магнитные свойства.* На электропроводность материалов оказывают влияние как классические, так и квантовые размерные эффекты. В проводнике электроны, совершающие хаотическое тепловое движение, сталкиваются с колеблющимися ионами решетки, проходя между столкновениями некоторое среднее расстояние, называемое длиной свободного пробега. Если к проводнику приложена разность потенциалов, то на хаотическое движение электронов накладывается их упорядоченный дрейф в электрическом поле со скоростью около  $10^{-3} \text{ мс}^{-1}$ , которая на несколько порядков ниже скорости теплового движения. Главную роль в возникновении электрического тока в металлах играет не дрейфовая скорость электронов, а их высокая концентрация ( $10^{28} - 10^{29} \text{ м}^{-3}$ ).

Длина свободного пробега электронов для разных металлов составляет приблизительно 10-100 нм, что много больше постоянной кристаллической решетки. Тем не менее, если размеры проводника достаточно велики (3D-объект), то электрон на пути между контактами, к которым приложена разность потенциалов, претерпевает значительное число столкновений с ионами решетки. Такой режим движения электрона называется диффузионный. Если же размеры проводника лежат в нанодиапазоне и оказываются меньше

длины свободного пробега электронов, то почти все электроны пролетают расстояние между контактами без промежуточных столкновений. В этом случае реализуется баллистический режим их движения.

В обоих режимах дополнительные препятствия движению электронов в нанопроводниках создаются поверхностями раздела между зёрнами, объемное содержание которых увеличивается с уменьшением их размера. Соответственно, увеличивается удельное сопротивление наноматериалов, что подтверждается приведенными на рис. 2.10 температурными зависимостями удельного сопротивления образцов никеля, отличающихся размерами зёрен.

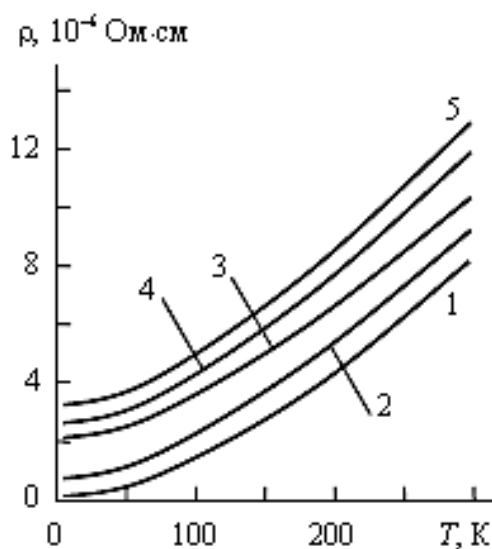


Рис. 2.10. Зависимости плотности  $\rho$  от температуры  $T$  образцов Ni при размерах зёрен, [нм]: 1-  $3 \cdot 10^5$ ; 2 – 55; 3 – 30; 4 – 27; 5 – 22

Подобные зависимости получены также для нанопленок.

Аналогичное влияние размер зёрен оказывает на теплопроводность металлических материалов. Поскольку для металлов электронная составляющая теплопроводности является преобладающей, то дополнительное рассеяние электронов на границах зёрен, связанное с уменьшением их размера, вызывает снижение теплопроводности. Например, для серебра наблюдалось ее снижение в 3-4 раза при переходе от крупнозернистой структуры к структуре с размерами зёрен 20-50 нм.

Когда размеры баллистического нанопроводника становятся сопоставимыми с длиной волны де Бройля, на перенос заряда между контактами начинает оказывать влияние квантование электронных состояний.

В данном случае с уменьшением сечения нанопроводника будет происходить скачкообразное снижение его проводимости, определяемое дискретностью плотности электронных состояний, степень которой зависит от размеров нанопроводника. Теоретически показано, что минимальная величина такого скачка проводимости, называемая квантом проводимости, составляет  $2e^2/h$  ( $e$  - элементарный заряд,  $h$  - постоянная Планка). Обратная ей величина получила название квант сопротивления  $h/2e^2 = 12,9$  кОм. Отметим, что экспериментально квантование проводимости можно наблюдать только при температурах, близких к абсолютному нулю, поскольку этот эффект размывается тепловым движением электронов.

Используя эффект квантования электрического тока, проходящего через наноразмерные структуры, можно создавать элементы наноэлектроники, работа которых управляется чрезвычайно малыми электрическими зарядами, вплоть до заряда одного электрона, в то время как для современных элементов микро – электроники требуется величина заряда  $10^5$ -  $10^6$  электронов.

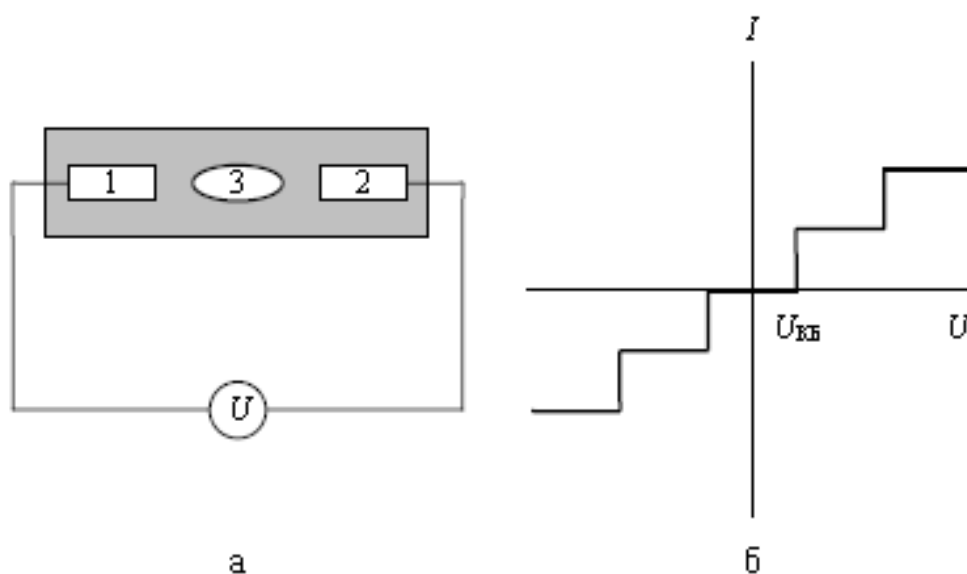


Рис. 2.11. Схема наноразмерной структуры с квантовой точкой (а) и ступенчатая вольт-амперная характеристика (б)

На рис. 2.11а изображена наноразмерная структура, состоящая из двухметаллических электродов (1, 2), разделенных диэлектрической средой, в которую помещена квантовая точка (3). В такой структуре может протекать электрический ток за счет туннелирования электронов сквозь потенциальные барьеры между квантовой точкой и электродами. При определенных параметрах потенциальных барьеров, определяемых размерами элементов структуры и свойствами их материалов, зависимость тока  $I$ , текущего между электродами, от приложенного к ним напряжения  $U$  имеет ступенчатый характер, показанный упрощенно на рис. 2.11б. Такой вид вольт-амперной характеристики обусловлен эффектом кулоновской блокады, который состоит в том, что при наличии на квантовой точке электрона проникновение последующих электронов через потенциальный барьер становится невозможным из-за кулоновского отталкивания. При напряжении  $U_{кб}$  обеспечивается преодоление кулоновской блокады.

При добавлении одного электрона на квантовую точку ее потенциал изменяется на величину  $\Delta\phi = e/C$ , определяемую емкостью  $C$  квантовой точки относительно окружающих элементов. Расчеты показывают, что для квантовой точки из GaAs размером 10 нм величина  $\Delta\phi \ll 11$  мВ. Этой дополнительной разности потенциалов достаточно, чтобы создать препятствие для туннелирования на квантовую точку следующего электрона. Таким образом, рассмотренная структура способна пропускать электроны по одному.

Для обеспечения режима одноэлектронного туннелирования необходимо выполнение двух условий:

- электростатическая энергия квантовой точки при наличии на ней одного электрона значительно превосходит тепловую энергию частиц;
- туннельное сопротивление потенциального барьера  $R_t$  существенно больше кванта сопротивления.

Приложение к квантовой точке дополнительного потенциала через емкостную связь расширяет возможности управления током в рассмотренной

наноструктуре, превращая ее фактически в одноэлектронный полевой транзистор.

Магнитные свойства материалов также зависят от размера их структурных элементов. Если вещество поместить в магнитное поле с напряженностью  $H$ , то в общем случае магнитная индукция  $B$  внутри него будет отличаться от исходной индукции магнитного поля  $B_0$  на величину  $\Delta B = B - B_0$ , которую называют намагниченностью  $M$  и определяют по выражению

$$M = \chi \eta_0 H, \quad (2.5)$$

где  $\chi$  – магнитная восприимчивость  $\eta_0 = 1,257 \cdot 10^{-6}$ ,  $B \cdot c \cdot A^{-1} \cdot m^{-1}$  – магнитная постоянная.

Степень изменения магнитной индукции характеризуется относительной магнитной проницаемостью  $\mu = B / B_0$ . Для ферромагнетиков, типичными представителями которых являются Fe, Co и Ni,  $\mu \gg 0$ , т.е. для них наблюдается значительное усиление магнитного поля в объеме вещества. Это объясняется тем, что в ферромагнетиках магнитные моменты отдельных атомов в пределах определенных областей, называемых доменами, ориентированы в одном направлении, обеспечивая доменам исходную намагниченность. В магнитном поле векторы намагниченности отдельных доменов ориентируются вдоль его силовых линий, что и приводит к усилению поля

Важнейшими параметрами ферромагнитных материалов, с помощью которых описывается петля гистерезиса, являются: индукция насыщения  $B_s$  характеризующая максимальную намагниченность материала, остаточная индукция  $B_r$ , показывающая степень намагниченности материала после снятия внешнего магнитного поля, и коэрцитивная сила  $H_c$  – напряженность внешнего магнитного поля, при которой остаточная индукция принимает нулевое значение. Все эти параметры зависят от размера кристаллитов, из которых состоит ферромагнетик.

На рис. 2.12 показано усредненное для различных ферромагнетиков изменение коэрцитивной силы при варьировании размера кристаллитов в

широком диапазоне значений. Представленная зависимость имеет ярко выраженный немонотонный характер.

С уменьшением размера кристаллитов от 10 мкм до значений, лежащих в субмикронной области, наблюдается увеличение коэрцитивной силы. В этом размерном диапазоне значения  $d$  превышают ширину доменных стенок (40-70 нм) - границ раздела между доменами, в пределах которых происходят изменения ориентации вектора намагниченности. Поскольку перемагничивание материала сопряжено с движением доменных стенок, то с уменьшением размеров кристаллитов перемагничивание затрудняется из-за роста объемного содержания стенок и увеличения потерь энергии при их движении.

Максимальному значению  $H_c$  соответствуют размеры  $d$ , близкие к толщине доменных стенок.

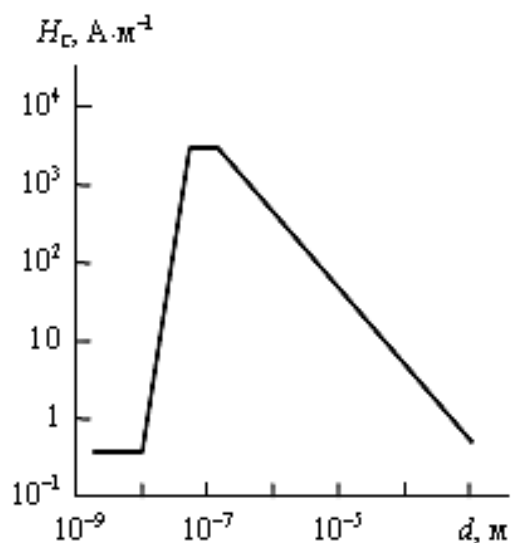


Рис. 2.12. Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от размера кристаллитов  $d$

При приближении значений  $d$  к верхней границе нанодиапазона и дальнейшем их уменьшении происходит перестройка структуры ферромагнетика от многодоменной к однодоменной, сопровождающаяся снижением  $H_c$ . В случае однодоменной структуры магнитные моменты всех атомов в кристаллитах ориентированы одинаково, и каждый кристаллит представляет собой отдельный домен.

Снижение размера зерен до 1-10 нм приводит к переходу материала в суперпарамагнитное состояние, заключающееся в том, что при указанных размерах зерен они начинают вести себя как отдельные атомы в парамагнетике – веществе, в котором магнитные моменты атомов ориентированы случайным образом. В этой связи зерна указанных размеров могут рассматриваться как своеобразные крупные квазиатомы подобно квантовым точкам. Для обычных парамагнетиков, типичными представителями которых являются Pt и Al,  $\mu > 1$ ,  $\chi > 0$ , т.е. для них наблюдается усиление магнитного поля внутри вещества, но оно весьма мало. Для суперпарамагнетиков достигается большая намагниченность при чрезвычайно узкой петле гистерезиса, что позволяет перемагничивать их практически без потерь энергии. Благодаря изменению эксплуатационных параметров в широких пределах наноструктурированные магнитные материалы могут использоваться при создании самых различных наноустройств.

Например, интересной разновидностью суперпарамагнетиков являются ферромагнитные жидкости, представляющие собой коллоидные растворы (называемые также золями) - взвеси твердых частиц диаметром 1-100 нм (в данном случае частиц ферромагнетика). При наложении на такую жидкость магнитного поля магнитные моменты отдельных частиц, первоначально ориентированные случайным образом выстраиваются вдоль поля, а при снятии поля они возвращаются к произвольной ориентации, и жидкость вновь становится немагнитной, т.е. она проявляет свойства суперпарамагнетика. При намагничивании жидкости в ней формируются своеобразные цепочки твердых частиц, что влияет на оптические и механические свойства жидкости. Варьируя концентрацию и размеры частиц, а также напряженность и направление внешнего магнитного поля, можно создавать на основе ферромагнитных жидкостей оптические затворы, управляемые дифракционные решетки, герметики, демпфирующие устройства и т.д.

С помощью магнитных наноструктур реализуется еще один очень важный в практическом отношении эффект — гигантское магнетосопротивление. Магнетосопротивлением называется явление изменения сопротивления проводника при воздействии на него магнитного поля. Это явление связано с искривлением под влиянием магнитного поля траекторий свободных электронов в проводнике, вследствие чего затрудняется их направленный дрейф.

В обычных металлах при комнатной температуре относительное изменение сопротивления под действием магнитного поля не превышает, как правило, 3-5%. Гигантское магнетосопротивление характеризуется приблизительно в 100 раз большей величиной такого изменения. Этот эффект реализуется в слоистых наноструктурах, состоящих из чередующихся слоев ферромагнетика и немагнитного проводника, для которых значения  $\mu$  и  $\chi$  очень малы.

В простейшем случае эффект может быть реализован в трехслойной ячейке, показанной на рис. 2.13, где слои (1) и (3) являются ферромагнитными (Co), а слой (2) — немагнитным (Si).

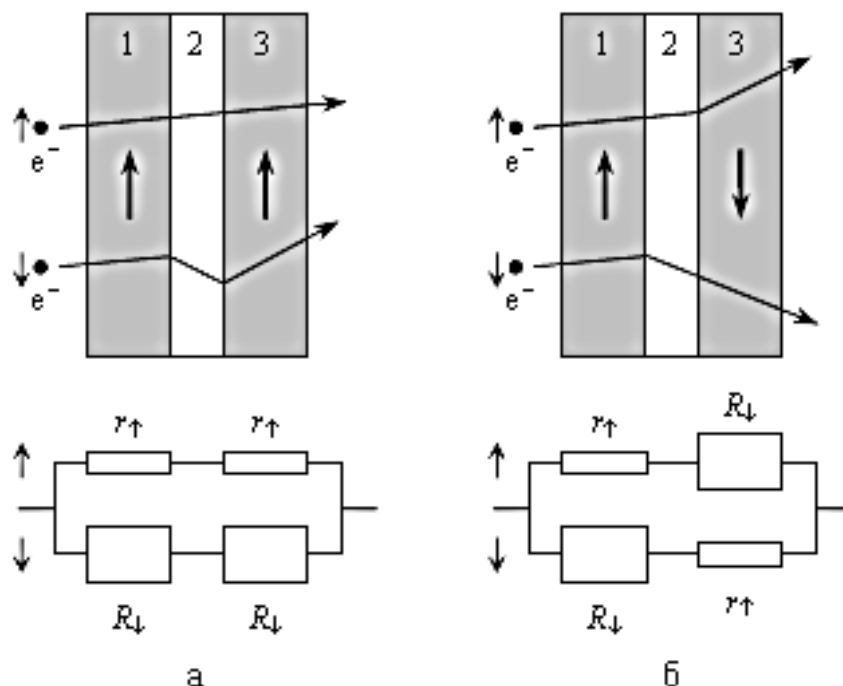


Рис. 2.13. Возникновение гигантского магнето сопротивления в трехслойной наноструктуре



Толщина каждого из слоев измеряется единицами нанометров. В основе гигантского магнетосопротивления лежит зависимость вероятности преодоления электроном границ между слоями от ориентации его спина относительно направления намагниченности ферромагнетика. Если ориентация спина совпадает с направлением магнитного поля внутри ферромагнитного слоя, то электрон достаточно легко проходит через границу. При противоположной ориентации спина электроны с большой вероятностью рассеиваются на границе раздела слоев. Следовательно, если ферромагнитные слои (1) и (3) намагничены в одном направлении (рис. 1.13а), то электроны, ориентация спина которых совпадает с этим направлением, легко преодолевают обе границы. Электроны с противоположным направлением спина претерпевают рассеяние на обеих границах. Если ферромагнитные слои (1) и (3) намагничены в противоположных направлениях (рис. 2.13б), то каждый электрон вне зависимости от ориентации его спина рассеивается на одной из границ раздела слоев. Таким образом, для токов, создаваемых электронами с противоположно ориентированными спинами, электрическое сопротивление изображенной трехслойной структуры различно, что иллюстрируется эквивалентными схемами, приведенными в нижней части рис. 2.13. Если  $r \ll R$ , то отличие суммарного сопротивления в эквивалентных схемах для случаев (а) и (б) достаточно велико и можно говорить о переходе ячейки из проводящего состояния в запертое. Поэтому иногда такие структуры называют спиновым клапаном (*spin valve*).

Обычно переключение ячейки из проводящего состояния в непроводящее и обратно осуществляется путем изменения ориентации вектора намагниченности в одном из ферромагнитных слоев с помощью электромагнита. Эффект усиливается в многослойных структурах, он может наблюдаться и при движении электронов вдоль немагнитного проводника.

Следует отметить, что аналогичный эффект проявляется также в немагнитных материалах с встроенными наночастицами из ферромагнетика.

Здесь он связан с изменением характера рассеяния электронов проводимости на границах наночастиц при наложении внешнего магнитного поля. Влияние магнитного поля усиливается с уменьшением размера частиц и увеличением их концентрации.

Описанные ячейки могут иметь очень малые размеры, что позволяет создавать на их основе запоминающие устройства большой емкости. Образцы таких запоминающих устройств магнитной оперативной памяти (MRAM, magnetoresistive random-access memory) уже созданы. Их достоинством является энергонезависимость — способность сохранять записанную информацию в отсутствие источника питания. Кроме того, ячейки магнитной памяти нечувствительны к воздействию ионизирующих излучений.

## Глава 3. ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ НАНОСИСТЕМ

### 3.1. ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ

На атомарном уровне возникают физические явления, связанные с квантовомеханическими эффектами. Для развития нанотехнологии необходима разработка специальных методов моделирования наносистем. Прогресс в области нанотехнологий связан с разработкой численных методов и методик расчета, повышением их достоверности. Большое значение для создания методологической базы приобретает классификация нанообъектов.

*Классификация нанообъектов.*

*Частицы из атомов инертных газов.* Наиболее простые нанообъекты. Атомы инертных газов с полностью заполненными электронными оболочками слабо взаимодействуют между собой посредством сил Ван-дер-Ваальса. При описании таких частиц с достаточно хорошей точностью применима модель твердых шаров. Энергия связи, то есть энергия, затрачиваемая на отрыв отдельного атома от такой наночастицы, очень мала, поэтому они существуют при температурах не выше 10-100 К.

*Частицы металлов.* В металлических кластерах из нескольких атомов может быть реализован как ковалентный, так и металлический тип связи. Наночастицы металлов обладают большой реакционной способностью и часто используются в качестве катализаторов. Наночастицы металлов обычно принимают правильную форму - октаэдра, икосаэдра, тетраэдра.

*Квантовая плоскость* - это многослойная твердотельная структура, состоящая из тонких пленок различных веществ толщиной в один атом, сложенных одна на другую. Из-за малой толщины пленок в таких структурах начинают проявлять себя квантовые эффекты, которые весьма сильно воздействуют на поведение электронов внутри сверхрешетки, что позволяет

произвольным образом менять физические и химические свойства таких веществ.

*Квантовые точки* - это пирамиды в 50-100 атомов одного материала, размещенные в монокристалле из любого другого материала. Квантовые точки называют «искусственными атомами», так как их размер составляет 1—10 нм. Ввиду малости величины квантовой точки, на ее основе можно строить различные полупроводниковые устройства, использующие для своей работы квантовые размерные эффекты.

*Квантовые проволоки* - это совокупность квантовых точек, нанесенных с помощью сканирующего микроскопа на кристаллическую подложку, что позволяет изменять свойства кристаллов и создавать различные электропроводящие пути.

*Фуллерены.* Фуллерены представляют собой полые внутри частицы, образованные многогранниками из атомов углерода, связанных ковалентной связью (рис. 3.1). Фуллерены состоят из 60, 70, 76 ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$  соответственно) и более атомов углерода. Самым изученным является фуллерен  $C_{60}$ , который был открыт в 1985 г. в экспериментах по лазерному испарению графитовой мишени. Поверхность молекулы  $C_{60}$  представляет собой многогранник, состоящий из 20 шестиугольных и 12 пятиугольных граней. Диаметр молекулы  $C_{60}$  составляет около 0,7 нм, а диаметр ее внутренней полости – около 0,5 нм.



Рис. 3.1. Фуллерен  $C_{60}$

Молекулярные кристаллы фуллеренов — полупроводники, однако в начале 1991 года было установлено, что легирование твёрдого С<sub>60</sub> небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала с металлической проводимостью, который при низких температурах переходит в сверхпроводник. Среди других интересных приложений следует отметить аккумуляторы и электрические батареи, в которых так или иначе используются добавки фуллеренов. Основой этих аккумуляторов являются литиевые катоды, содержащие интеркалированные фуллерены. Также фуллерены и их различные химические производные используются в сочетании с полисопряжёнными полупроводящими полимерами для изготовления солнечных элементов. Молекулы С<sub>60</sub> пригодны также для применения их в качестве добавок при создании различных наноматериалов и присадок для ракетного топлива.

*Нанотрубки.* Углеродные нанотрубки — это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной (рис. 3.2) или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.

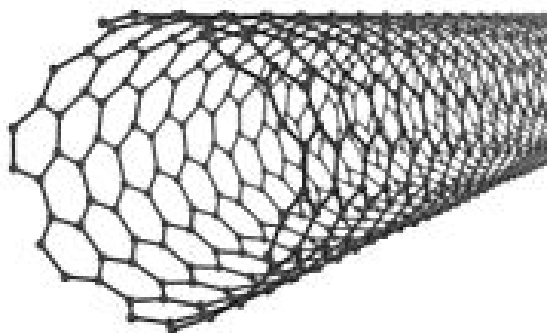


Рис. 3.2. Одностенная нанотрубка

Идеальная нанотрубка представляет собой свёрнутую в цилиндр графитовую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода.

Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации, в свою очередь, задаёт хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, её электрические характеристики. Хиральность (англ. *chirality*, от др.-греч. *χειρ* — рука, означает отсутствие симметрии относительно правой и левой стороны) нанотрубок обозначается набором символов  $(m, n)$ , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат. Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла  $\alpha$  между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Однако в этом случае для полного описания геометрии нанотрубки необходимо указать её диаметр. Индексы хиральности однослойной нанотрубки  $(m, n)$  однозначным образом определяют её диаметр  $D$ .

Указанная связь имеет следующий вид:

$$D = \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \sqrt{m^2 + n^2 + mn}, \quad (3.1)$$

где  $d_0 = 0,142$  нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности  $(m, n)$  и углом  $\alpha$  даётся соотношением:

$$\sin \alpha = \frac{m\sqrt{3}}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}} \quad (3.2)$$

Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются те, для которых совмещение шестиугольника  $(m, n)$  с началом координат не требует искажения его структуры. Этим направлениям соответствуют, в частности, углы  $\alpha = 0$  (armchair конфигурация) и  $\alpha = 30^\circ$  (zigzag конфигурация). Указанные конфигурации отвечают хиральностям  $(m, 0)$  и  $(2m, n)$  соответственно.

Для получения нанотрубки  $(n, m)$ , графитовую плоскость надо разрезать по направлениям пунктирных линий и свернуть вдоль направления вектора  $\vec{R}$  (рис. 3.3).

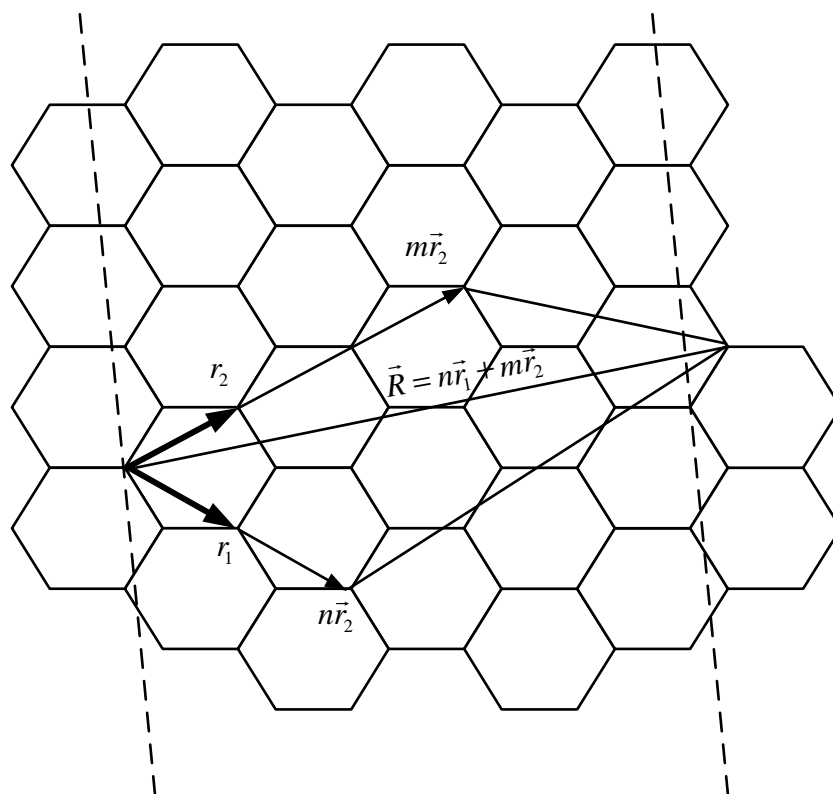


Рис. 3.3. Схема получения нанотрубки

Структура одностенных (single-walled) нанотрубок, наблюдаемых экспериментально, во многих отношениях отличается от представленной выше идеализированной картины. Прежде всего, это касается вершин нанотрубки, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальной полусферы. Особое место среди одностенных нанотрубок занимают так называемые armchair-нанотрубки или нанотрубки с хиральностью  $(10, 10)$ . В нанотрубках такого типа две из С-С-связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки. Нанотрубки с подобной структурой должны обладать чисто металлической структурой.

Многостенные (multi-walled) нанотрубки отличаются от одностенных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций.

Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Структура типа «русской матрёшки» (russian dolls) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга цилиндрических трубок. Другая разновидность этой структуры представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя из приведённых структур напоминает свиток (scroll). Для всех структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита. Реализация той или иной структуры многостенных нанотрубок в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза.

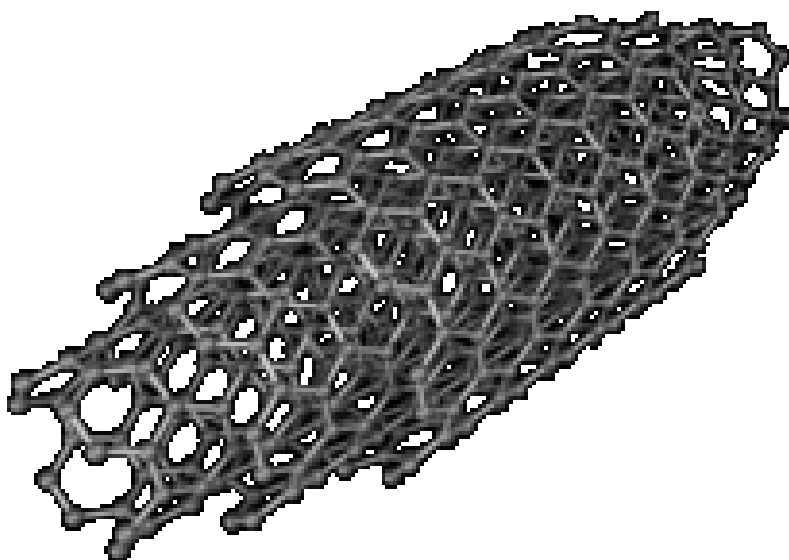


Рис. 3.4. Многостенная нанотрубка

Анализ имеющихся экспериментальных данных указывает, что наиболее типичной структурой многостенных нанотрубок является структура с попеременно расположенными по длине участками типа «русской матрёшки» и «папье-маше». При этом «трубки» меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера.



Нанотрубки обладают очень хорошими механическими характеристиками. Предел прочности однослойных углеродных нанотрубок (УНТ) по разным оценкам составляет от 50 до 150 ГПа, что в десятки раз выше прочности стали. Поскольку плотность УНТ достаточно низка ( $1,3-1,4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ), то удельная прочность материала, изготовленного из нанотрубок, достигает рекордных значений. Относительное удлинение УНТ до разрушения составляет 10–15%, т.е. они обладают и достаточно высокой пластичностью. Нанотрубкам также присущи уникальные электрические и тепловые свойства, связанные с особенностями их структуры.

*Графен (graphene)* представляет собой изолированный моноатомный слой графита, т.е. слой атомов углерода, размещенных в узлах гексагональной двумерной кристаллической решетки.

Свойства графена во многом уникальны. Он является одним из наиболее прочных материалов и обладает очень высоким коэффициентом теплопроводности при комнатной температуре – около  $5\cdot 10^3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , что почти в 15 раз выше по отношению к меди и в 1,5 раза превышает аналогичный показатель для УНТ. В настоящее время некоторые исследователи считают графен наиболее перспективным заменителем кремния в качестве полупроводникового материала.

*Ионные кластеры.* Ионные кластеры представляют собой классическую картину, характерную для иллюстрации ионной связи в кристаллической решетке NaCl. Если ионная наночастица достаточно велика, то ее структура близка к структуре объемного кристалла.

*Фрактальные кластеры.* Фрактальным называется объект с разветвленной структурой. Таковы сажа, коллоиды, различные аэрозоли и аэрогели. Фрактал - это такой объект, в котором при возрастающем увеличении можно увидеть, как одна и та же структура повторяется в нем на всех уровнях и в любом масштабе.

*Молекулярные кластеры.* Большинство кластеров являются молекулярными. Их число и разнообразие огромны. В частности, к молекулярным кластерам относятся многие биологические макромолекулы.

Для создания любого нанобъекта (наноробота или новой молекулы) используют методы молекулярного моделирования. Компьютерное моделирование играет ключевую роль в разработке наносистем.

Существуют несколько основных типов компьютерного моделирования в нанотехнологии (табл. 3.1).

**Таблица 3.1** Примеры нанотехнологических программ

Тип моделирования	Примеры программ
Визуализационное	RasMol
Вычислительное	Chem3D
Инженерное	NanoXplorer

*Визуализационное моделирование.* Наиболее простая из современных визуализационных программ - это программа RasMol, которая позволяет наблюдать в трехмерном виде наноструктуры. С помощью этой программы можно проанализировать наноструктуру, химические элементы, связи и группы, а также экспортировать результаты в графический файл.

*Вычислительное моделирование.* Построение моделей наносистем можно осуществить с помощью программы Chem3D. В этой программе учтены законы квантовой механики, молекулярной динамики и использованы различные статистические подходы. Можно проанализировать не только трехмерную модель нанобъекта, но и его поведение при воздействии температуры, электромагнитных полей, гамма-квантов, и др.

*Инженерное моделирование.* Компания NanoTitan разработала иерархический язык описания наноструктур nanoML (на основе языка XML). С его помощью можно описать наносистему на молекулярном уровне, а также определить ее основные электрические, оптические, физические свойства,

информацию о применении и др. Модель наноустройства описывается отдельными наносистемами и молекулярными машинами, которые, в свою очередь, разворачиваются в набор молекул, нанотрубок, других деталей и взаимосвязей между ними. Для облегчения работы с языком nanoML создана программа NanoXplorer, позволяющая создавать модели наноустройств по примеру программы AutoCAD. Различия, разумеется, есть, однако проектировать наноустройства в программе NanoXplorer гораздо легче, чем, например, в Chem3D, которая ограничивается моделированием отдельных узлов наномашин.

### 3.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ НАНОСИСТЕМ

*Размерные эффекты* возникают, когда размер объекта становится сопоставимым с каким-то параметром вещества, оказывающим значительное влияние на протекание тех или иных процессов в веществе и, соответственно, на его свойства. Этот параметр может характеризовать процессы, описываемые в рамках классической физики, либо на основании квантовомеханических представлений. Для классических размерных эффектов в качестве указанного параметра могут рассматриваться длина свободного пробега заряженных частиц в веществе, диффузионная длина, диаметр траекторий скольжения дислокаций в кристаллических структурах (петель Франка–Рида) и др., а для квантовых размерных эффектов, называемых также *квантоворазмерными*, соответствующим параметром чаще всего служит длина волны де Бройля.

При анализе квантоворазмерных эффектов удобно использовать еще один параметр наноструктур, называемый *размерностью* или *наноразмерностью*. Размерность наноструктур определяется числом измерений, в которых размеры рассматриваемого объекта лежат вне нанодиапазона и в которых, следовательно, не проявляются какие-либо особенности, связанные с размерными эффектами. По этому параметру все объекты можно разделить на четыре группы: 3D-объекты – объекты микро- и макродиапазонов (объемные материалы); 2D-объекты – нанопленки; 1D-объекты – нановолокна,

нанотрубки и т.п.; 0D-объекты – наночастицы, нанокристаллы, квантовые точки.

Приведенную классификацию часто распространяют также на материалы, состоящие из объектов соответствующих групп. О влиянии квантовых эффектов на свойства материалов (химические, электрические, оптические, тепловые) можно судить по распределению плотности электронных состояний  $g(E)$ , т.е. по зависимости числа квантовых состояний, приходящихся на единичный энергетический интервал, от энергии электронов  $E$ . В 3D-объекте электроны могут свободно перемещаться во всех трех измерениях. Если рассматривать пленку, толщина которой соизмерима с длиной волны де Бройля  $\lambda$  (2D-объект), то в этом случае электроны смогут свободно перемещаться только в плоскости пленки, а в третьем измерении их движение будет ограничено потенциальным барьером, высота которого определяется разностью между работой выхода и энергией теплового движения электронов. Для полупроводников работа выхода лежит в диапазоне 1–6 эВ. Эта величина значительна по сравнению с энергией теплового движения электронов ( $\sim 0,026$  эВ). Таким образом, в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, электроны окажутся в глубокой потенциальной яме, и энергия их движения в этом измерении будет квантоваться в сочетании с непрерывными энергетическими спектрами электронов в направлениях, лежащих в плоскости пленки, что дает ступенчатую зависимость  $g(E)$ . Исходя из этого, 2D-объект принято называть *квантовой ямой* (*quantum well*). Если наложить квантовое ограничение на движение электронов еще в одном измерении, то получим 1D-объект, который принято называть *квантовой проволокой* (*quantum wire*). В этом случае зависимость  $g(E)$  представляется совокупностью достаточно узких пиков. Если и в третьем измерении размер объекта будет близок к длине волны де Бройля, то он превратится в *квантовую точку* (*quantum dot*) с наноразмерностью 0D, в которой, подобно отдельным атомам, электроны могут иметь только дискретный набор энергетических состояний. Благодаря этому на основе квантовых точек могут с успехом создаваться лазеры и различные

элементы наноэлектроники. Типичные размеры полупроводниковых квантовых точек составляют 5–15 нм, а количество содержащихся в них атомов измеряется единицами–десятками тысяч, но разработаны технологии получения и более крупных квантовых точек.

Размер не является исчерпывающим признаком, характеризующим свойства объектов. При изменении размеров объектов происходят изменения количества содержащихся в них элементов, что обуславливает изменение характерного времени протекания различных физических процессов с их участием этих.

*Определение атомных структур.* Для изучения свойств наноматериалов необходимо знать атомарную структуру, то есть определить типы атомов, являющихся строительными блоками, и их взаимное расположение в пространстве. Большинство наноструктур имеет кристаллический характер, то есть атомы упорядочены в систему, называемую кристаллической решеткой. Решетку можно описать, задав положение атомов в элементарной ячейке с использованием методов кристаллографии.

Кристаллография использует метод дифракции рентгеновских (электронных или ионных) лучей. Суть заключается в измерении углов дифракции, например, рентгеновского пучка, направленного под фиксированным углом на кристалл, который вращается в большом диапазоне углов. Каждый обнаруженный рентгеновский сигнал соответствует когерентному отражению от ряда плоскостей кристалла, для которых выполняется условие Брэгга-Вульфа:

$$2d \cdot \sin \Theta = n\lambda , \quad (3.3)$$

где  $d$  – расстояние между отражающими плоскостями,  $\Theta$  – угол между пучком и плоскостью отражения,  $\lambda$ - длина волны рентгеновского излучения,  $n=1, 2, 3, \dots$  - целое число, обычно равно 1.

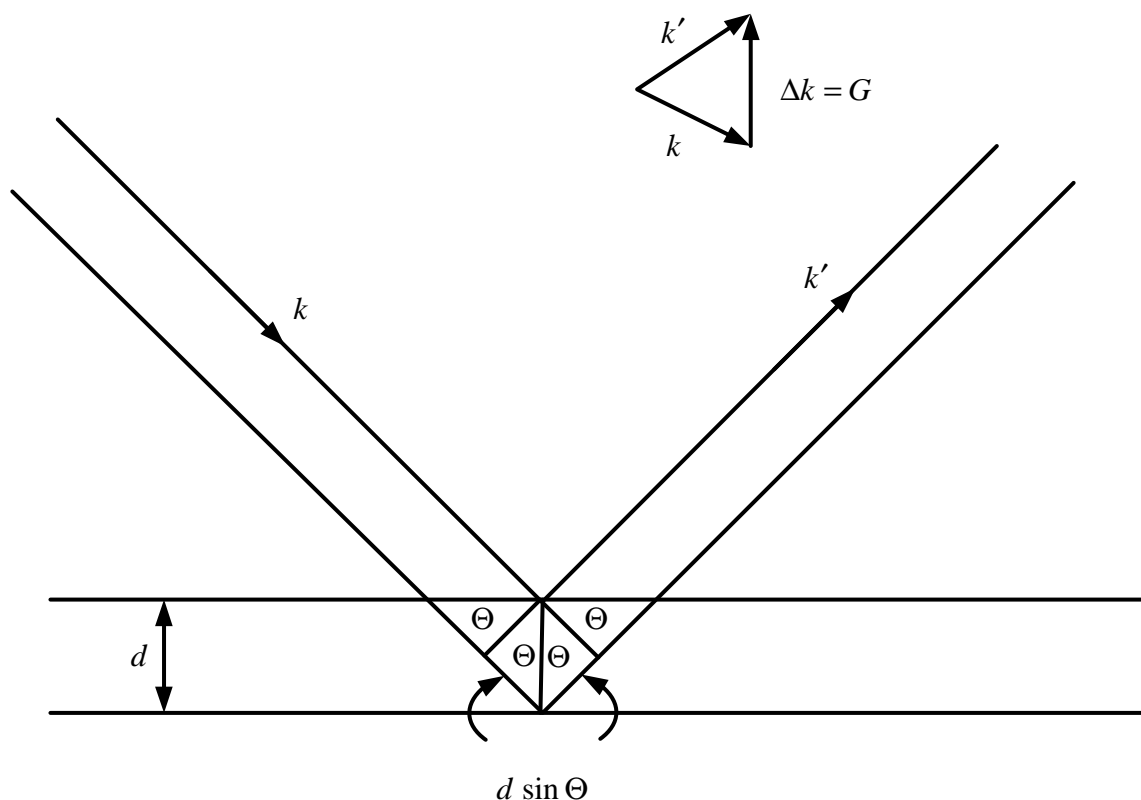


Рис.3.4. Отражение рентгеновского пучка, падающего под углом  $\Theta$  к двум параллельным плоскостям, разделенным расстоянием  $d$ . Показана разность путей  $2d \sin \Theta$  при отражении от этих двух плоскостей

Длина волны рентгеновского излучения, выраженная в нанометрах, зависит от энергии  $E$  (кэВ) следующим образом:

$$\lambda = 1,24/E \text{ , нм.} \quad (3.4)$$

Для получения полной информации о кристаллической структуре рентгенограмма записывается при вращении образца вокруг трех взаимно перпендикулярных осей. Следующим шагом анализа является обработка полученных данных для выявления положений атомов элементарной ячейке посредством математической операции, называемой преобразованием Фурье.

*Определение размеров наночастиц.* Самый прямой способ определения размеров наночастиц – это посмотреть на них в микроскоп, предварительно поместив частицы в некий субстрат, так чтобы расстояние между ними было

больше их характерного размера. Для наночастиц используется просвечивающий электронный микроскоп.

Другой способ определения размеров частиц заключается в изучении рассеяния на них света. Расстояние зависит от соотношения размеров частиц  $d$  и длины волны падающего света  $\lambda$ , а также от его поляризации.

При определении размеров частиц используется монохроматический лазерный луч, который рассеивается в определенном диапазоне углов (обычно  $90^\circ$ ). Измерение интенсивности рассеивания дает размер частиц, их концентрацию и показатель преломления. Для интерпретации данных о рассеянии на частицах с размерами  $d < 0,1 \lambda$ , что имеет место при рассеянии видимого света наночастицами, используется теория Рэля. Метод применим к наночастицам с размерами более 2 нм. Для меньших частиц следует использовать другие методы.

Частицы с размерами менее 2 нм удобно измерять масс-спектрометром, схема которого приведена на рис. 3.5.

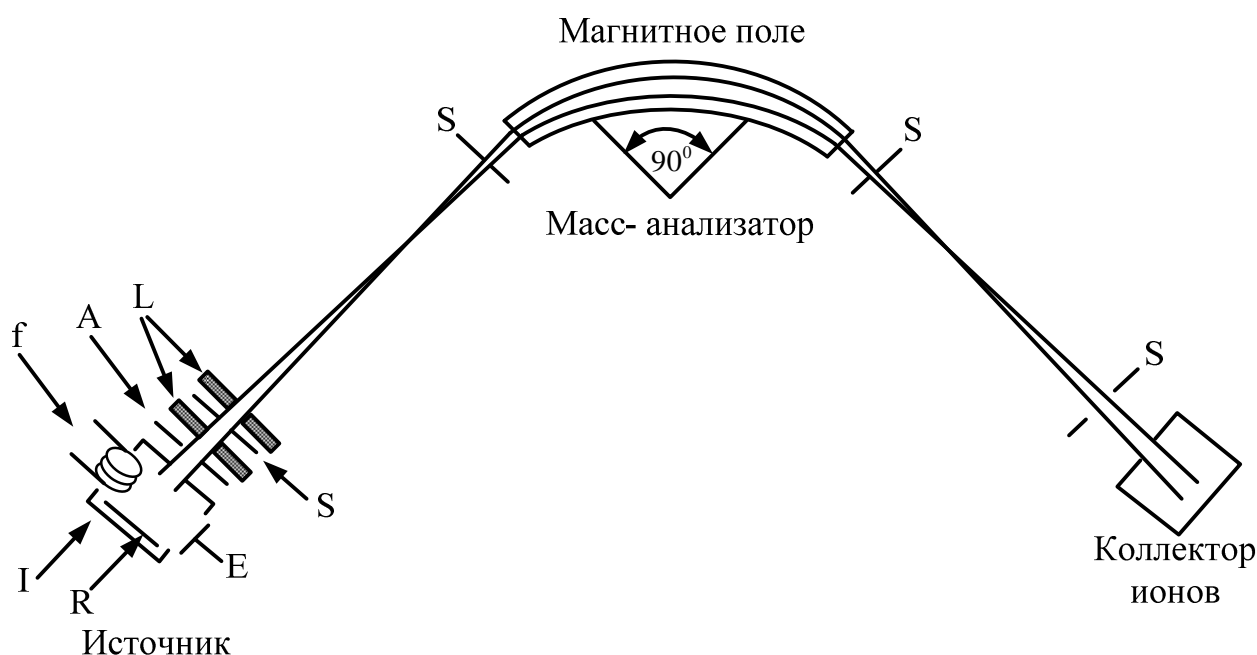


Рис.3.5. Схема масс-спектрографа, использующего  $90^\circ$  магнитный масс-анализатор.

Показаны детали источника ионов:  $A$  – ускоряющая пластина, или экстрактор,  $E$  – электронная ловушка,  $f$  – нить накаливания,  $I$  – ионизационная камера,  $L$  – фокусирующие линзы,  $R$  – отражатель частиц,  $S$  – щели. Магнитное поле в масс-анализаторе перпендикулярно плоскости рисунка.

Наночастицы ионизируют бомбардировкой электронами, вылетающими с поверхности разогретого катода (f) в ионизационной камере (I). В результате бомбардировки получают положительно заряженные наночастицы, которые ускоряются под действием разности потенциалов  $U$  между выталкивающей (R) и ускоряющей (A) пластинами, затем фокусируется системой линз (L), дифрагируется щелью (S) и затем поступает в масс-анализатор. Магнитное поле анализатора, ориентированное перпендикулярно плоскости рисунка, действует на частицы с силой  $F=q \cdot v \cdot B$ , которая искривляет пучок на  $90^\circ$  с радиусом  $r$ , после чего он попадает на коллектор ионов. Отношение массы частицы  $m$  к ее заряду  $q$  определяется выражением:

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2U}. \quad (3.5)$$

В каждой конкретной установке радиус кривизны  $r$  обычно фиксирован, так что для фокусировки на детекторе ионов разных масс изменяют либо магнитное поле  $B$ , либо ускоряющее напряжение  $U$ . Заряд наноразмерных ионов обычно известен, так что практически определяется их масса. Так как материал наночастиц известен, то определена и их плотность  $\rho = m/V$ , а, следовательно, линейный размер можно определить из выражения

$$d = V^{1/3} = (m/\rho)^{1/3}. \quad (3.6)$$

Масс-спектрометры могут быть построены на основе измерения времени пролета ионов (наночастиц). Во время ускорения в ионизационной камере каждый ион получает одинаковую кинетическую энергию  $mv^2/2$ . Более легкие ионы движутся быстрее и достигают детектора раньше, чем более тяжелые ионы, обеспечивая таким способом разрешение по массе.

*Изучение структуры поверхности.* Для получения кристаллографической информации о приповерхностных слоях используется методика дифракции низкоэнергетических электронов. Так как электроны



малой энергии (10...100 эВ) проникают в образец лишь очень неглубоко, дифракционная картина отражает положение атомов в поверхностном слое. Если в образовании дифракционной картины участвуют и другие слои атомов, то вклад глубже лежащих слоев имеет меньшую интенсивность. Электронный пучок ведет себя как волна и отражается от кристаллографической плоскости аналогично рентгеновскому пучку. Его длина волны  $\lambda$ , называемая длиной волны Де Бройля, зависит от энергии  $E$ , выраженной в электрон-вольтах, следующим образом

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{E}}, \text{ нм} \quad (3.7)$$

что отличает ее от выражения (3.4) для рентгеновских лучей.

Электрон с энергией 25,2 эВ имеет длину волны де Бройля  $\lambda = 0,2442$  нм, равную длине связи Ga-As в арсениде галлия:  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ , где  $a = 0,565$  нм – постоянная решетки.

Другим способом определения постоянной решетки приповерхностного слоя является дифракция высокоэнергетических электронов под скользящими углами, при которых проникновение луча под поверхность минимально. Когда угол  $\Theta$  в условии Брэгга-Вульфа (3.3) мал,  $\lambda$  тоже должна быть малой, следовательно энергия  $E$ , в соответствии с (3.7), - большой. Отсюда вытекает необходимость в электронах высокой энергии при дифракции под малыми углами.

*Просвечивающая электронная микроскопия.* Электронный пучок можно использовать не только для получения кристаллографической информации о поверхности наночастицы, но и для создания изображения поверхности. Такую роль он и играет в электронном микроскопе.

В просвечивающем электронном микроскопе электроны из некоторого источника, например, электронной пушки, попадают на образец, рассеиваются при прохождении сквозь него, фокусируются объективной линзой, проходят через увеличительную (проекторную) линзу и, наконец, создают искомое

изображение. Эту последовательность можно проанализировать на рис. 3.6 при рассмотрении слева направо.

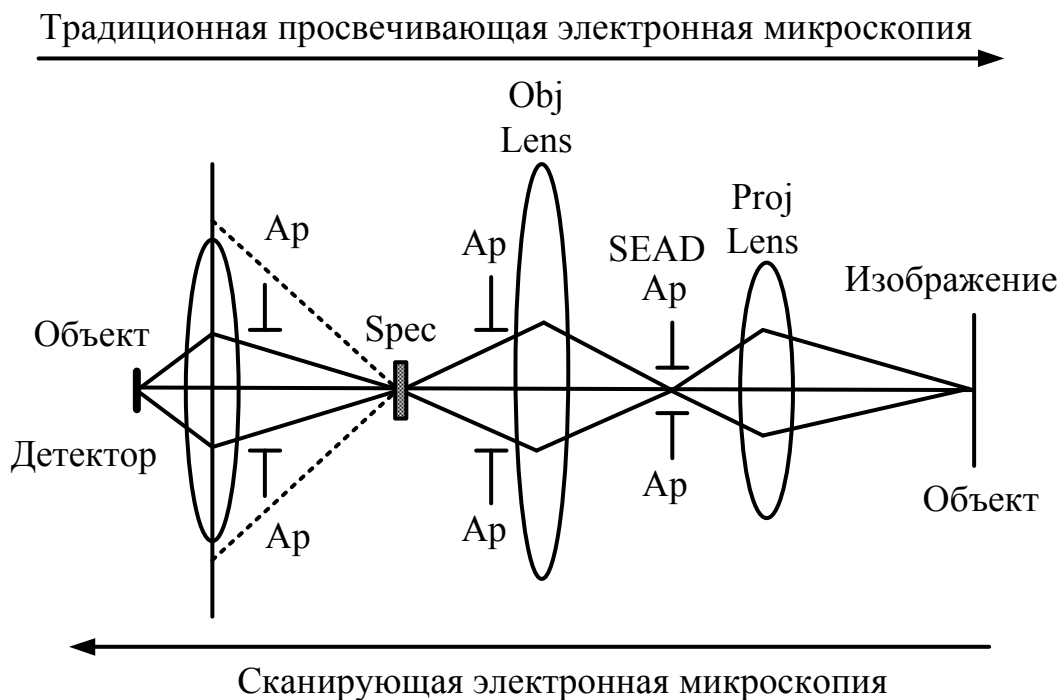


Рис.3.6. Схема прохождения лучей в традиционной просвечивающей электронной микроскопии (путь сверху) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (путь снизу). Показаны положения апертур при дифракции электронов от ограниченной области образца (SAED) (Ap) и образца (Spec), а также объективной (Obj) и проекторной (Proj) или конденсорной (Cond) линз

Длина волны электронов в падающем пучке выражается формулой (3.7), которую удобнее использовать в виде

$$\lambda = \frac{0.0388}{\sqrt{U}} \quad (3.8)$$

где  $U$  — ускоряющее напряжение, выраженное в киловольтах. Если присутствуют удаленные друг от друга тяжелые атомы, то они дают основной вклад в рассеяние со средним углом рассеяния  $\theta \sim \lambda/d$ , где  $d$  — средний диаметр таких атомов. Для ускоряющего напряжения 100 кВ и среднего диаметра атомов 0,15 нм получаем  $\theta \sim 0,026$  радиана, или  $1,5^\circ$ . Изображение формируется вследствие того, что разные атомы рассеивают и поглощают быстрые электроны с разной эффективностью. Когда отдельные атомы тяжелых

элементов находятся на расстоянии, большем нескольких параметров решетки, их можно в некоторых случаях разрешить этой методикой.

Электроны гораздо сильнее взаимодействуют с веществом, чем рентгеновские лучи или нейтроны со сравнимой энергией или длиной волны. Для обычного упругого рассеяния электронов с энергией  $\sim 100$  кэВ среднее расстояние, проходимое электроном между двумя актами рассеяния в веществе, называемое длиной свободного пробега, составляет от нескольких десятков нанометров для легких атомов и до сотен нанометров для тяжелых атомов. Лучшие результаты электронная микроскопия дает для пленок с толщиной, сравнимой с длиной свободного пробега. Существенно более тонкие пленки рассеивают слишком мало для получения полезных изображений, в то время как в более толстых пленках преобладает многократное рассеяние, размывающее изображение и делающее его трудно интерпретируемым.

На просвечивающем электронном микроскопе можно получать изображения и с помощью электронной дифракции от ограниченной области (SAED), помещая апертуру в пучок между объективной и проекторной линзами, показанными на рис. 3.6. Основная часть электронного пучка, прошедшего через образец, состоит из электронов, вообще не претерпевших рассеяния. В этом пучке также присутствуют электроны, потерявшие часть энергии из-за неупругого рассеяния без изменения направления полета, и электроны, отраженные от различных кристаллографических плоскостей. Для получения того, что называется изображением на светлом поле, апертура вводится так, чтобы проходил только основной не отклоненный пучок, как показано на рис.3.7.

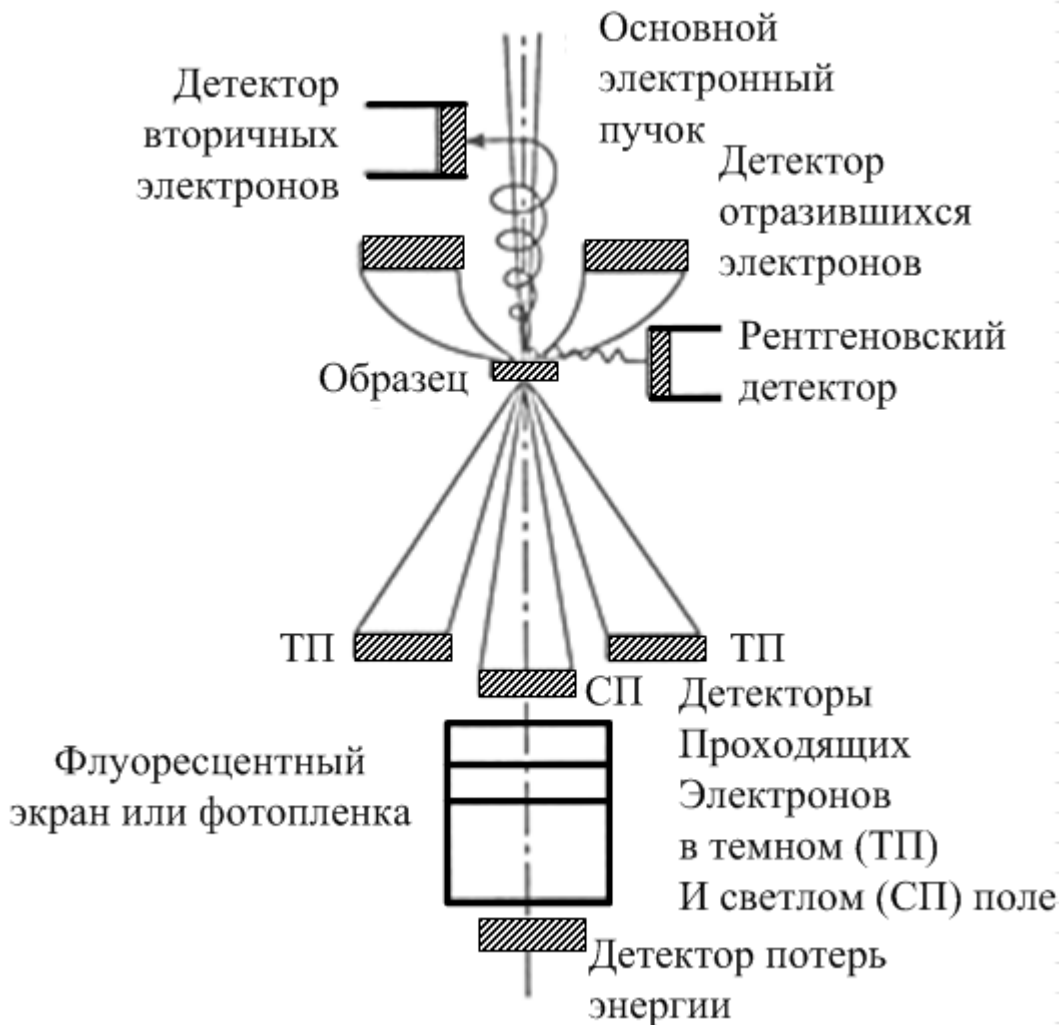


Рис. 3.7. Расположение детекторов сигнала в колонне электронного микроскопа

Изображение на светлом поле наблюдается на детекторе или экране. Детали изображения в темном поле зависят от конкретного луча (конкретной кристаллографической плоскости), выбранного для получения изображения.

Кроме прошедших насквозь и протифрагировавших электронов в пучке присутствуют и электроны, испытавшие в образце неупругие соударения и потерявшие энергию, потраченную на создание возбуждений в образце. Это может произойти при возбуждении колебаний атомов, находившихся около траектории пролета электрона, и, следовательно, возбуждении фононов, распространяющихся по кристаллу. Если образец металлический, электрон может испытать неупругое рассеяние из-за возбуждения плазмона, то есть коллективного возбуждения в электронном газе в зоне проводимости. Третьим

очень важным источником неупругого рассеяния служит генерация одноэлектронных возбуждений атомов. Этот процесс может затрагивать внутренние электронные оболочки атомов, например, может произойти переброс электрона с  $K$  ( $n = 1$ ) или  $L$  ( $n = 2$ ) уровня на более высокий квантовый уровень атома, в зону проводимости или вообще выбивание этого электрона из образца (ионизация). Меньшие потери энергии могут произойти при перебросе электрона из валентной зоны полупроводника в зону проводимости. Такое возбуждение может релаксировать посредством перехода электрона в основное состояние с испусканием света. Характеристики этого вторичного излучения часто могут дать полезную информацию об образце. Этот тип переходов используется во многих разделах электронной спектроскопии. Данную методику можно использовать для исследования поверхности, так как глубина проникновения электронов в образец мала.

Техника, дающая разрешение, приближающееся к межатомным расстояниям, это *ионно-полевая микроскопия*. В ионно-полевом микроскопе на металлическую иглу с острым кончиком, находящуюся в камере с высоким вакуумом подается положительный потенциал. И электрическое поле, и его градиент вблизи острия весьма велики, так что остаточные молекулы газа при приближении к нему ионизируются, передавая электроны игле, а сами заряжаются положительно. Эти газообразные катионы отталкиваются от иглы 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, так что распределение точек на фотопластинке представляет собой сильно увеличенное изображение распределения атомов на вершине иглы.

*Сканирующая зондовая микроскопия.* Одним из методов, используемых для изучения нанообъектов, является сканирующая зондовая микроскопия.

Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ, англ. SPM — Scanning Probe Microscope) — класс микроскопов для получения изображения поверхности и

её локальных характеристик. Процесс построения изображения основан на сканировании поверхности зондом. В общем случае позволяет получить трёхмерное изображение поверхности (топографию) с высоким разрешением.

Сканирующий зондовый микроскоп в современном виде изобретен (принципы этого класса приборов были заложены ранее другими исследователями) Гердом Карлом Биннигом и Генрихом Рорером в 1981 году. За это изобретение были удостоены Нобелевской премии по физике за 1986 год, которая была разделена между ними и изобретателем просвечивающего электронного микроскопа Э. Руска. Отличительной СЗМ особенностью является наличие: зонда, системы перемещения зонда относительно образца по 2-м (X-Y) или 3-м (X-Y-Z) координатам, регистрирующей системы.

Регистрирующая система фиксирует значение функции, зависящей от расстояния зонд-образец. Обычно регистрируемое значение обрабатывается системой отрицательной обратной связи, которая управляет положением образца или зонда по одной из координат (Z). В качестве системы обратной связи чаще всего используется ПИД-регулятор.

Основные типы сканирующих зондовых микроскопов: сканирующий туннельный микроскоп; сканирующий атомно-силовой микроскоп.

Принцип действия *сканирующего зондового микроскопа* основан на взаимодействии поверхности образца с зондом. При малом расстоянии между поверхностью и зондом действие сил взаимодействия (отталкивания, притяжения, и других сил) и проявление различных эффектов (например, туннелирование электронов) можно зафиксировать с помощью современных средств регистрации. Для регистрации используют различные типы сенсоров, чувствительность которых позволяет зафиксировать малые по величине возмущения. Для получения полноценного растрового изображения используют различные устройства развертки по осям X и Y (например, пьезотрубки, плоскопараллельные сканеры).

Основные технические сложности при создании сканирующего зондового

микроскопа:

- конец зонда должен иметь размеры сопоставимые с исследуемыми объектами;
- объектами;
- обеспечение механической (в том числе тепловой и вибрационной) стабильности на уровне лучше 0,1 ангстрема;
- детекторы должны надежно фиксировать малые по величине возмущения регистрируемого параметра;
- создание прецизионной системы развёртки;
- обеспечение плавного сближения зонда с поверхностью.

Сканирующий туннельный микроскоп в качестве зонда использует иглу с тонким кончиком. Этот кончик подключают к положительному полюсу источника напряжения и приближают к изучаемой поверхности на расстояние порядка 1 нм.

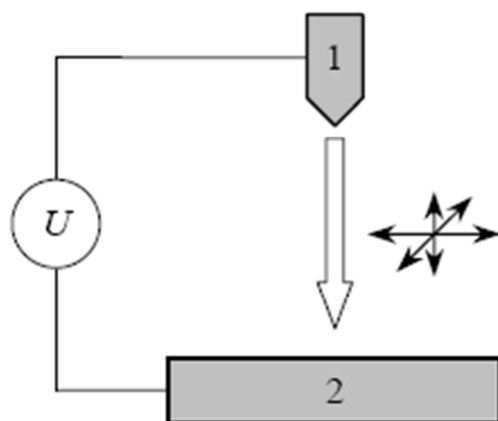


Рис. 3.8. Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа:

1 – зонд; 2 - образец

Электроны, принадлежащие конкретным атомам на поверхности образца, притягиваются положительно заряженным кончиком и перепрыгивают (туннелируют) на него, образуя тем самым слабый электрический ток. Зонд перемещается по поверхности образца для получения растра так же, как и электронный луч в предыдущем случае. Обычно используется либо перемещение на постоянной высоте, либо так, чтобы постоянным был туннельный ток, как показано на рис. 3.9 .

В режиме постоянного тока цепь обратной связи поддерживает постоянное расстояние между зондом и поверхностью а изучаемым сигналом является вертикальное смещение зонда. Такой режим работы поддерживает туннельный барьер при движении вдоль поверхности одним и тем же. В режиме постоянной высоты расстояние от зонда до поверхности все время меняется, что отражается в изменениях измеряемого туннельного тока в процессе сканирования. Цепь обратной связи используется для установки первоначальной высоты над поверхностью, а затем отключается.

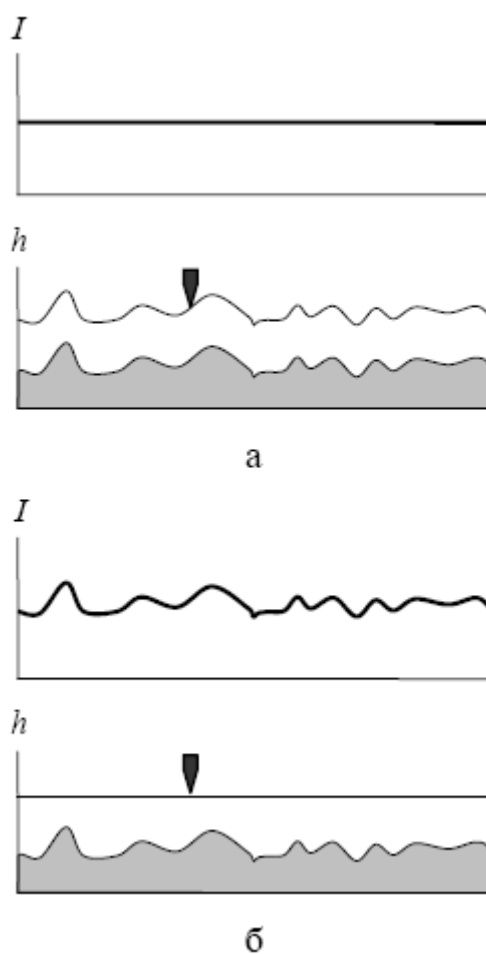


Рис. 3.9. Режимы работы туннельного микроскопа: а – постоянный ток; б – постоянная высота зонда

Сканирующий зонд показывает картину распределения атомов на поверхности.

В STM-микроскопе часто использует пьезоэлектрический трехточечный сканнер. Пьезоэлектрик — это материал, в котором приложенное



электрическое напряжение вызывает механическую деформацию, и наоборот. Напряжение, прикладываемое к пьезоактуатору, вызывает перемещение сканирующего зонда (или образца) с нанометровыми приращениями вдоль направлений  $x$ ,  $y$  или  $z$ . Первоначальная юстировка осуществляется после установки образца с помощью шагового двигателя и микрометрических винтов. Туннельный ток, изменяющийся от ширины зазора между зондом и образцом экспоненциально, зависит также от состояния поверхности и кончика зонда.

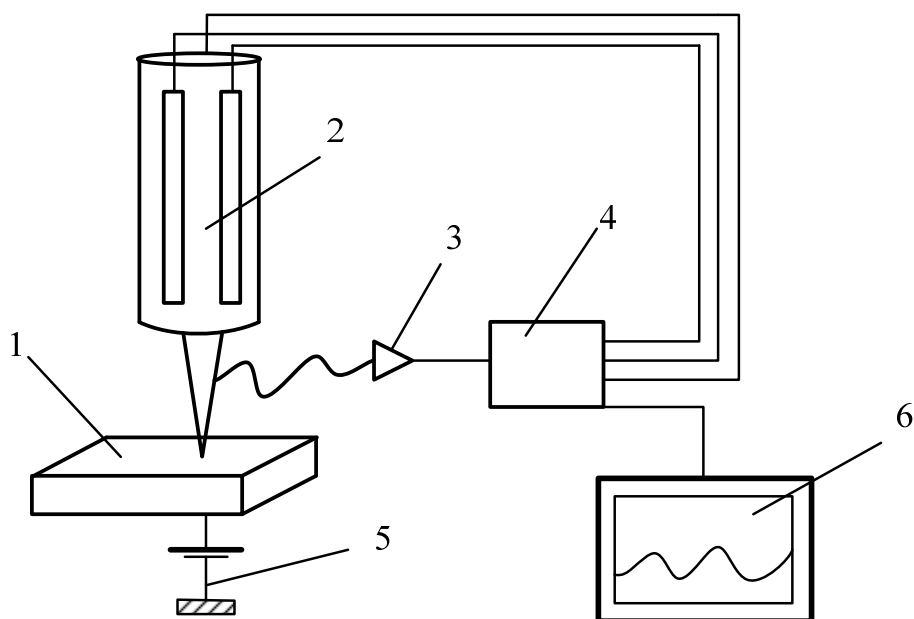


Рис. 3.10. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа: 1 – образец; 2 – пьезоэлектрическая трубка с электродами; 3 – туннельный токовый усилитель; 4 – модуль сканирования; 5 – туннельное напряжение; 6 – блок обработки и отображения информации

Атомно-силовой микроскоп (АСМ, англ. AFM — atomic-force microscope) — сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения. Используется для определения рельефа поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного. В отличие от сканирующего туннельного микроскопа, с помощью атомно-силового микроскопа можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности.

Атомно-силовой микроскоп был создан в 1982 году Гердом Биннигом, Кельвином Куэйттом и Кристофером Гербером в США, как модификация изобретённого ранее сканирующего туннельного микроскопа.

Для определения рельефа поверхностей непроводящих тел использовалась упругая консоль (кантилевер), отклонение которой, в свою очередь, определялось по изменению величины туннельного тока, как в сканирующем туннельном микроскопе. Однако такой метод регистрации изменения положения кантилевера оказался не самым удачным, и двумя годами позже была предложена оптическая схема: луч лазера направляется на внешнюю поверхность кантилевера, отражается и попадает на фотодетектор[2]. Такой метод регистрации отклонения кантилевера реализован в большинстве современных атомно-силовых микроскопов.

Изначально атомно-силовой микроскоп фактически представлял собой профилометр, только радиус закругления иглы был порядка десятков ангстрем. Стремление улучшить латеральное разрешение привело к развитию динамических методов. Пьезовибратором возбуждаются колебания кантилевера с определённой частотой и фазой. При приближении к поверхности на кантилевер начинают действовать силы, изменяющие его частотные свойства. Таким образом, отслеживая частоту и фазу колебаний кантилевера, можно сделать вывод об изменении силы, действующей со стороны поверхности и, следовательно, о рельефе.

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера.

Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.

Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания.

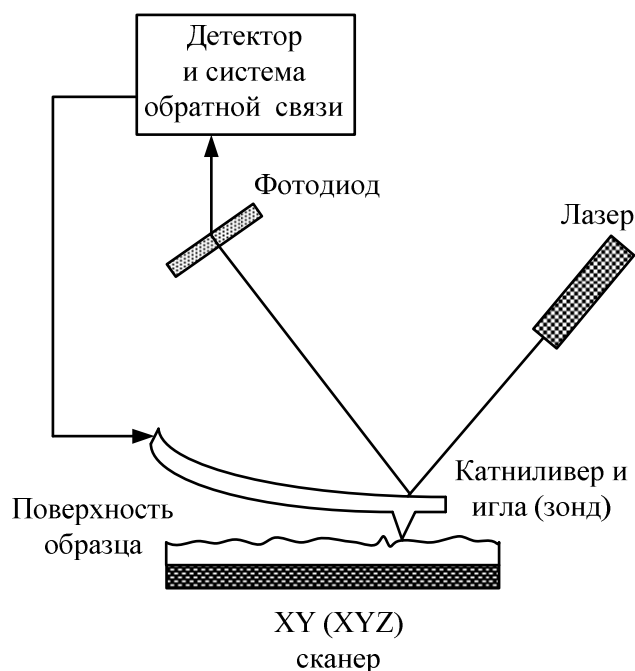


Рис.3.11.Схема работы атомно-силового микроскопа

В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы атомно-силового микроскопа: контактный (англ. contact mode); полуконтактный (англ. semi-contact mode или tapping mode) и бесконтактный (англ. non-contact mode)

На рис. 3.12 ноль соответствует нулевому расстоянию между ядрами атома на поверхности и наиболее выступающего атома кантилевера. Поэтому ноль силы ( $F$ ) находится на конечном расстоянии, соответствующем границе электронных оболочек этих атомов (при перекрытии оболочек возникает отталкивание). Если взять за ноль границы атомов, то сила обратится в ноль в нуле расстояния.

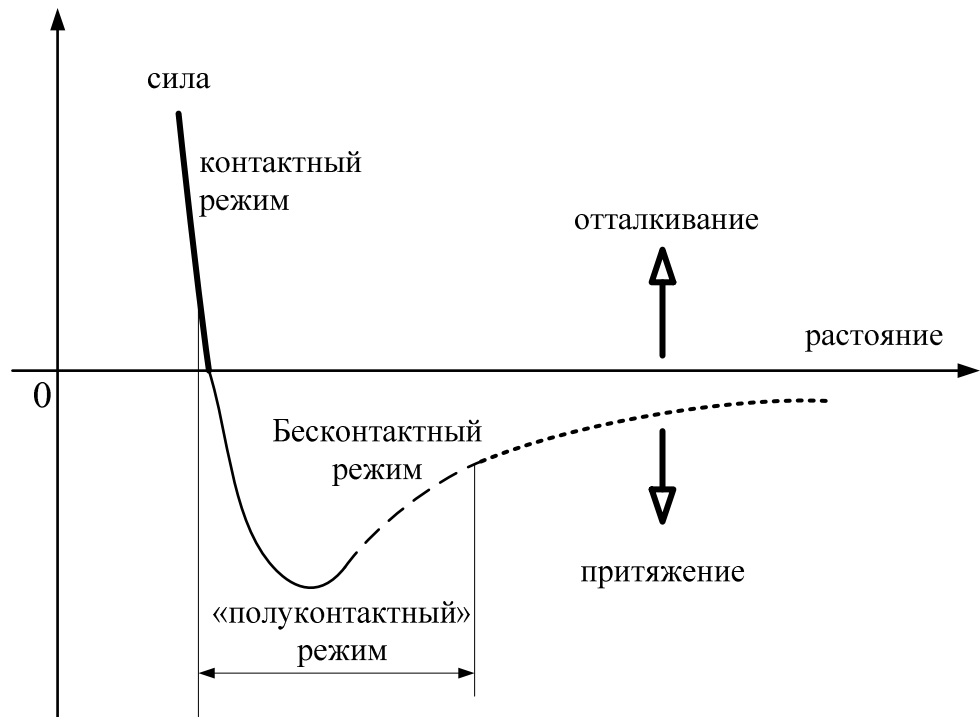


Рис. 3.12. Зависимость  $F=f(r)$

При работе в *контактном режиме* атомно-силовой микроскоп является аналогом профилометра. Остриё кантилевера находится в непосредственном контакте между образцом и поверхностью. Сканирование осуществляется, как правило, в режиме постоянной силы, когда система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера. При исследовании образцов перепадами высот порядка единиц ангстрем возможно применять режим сканирования при постоянном среднем расстоянии между зондом и поверхностью образца. В этом случае кантилевер движется на некоторой средней высоте над образцом. Изгиб консоли  $\Delta Z$ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности записывается для каждой точки. Изображение в таком режиме представляет собой пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

Достоинствами контактного метода являются наибольшая, по сравнению с другими методами, помехоустойчивость и наибольшая достигаемая скорость сканирования. Это единственный метод АСМ,

позволяющим достичь атомарного разрешения с обеспечением наилучшего качества сканирования поверхностей с резкими перепадами рельефа.

К недостаткам метода относится наличие артефактов, связанных с наличием латеральных сил, воздействующих на зонд со стороны поверхности.

При сканировании в открытой атмосфере (на воздухе) на зонд действуют капиллярные силы, внося погрешность в определение высоты поверхности.

Данный метод практически непригоден для изучения объектов с малой механической жёсткостью (органические материалы, биологические объекты)

При работе в *бесконтактном режиме* пьезовибратором возбуждаются колебания зонда на некоторой частоте (чаще всего, резонансной). Сила, действующая со стороны поверхности, приводит сдвигу амплитудно-частотной и фазово-частотной характеристик зонда, и амплитуда и фаза изменяют значения. Система обратной связи, как правило, поддерживает постоянной амплитуду колебаний зонда, а изменение частоты и фазы в каждой точке записывается. Однако возможно установление обратной связи путём поддержания постоянной величины частоты или фазы колебаний.

Достоинством бесконтактного метода является отсутствие воздействия зонда на исследуемую поверхность.

К недостаткам метода относится большая чувствительность ко всем внешним шумам, наименьшее латеральное разрешение и скорость сканирования. Функционирует лишь в условиях вакуума, когда отсутствует адсорбированный на поверхности слой воды. Попадание на кантилевер во время сканирования частички с поверхности образца меняет его частотные свойства и настройки сканирования "уходят".

В связи с множеством сложностей и недостатков метода, его приложения в АСМ крайне ограничены.

При работе в *полуконтактном* режиме также возбуждаются колебания кантилевера. В нижнем полупериоде колебаний кантилевер касается поверхности образца. Такой метод является промежуточным между полным контактом и полным бесконтактом.

Этот метод является наиболее универсальным и позволяет на большинстве исследуемых образцов получать разрешение 1-5 нм.

Латеральные силы, действующие на зонд со стороны поверхности, устранены, что упрощает интерпретацию получаемых изображений

Недостатком метода является меньшая максимальная скорость сканирования, чем в контактном режиме.

Несмотря на то, что при описании работы атомно-силового микроскопа, очень часто упоминаются лишь силы Ван-дер-Ваальса, в реальности со стороны поверхности также действуют упругие силы и силы адгезии. Их вклад особенно очевиден при работе в полуконтактном режиме, когда вследствие "прилипания" кантилевера к поверхности возникает гистерезис которые могут существенно усложнять процесс получения изображения и интерпретацию результатов.

Кроме того, со стороны поверхности возможно действие магнитных и электростатических сил. Используя определённые методики и специальные зонды можно узнать их распределение по поверхности.

Все описанные сканирующие микроскопы предоставляют информацию о топографии и дефектах структуры поверхности с разрешением, близким к атомному.

Главный принцип нанотехнологий - манипулирование отдельными атомами, провозглашенный Р. Фейнманом и представленный Э. Дрекслером в виде проектов целого ряда механизмов, собираемых по технологии «снизу-вверх». Некоторые из механизмов, идея построения которых была предложена

Э.Дрекслером более 20 лет назад, показаны на рис. 3.13. Современные достижения нанотехнологии с использованием СЗМ подтвердили реальность создание подобных механизмов, как и возможность реализации многих других идей в области нанотехнологии, казавшихся еще совсем недавно фантастическими.

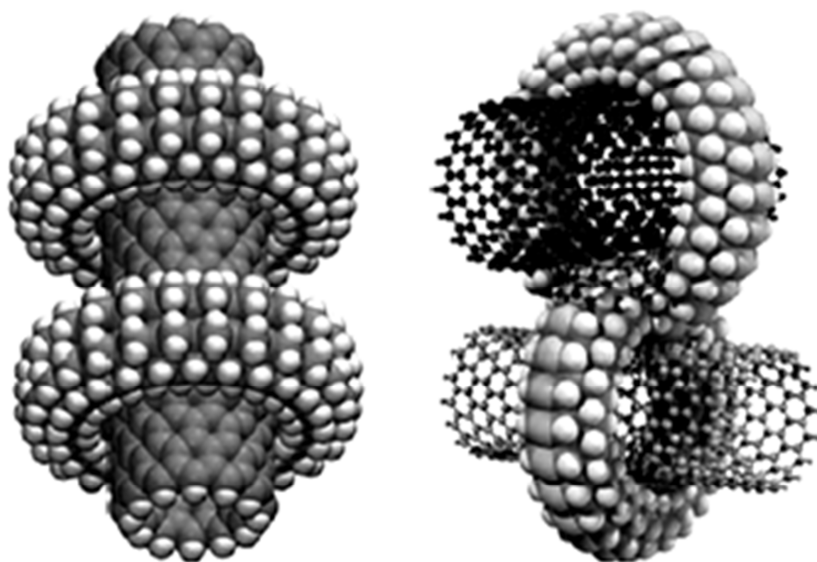


Рис. 3.13. Модели механизмов, собранных по технологии «снизу-вверх»

Методика создания наноструктур зондовыми методами иллюстрируется рис. 3.14

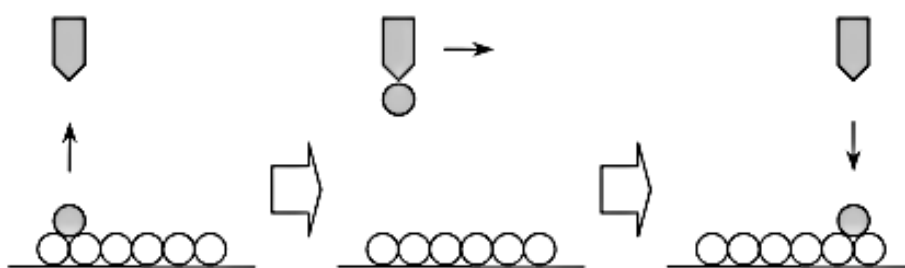


Рис. 3.14. Схема перемещения атома с помощью зонда

Прикладывая к зонду сканирующего туннельного микроскопа определенный потенциал, можно захватить атом, первоначально находившийся на поверхности, а после переноса поместить его на другой участок путем снятия приложенного потенциала. Именно таким способом сотрудники компании ИВМ в 1990 г. выложили ее название на поверхности монокристалла N1 из 35 атомов Хе (рис. 3.14). Этот эксперимент, повторенный позднее другими исследователями, является эффектной демонстрацией возможностей метода.

Однако совершенно очевидно, что его производительность крайне низка. Пока можно говорить лишь о его использовании для создания отдельных

сравнительно простых наноструктур и наноразмерных изделий. Тем не менее обсуждаются возможности создания управляемых компьютерами многозондовых сборочных механизмов (ассемблеров), которые смогут выполнять значительно более сложные технологические операции при достаточно высокой производительности.

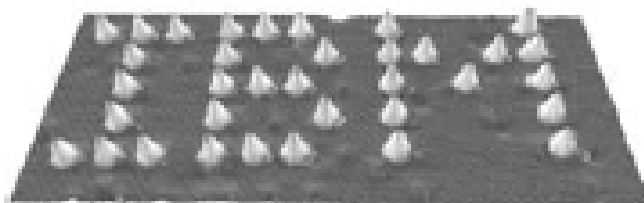


Рис. 3.14. Изображение названия компании IBM, выложенного из атомов Хе на поверхности монокристалла Ni

В заключение необходимо отметить, что зондовые методы начинают активно использоваться в традиционных технологиях — например, в литографии при производстве электронных чипов с высокой степенью интеграции. Применение этих методов является одним из путей создания элементной базы нанoeлектроники, необходимой для разработки перспективных энергетических проектов.



## **Глава 4. ПРИМЕНЕНИЕ, СТАДИИ РАЗВИТИЯ И ВНЕДРЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СФЕРЕ ЭНЕРГЕТИКИ. КОММЕРЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ**

Энергетика является наиболее важной отраслью промышленности, развитие которой практически сразу отражается на качестве жизни людей. В настоящее время разработан широкий спектр наноматериалов, предназначенных 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. 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 наночастицы помогут снизить количество вредных выбросов в атмосферу.

Вторая задача, которую решают нанотехнологические проекты - создание новых энергетических отраслей на основе альтернативных источников. Речь идет о возобновляемых и практически неисчерпаемых природных ресурсах, таких как солнечный свет и водород. Кроме того, по общему мнению, отказ от нефти и газа как от основных источников энергии приведет к существенному улучшению экологической ситуации на планете. 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.

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, и сверхпроводящие индукционные накопители энергии, а также более экономные источники освещения на светодиодах.

Отечественные фундаментальные исследования в области нанотехнологии соответствуют мировому уровню, но примеров практического внедрения и массовых коммерческих продуктов очень мало, несмотря на то, что работы по многим из них начались десятилетия назад. Известны только единичные примеры успешного внедрения. Большинство разработок демонстрируют хороший коммерческий потенциал и, будучи защищенными международными патентами и внедренными в массовое производство, способны стать основой для конкурентоспособной наукоемкой промышленности.

#### **4.1. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ЭНЕРГЕТИКЕ**

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 нанотехнологии включают в себя:

- использование возобновляемых источников (солнечные батареи, термоэлектрические приборы, топливные элементы);
- хранение энергии (перезаряжаемые батареи и суперконденсаторы, водородные баки);
- уменьшение потребления материалов (например, создание более легких и/или прочных конструкционных материалов или увеличение их активности);

- использование альтернативных (более распространенных) материалов (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. Среди различных подходов, используемых для решения этих проблем, стоит упомянуть новые материалы, используемые в аккумуляторах, топливных элементах и солнечных батареях, в качестве катализаторов, а также прочные легкие конструкционные элементы .

Фотовольтаики с нанопокровтиями, а также аэрогели уже вышли на стадию коммерциализации, однако в ближайшие несколько лет вряд ли внесут существенный вклад в рынок материалов из-за ряда технических проблем и нерешенной задачи высокой себестоимости. Увеличение стоимости энергии, выработка традиционных источников энергии и законодательство требуют, чтобы и циклы жизни продуктов, и процессы их производства не оказывали заметного влияния на окружающую среду. Таким образом, можно говорить о наличии фундаментальной задачи использования более экологичных наноструктурированных и «умных» материалов. В табл.4.2. показаны стадии развития и внедрения продуктов нанотехнологий в сфере энергетики.

**Таблица 4.1. Применение нанотехнологий в сфере энергетики**

Область рынка	Сегмент рынка области	Нанопродукты	Компания
Преобразование энергии	Солнечная термальнная энергия	Нанопористые аэрогели в качестве покрытия коллекторов солнечной энергии	Aspen Aerogels Cabot
	солнечные батареи	-Солнечные батареи на основе органических красителей -Фотовольтаические элементы на основе квантовых точек, соединенных между собой углеродными нанотрубками- -Гибкие солнечные батареи на основе нанокпозиционных материалов, состоящих из неорганических наностержней, внедренных в пленку органического полупроводника	Nanosys
	топливные элементы	Катализаторы, состоящие из металлических частиц размером 1-5 нм в углеродной матрице	Pacific Fuel Cell Corp NEC Altair Nextechmaterials
	Термоэлектричество	Термоэлектрические материалы, организованные в суперрешетки, конвертирующие тепло	VOXTEL
Накопление энергии	Перезаряжаемые батареи	Нанокристаллические материалы и нанотрубки, существенно увеличивающие плотность энергии, время жизни и скорость зарядки-перезарядки. Нанотрубки заменяют также обычные графитовые и литий – графитовые электроды	Altair Nanogram
	Хранение водорода	Повторяемая адсорбция – десорбция водорода наноструктурированными материалами на основе графита	Sony General Motors Carbon Nanotechnologies inc.
	Суперконденсаторы	Пористые углеродные электроды в качестве «пластин» конденсатора. Сверхмалые нанопоры обеспечивают высокую удельную поверхность порядка 1000 м <sup>2</sup> /г.	Cap-XX Skeleton Nanolab

**Табл. 4.1. Продолжение**

Энергосбережение	Термоизоляция	-Нанопористые аэрогели -Электрохромные покрытия, состоящие из тонкого слоя оксида индия и олова (indium-Tin-Oxide, ИТО) в качестве электродов, используемые для уменьшения потерь	Chromogenics
	Более эффективное освещение	Нанофосфор, испускающий яркий «дневной» свет после облучения ультрафиолетовым излучением	Kopin Nanoscale imaging Corp
	Двигатели внутреннего сгорания	Увеличение КПД двигателя с помощью нанопористых катализаторов или наночастиц, улучшающих конверсию	Hydrocarbon Technologies inc.

**Таблица 4.2. Стадии развития и внедрения нанотехнологий в сфере энергетики**

Доступные на рынке	Ожидают коммерциализации	В стадии развития	Существуют в виде концепции
Солнечные батареи с нанокристаллическим покрытием Нанопористые аэрогели Наночастицы-присадки для повышения КПД топлива	Нанокатализаторы для топливных элементов	Термоэлектрические материалы для преобразования тепла Топливные элементы и аккумуляторы на основе углеродных нанотрубок Водородные баки на основе углеродных нанотрубок	Наноматериалы в преобразовании энергии ветра

## 4.2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ АПК

К элементам нанoeлектроники относятся *диоды, транзисторы и логические устройства*, построенные на основе наноструктур, в первую очередь - на основе УНТ.

Тип проводимости УНТ определяется ориентацией их продольной оси относительно шестиугольных ячеек, образующих поверхность трубок. В зависимости от этого признака нанотрубок, который характеризуется углом хиральности (см. разд. 3), УНТ по типу проводимости могут относиться к металлам или полупроводникам.

В первом случае проводимость УНТ может быть приблизительно на 3 порядка выше, чем у меди, а во втором проводимость сильно зависит от воздействующего на трубку поперечного электрического поля. Эти свойства УНТ делают их очень удобными для создания на их основе диодов и транзисторов, при изготовлении которых учитывается также, что величина проводимости УНТ зависит от их диаметра.

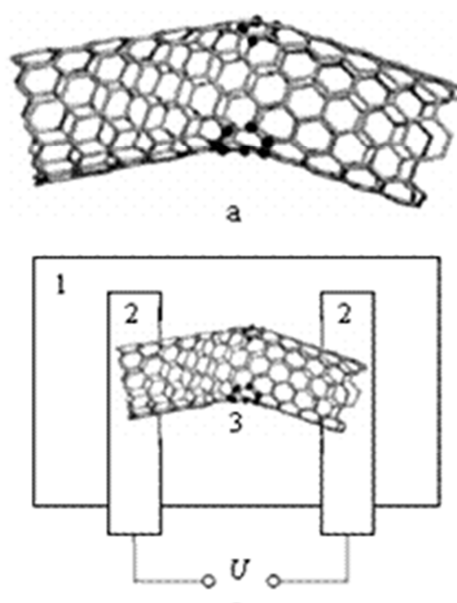


Рис. 4.1. Изогнутая УНТ (а) и схема диода на ее основе (б)

Простейший диод на основе УНТ можно представить в виде двух соединенных нанотрубок с различным типом проводимости. Одна из возможностей построения диода на УНТ заключается в использовании изогнутой трубки, состоящей из двух частей с различными углами хиральности (рис. 4.1, а). К концам трубки прикладывается электрическое напряжение через металлические контакты (рис. 4.1,б). В зоне изгиба трубок структура нарушена за счет появления пятиугольных и семиугольных ячеек. Такое сочетание трубок с металлической и полупроводниковой проводимостью образует типичный для диодных структур гетеропереход «металл—полупроводник».

При создании простейшего транзистора на УНТ (рис. 4.2) трубка (1) помещается между двумя металлическими контактами (2), изолированными с помощью оксидного слоя SiQs (3) от проводящей подложки Si (4), которая выполняет роль затвора как в обычном полевом транзисторе. Меняя напряжение на затворе  $U_3$  и, соответственно, воздействующее на УНТ поперечное электрическое поле, можно варьировать в широких пределах ток, протекающий через трубку.

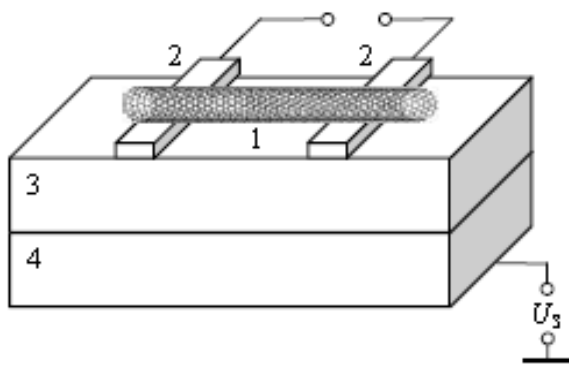


Рис. 4.2. Схема полевого транзистора на УНТ

Такие транзисторы могут использоваться как в аналоговых, так и в цифровых схемах.

Развитие технологии изготовления УНТ позволило получить разветвленные Y-образные и T-образные трубки (рис. 4.3). Такие структуры представляют собой фактически готовые полевые транзисторы. Если

использовать «ствол» структуры в качестве затвора, а «ветви» - в качестве истока и стока, то удастся получить характерные для полевого транзистора вольт-амперные характеристики.

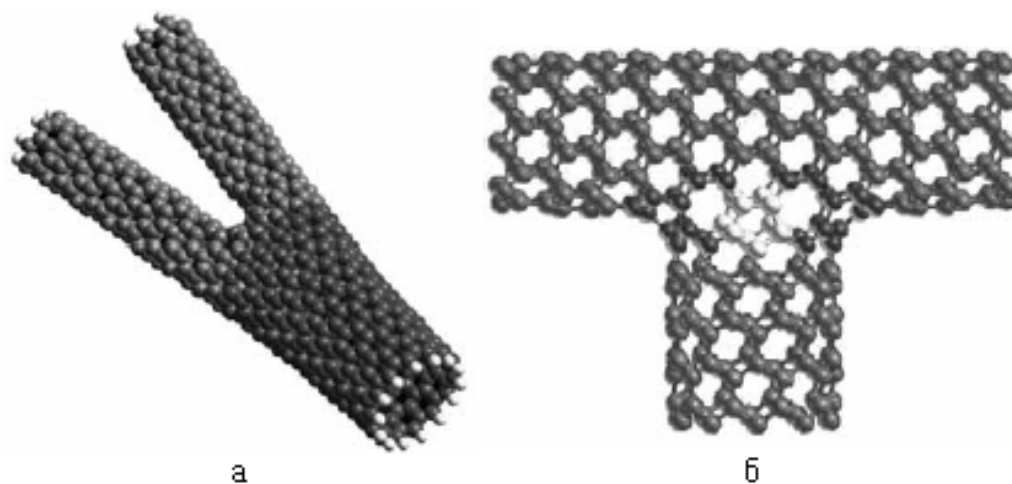


Рис. 4. 3.Разветвленные УНТ: V -образная (а) и Т-образная (б)

Описанные устройства могут строиться на основе одиночных УНТ и с использованием пучков трубок, а также с использованием графеновых лент вместо нанотрубок.

Для построения миниатюрных высокопроизводительных компьютеров, применение которых позволит значительно расширить функциональные возможности потребительских энергосистем АПК и будет способствовать реализации многих перспективных проектов для энергетики, необходимы переключающие устройства с высокой степенью упаковки на чипе. Применение нанотрубок является одним из путей решения этой задачи.

На рис. 4.4 а схематически показана ячейка переключающего устройства (рис. 4.4.б) из пересекающихся УНТ, между слоями которых имеется некоторый зазор. Путем варьирования токов, пропускаемых через трубки, можно осуществлять их замыкание и размыкание в точках пересечения, выполняя тем самым требуемые логические операции. Предполагается, что на 1 см удастся разместить  $10^{12}$  переключателей, что на 3—4 порядка превышает



достигнутую в настоящее время плотность упаковки. Кроме того, скорость переключения должна возрасти в 100 раз по сравнению с существующими устройствами. Расширить функциональные возможности подобных узлов на УНТ можно за счет использования чередующихся слоев металлических и полупроводниковых трубок.

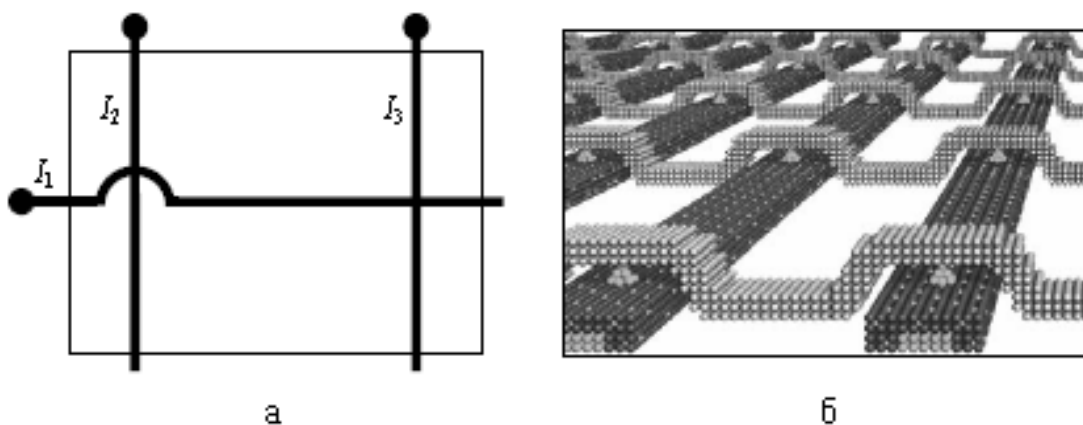


Рис. 4.4. Схема (а) и предполагаемая структура (б) переключющего устройства на основе УНТ

Нанотрубки, благодаря их высокой электро- и теплопроводности, можно использовать в качестве соединительных проводников в чипах с плотной упаковкой. Значительная удельная поверхность УНТ позволяет рассматривать их как материал для создания сверхминиатюрных конденсаторов большой емкости (суперконденсаторов), которые можно применять не только при создании электронных устройств, но и в качестве накопительных элементов в системах электропитания.

Перспективными направлениями являются спинтроника и фотоника. Спинтроника, в отличие от традиционной электроники, строящейся на регистрации зарядов, оперирует спином электрона и связанным с ним собственным магнитным моментом электрона, которые могут иметь лишь две ориентации. На основе этого квантового эффекта возможно построение различных логических ячеек, элементов памяти и переключателей, аналогичных в известном смысле переключателям на ферромагнитных элементах, обладающих значительно большим быстродействием и низким

энергопотреблением. Уже сейчас разрабатываются запоминающие устройства и устройства записи и считывания информации, действие которых основано на регистрации спиновых состояний электронов. В перспективе рассматриваются возможности создания функциональных элементов спинтроники и с использованием других заряженных частиц.

Фотоника использует в качестве носителей информации кванты света, что принципиально обеспечивает целый ряд преимуществ по сравнению с традиционной зарядовой электроникой в отношении быстродействия, помехоустойчивости, энергопотребления и тепловыделения. Конечно же, давно создано и широко используется множество оптических устройств: источников и приемников света, модуляторов, фильтров, световодов и т.д. Достаточно вспомнить повсеместно применяемые оптоволоконные линии связи. Однако говорить о фотонике как об альтернативе микроэлектронике можно лишь создав сопоставимые по размерам оптические элементы и чипы.

Нанотехнологии позволяют решить эту задачу. Оптические наноустройства изготавливаются как на основе широко применяемых полупроводниковых материалов (Si, GaAs), так и на основе новых наноматериалов. Важно, что при создании элементной базы фотоники можно использовать хорошо отработанные технологии полупроводниковой микроэлектроники. Это дает возможность достаточно просто создавать электронно-фотонные чипы, обеспечивающие совместимость принципов и технических приемов построения сложных функциональных систем на двух различных элементных базах.

*Наносенсоры.* Нанотехнологии и созданные с их помощью наноматериалы открывают совершенно новые возможности для разработки разнообразных сенсоров - датчиков для регистрации и определения параметров широкого круга физических объектов. Примечательно, что в большинстве своем наносенсоры отличаются от существующих датчиков не только своими малыми размерами, но и значительно лучшими характеристиками. Например,

они позволяют обнаруживать в газовой смеси отдельные молекулы определенного вида и измерять их массу.

Для создания наносенсоров широко используются нанотрубки и наностержни в сочетании с органическими и неорганическими молекулами.

Простейший датчик представляет собой "УНТ с закрепленной на ее конце молекулой (рис. 4.5).

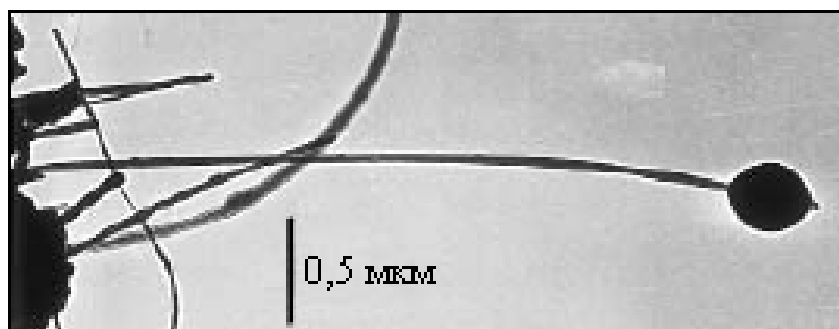


Рис. 4.5. Простейшие нановесы

Проводящую нанотрубку можно заставить совершать колебания в высокочастотном электромагнитном поле и при этом измерить ее собственную резонансную частоту, которая зависит от размеров трубки и, соответственно, от ее массы. Если произвести такое измерение до закрепления молекулы на конце трубки и после, то по разности резонансных частот можно определить массу молекулы. Такой датчик, который можно назвать нановесами, позволяет измерить массу достаточно крупных биологических молекул.

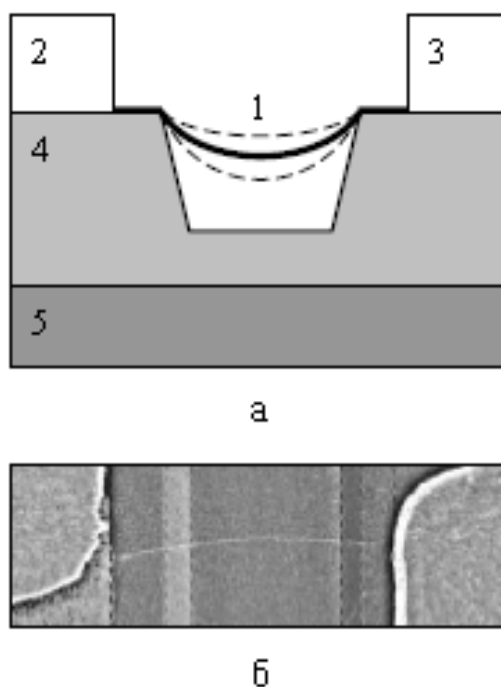


Рис. 4.6. Схема (а) и изображение (б) резонансных нановесов

Повысить чувствительность нановесов на УНТ можно, используя конструкцию, показанную на рис. 4.6. В этом датчике УНТ (1) закреплена между двумя электродами из золота (2, 3), помещенными на изолятор (4) с канавкой шириной —500 нмв его центральной части. Под изолирующим слоем находится еще один металлический электрод (5), т.е. такая структура представляет собой фактически полевой транзистор на УНТ. Используется эффект механических колебаний трубки, возбуждаемых путем подачи на электроды необходимых напряжений. В системе обеспечивается более точное измерение резонансных частот и, следовательно, массы молекул, помещаемых на боковую поверхность УНТ.

Еще одна разновидность резонансного датчика на УНТ показана на рис. 4.7. В данном случае о характере колебаний трубки, один конец которой " жестко закреплен, а другой расположен на некотором расстоянии от металлического электрода, судят по величине тока автоэлектронной эмиссии, протекающего между колеблющимся концом трубки и электродом.

Регистрируя изменения этого тока, можно с высокой точностью измерять массу атомов вещества, оседающего на поверхности УНТ.

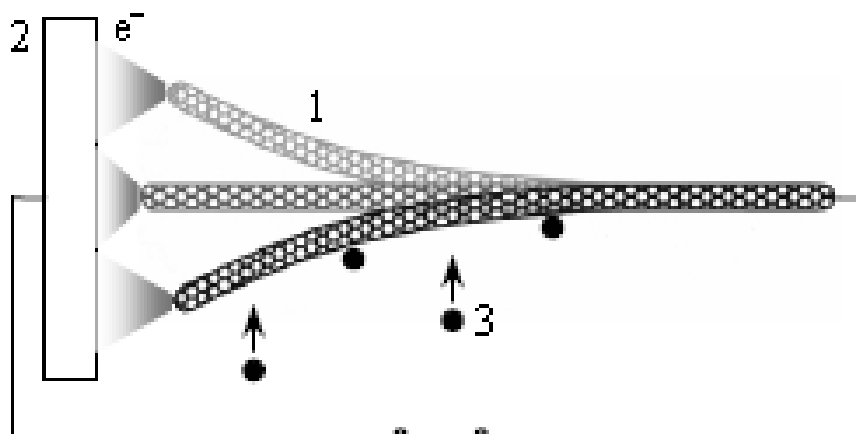


Рис. 4.7. Резонансный датчик на УНТ: 1 - нанотрубка; 2 – металлический электрод; 3 - атомы веществ

Расширить функциональные возможности резонансных датчиков можно за счет эффекта молекулярного распознавания. Так, нанотрубка с закрепленной на ее конце молекулой (рис. 4.5), способна за счет этого эффекта селективно захватывать и взвешивать другие молекулы. Многоэлементные конструкции из подобных датчиков с различными исходными молекулами на чувствительных элементах будут являться газоанализаторами, способными определять с высокой селективностью заданный набор компонентов газовой смеси

Существуют газоанализаторы, действие которых основано на изменении проводимости чувствительных элементов при оседании на них регистрируемых молекул.

Перспективны анализаторы, в которых в качестве чувствительных элементов используют нанопроволоки с нанесенными на их поверхность проводящими полимерами или выполняющими роль катализаторов атомами металлов. Исследуются также возможности создания гибридных газовых сенсоров на основе протеинов, из которых строятся рецепторы запахов в живой природе.

Функционирование газоанализаторов может организовываться по принципу нейронных сетей с «обучением» анализаторов на эталонных образцах. Предполагается, что подобные устройства, которые иногда называют «электронными носами», будут способны различать до нескольких тысяч газовых составляющих. Такие устройства окажутся чрезвычайно полезными для контроля состава атмосферы в энергетических объектах.

Рассмотренные селективные сенсоры можно использовать для решения самых разнообразных задач в энергетических объектах АПК.

Нанотехнологии позволяют создавать также высокочувствительные датчики механических воздействий, ускорений, электромагнитных полей.

Особенностью описанных датчиков является наличие подвижных частей, что позволяет с их помощью получать электрический сигнал в ответ на механическое воздействие, и наоборот — механическую реакцию на электрическое воздействие. По этому признаку указанные датчики можно отнести к наноэлектромеханическим системам.

*Наноэлектромеханические системы.* Достаточно давно конструируются и применяются микроэлектромеханические системы (МЭМС), при создании которых используются технологии многослойного напыления. Размеры элементов МЭМС таковы, что они могут встраиваться в микроэлектронные чипы. При этом МЭМС устройства могут выполнять функции как датчиков, так и исполнительных механизмов. В качестве элемента МЭМС можно рассматривать кантилевер, используемый в атомно-силовом микроскопе. Разработка наноэлектромеханических систем (НЭМС) является естественным продолжением процесса миниатюризации МЭМС устройств на основе нанотехнологий. Однако такой переход характеризуется не только уменьшением размеров. При переходе в нанодиапазону растет отношение числа атомов на поверхности элементов к числу атомов в их объеме. В результате существенно возрастает роль сил трения, молекулярного притяжения и электростатического взаимодействия. Эти особенности используются при

создании НЭМС устройств, некоторые из которых весьма схожи с наномашинами Э. Дрекслера.

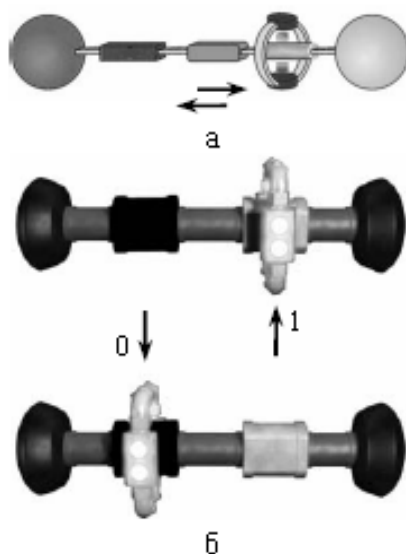


Рис 4.8. Модель молекулы ротаксана (а) и ячейки памяти на ее основе(б)

Идеи многих элементов НЭМС заимствованы у живой природы. Действительно, биологические клетки способны совершать как поступательное, так и вращательное движение за счет преобразования ими химической энергии.



Рис 4.9. Модель актюатора на основе ротаксана

При создании элементов НЭМС часто используются органические молекулы. Синтезированы вещества, называемые роушксанами, с молекулами, структуру которых можно представить в виде «оси» с утолщениями на концах, продетой сквозь кольцо (рис. 4.8а). Образования на концах оси, которые называют центрами распознавания, взаимодействуют с окружающей средой. На них, в частности, могут происходить процессы окисления и восстановления.

Чередование этих процессов приводит к перемещению кольца из одного крайнего положения в другое, как это показано на рис 4.8б. Такое перемещение можно вызывать также, прикладывая к концам оси знакопеременный электрический потенциал или воздействуя на молекулу светом.

Важно, что при смещении кольца изменяются электрические и оптические параметры молекулы. Поэтому описанная структура пригодна для создания на ее основе ячеек памяти и логических элементов, для которых состояния «0» и «1» соответствуют нахождению кольца в крайних положениях на оси (рис. 4.8б).

Если перемещающееся кольцо жестко связать с каким-то конструкционным элементом, получится механический привод (актюатор), один из вариантов которого показан на рис. 4.9. В этом устройстве используется более сложная молекула ротаксана, имеющая две кольцевые структуры.

На рис. 4.10 показана модель наномотора, представляющего собой две УНТ с закрепленными на их поверхности в виде зубьев молекулами бензола.

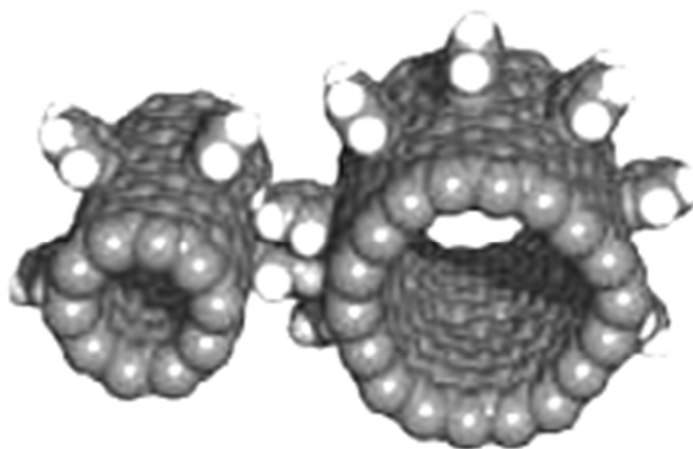


Рис. 4.10. Наномотор

Вращение трубок происходит за счет электростатического взаимодействия между молекулами.

Весьма интересным механизмом является газовая нанотурбина, построенная на основе многослойной УНТ (рис. 4.11). Газовый поток вращает внешнюю нанотрубку, а внутренние остаются неподвижными, поскольку сила



трения между нанотрубками весьма мала. Такую структуру можно использовать также в качестве насоса, питаемого от источника электроэнергии.

Разработаны наноустройства для управления потоками жидкости в каналах.

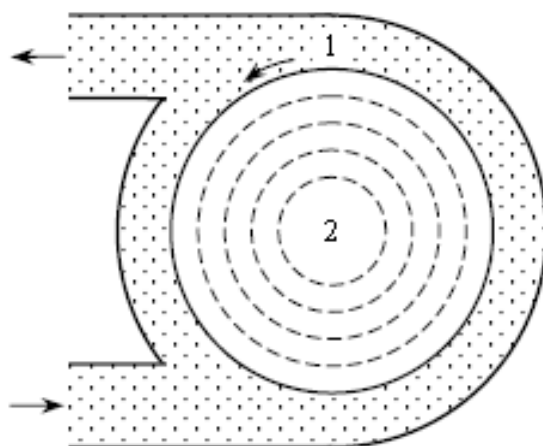


Рис 4.11. Схема нанотурбины: 1 - вращающаяся нанотрубка, 2 - неподвижные нанотрубки

На рис. 4.12 показана схема нановентилля, построенного на основе кремниевой однослойной нанотрубки, которая исполняет роль канала. Канал перекрывается и открывается под действием изготовленной из кремния консоли с нанесенным на ее поверхность органическим слоем, зарядовое состояние которого меняется в зависимости от химического состава жидкости в управляющем резервуаре. При изменении заряда консоли она изгибается, сдавливая канал, либо возвращается в исходное положение. Разновидностью такого вентилля является конструкция с перегибаемой нанотрубкой.

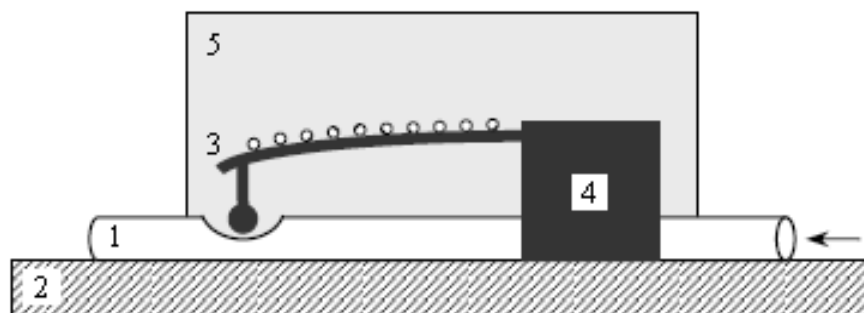


Рис. 4.12. Устройство нановентилля: 1 - нанотрубка, 2 - основание; 3 - консоль, 4 - держатель, 5 – резервуар

Сочетание на одном чипе электронных и электромеханических наноустройств, включая устройства для управления потоками жидкости и газа, позволяет создавать весьма сложные функциональные системы, получившие название «лаборатория на чипе» (lab-on-chip). Отличительной особенностью подобных чипов является развитая трехмерная архитектура (рис. 4.13).

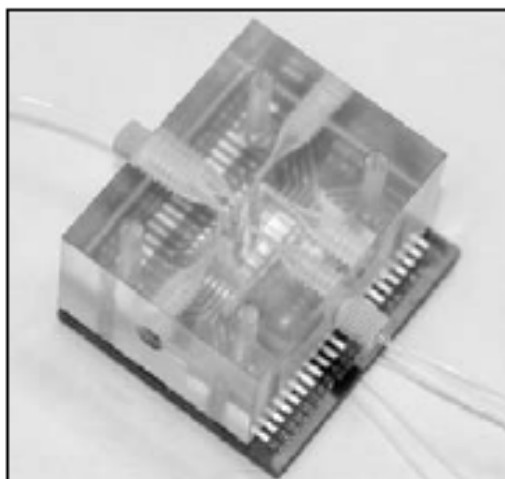


Рис. 4.13. Лаборатория на чипе

### 4.3. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Топливными элементами называют электрохимические источники тока, для работы которых, в отличие от аккумуляторов и гальванических элементов, требуется непрерывный подвод к электродам топлива и окислителя. Электрическая энергия вырабатывается в таких элементах за счет окислительно-восстановительных реакций на внешней поверхности пористых электродов, погруженных в электролит.

При обычном горении в кислороде протекает окисление органического топлива, и химическая энергия топлива неэффективно переходит в тепловую энергию. Но оказалось возможным реакцию окисления, например водорода с кислородом, провести в среде электролита и при наличии электродов получить электрический ток. Например, подавая водород к электроду, находящемуся в щелочной среде, получим электроны:  $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ .

Электроны, проходя по внешней цепи, поступают на противоположный электрод, к которому поступает кислород и где проходит реакция:

$4e^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ . Результирующая реакция  $2H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$  - такая же, что и при обычном горении, но в топливном элементе, или иначе - в электрохимическом генераторе, получается электрический ток с большой эффективностью и частично тепло.

Самым простым по своему устройству является топливный элемент с протонообменной мембраной (рис. 4.14). Работает он следующим образом: попадающий в элемент водород разлагается под действием катализатора на электроны и положительно заряженные ионы водорода  $H^+$ . Затем в действие вступает специальная мембрана, исполняющая здесь роль электролита в обычной батарейке. В силу своего химического состава она пропускает через себя протоны, но задерживает электроны. Таким образом, скопившиеся на аноде электроны создают избыточный отрицательный заряд, а ионы водорода создают положительный заряд на катоде (напряжение на элементе получается порядка 1В). Для создания большой мощности, топливный элемент собирают из множества ячеек. Если включить элемент в нагрузку, то электроны потекут через нее к катоду, создавая ток и завершая процесс окисления водорода кислородом. В качестве катализатора в таких топливных элементах как правило применяются наночастицы платины, нанесенные на углеродное волокно. Благодаря своей структуре такой катализатор хорошо пропускает газ и электричество. Мембрана как правило производится из серосодержащего полимера нафтона. Толщина мембраны имеет наноразмеры. При реакции выделяется теплота. Рабочая температура поддерживается в области 40-80°C.



Рис. 4.14. Конструкция топливного элемента

Вместо жидкого электролита используются полимерные ионообменные мембраны, не препятствующие перемещению ионов между электродами. Наибольшее распространение получили топливные элементы, в которых в качестве топлива используют водород, а в качестве окислителя - кислород. Продуктом химических реакций в этом случае является вода, выводимая из топливного элемента. Она может использоваться для различных технических нужд.

Водородно-кислородные элементы компактны, имеют малую массу, а их коэффициент полезного действия достигает 60—70%. Кроме того, водородная энергетика является экологически чистой. Эти качества делают водородно-кислородные топливные элементы весьма привлекательными для применения в системах энергоснабжения.

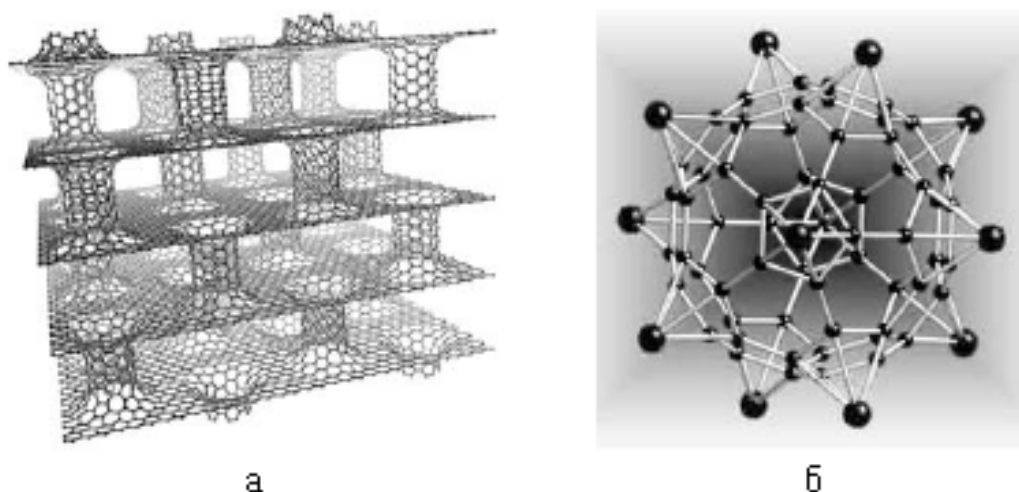


Рис. 4.15. Структура «графен с колоннами» (а) и молекула фуллерена с присоединенными к ней атомами Li (б)

Однако при этом возникает проблема хранения необходимых для их работы газов, особенно водорода. Одним из решений этой проблемы является создание хранилищ водорода на основе углеродных наноматериалов. На рис. 4.15а показана структура, состоящая из слоев графена с разделяющими их УНТ, которая получила название «графен с колоннами» (pillared graphene).

Благодаря большой удельной поверхности такая структура способна сорбировать значительное количество водорода. Путем введения в нее атомов Li можно, как показали теоретические исследования, дополнительно увеличить емкость по отношению к водороду, доведя ее до 6—6,5 масс.% при комнатной температуре, что считается очень хорошим показателем. Результаты компьютерного моделирования свидетельствуют также о возможности создания хранилищ водорода с использованием кластеров, представляющих собой молекулу фуллерена  $C_{50}$  с присоединенными к ней 12 атомами Li. Такой кластер изображен на рис. 4.15б, где атомы лития показаны крупными темными шариками, а атомы углерода - мелкими шариками. Расчеты показывают, что данный кластер способен удерживать 60 молекул  $H_2$ .

Топливные ячейки на полимерной электролитической мембране — это группа технологий, которые, как считается, наиболее перспективны в создании экологически чистых источников энергии. В технологии топливных ячеек за

последние годы был достигнут определенный прогресс. Между тем остается ряд серьезных проблем, среди которых:

- низкая, по сравнению с теоретически предсказанной, эффективность преобразования энергии;
- высокое содержание платины в электрокатализаторах;
- нестабильность платины в условиях долговременных рабочих циклов.

Решение этих эксплуатационных проблем может быть получено сочетанием:

- разработки катализаторов на основе новейших теоретических методов;
- атомарно точного изготовления катализаторов;
- дальнейшего улучшения *in situ* контроля с атомарной специфичностью и субангстремным разрешением.

Перспективно использование малых металлических наночастиц 2—5 нм в диаметре с монокристаллической структурой без ступенек и изломов. Такие частицы могут существенно отличаться от массивных материалов по каталитическим свойствам из-за поверхностных эффектов и квантового ограничения. Укладка атомов катализатора или каталитического модификатора на высокоупорядоченные грани наночастицы—подложки с атомарной точностью может значительно улучшить свойства наночастиц и эффективность топливной системы, а также имитировать каталитические свойства Pt в материале гораздо меньшей стоимости. Таким образом, можно специализировать структуру адсорбированного слоя или конкретной реакции, оптимизируя «эффект ансамбля» для конкретного реагента, а оптимизация spillover эффекта подбором правильного покрытия блокирует адсорбцию каталитических ядов.

#### 4.4. НАНОТЕХНОЛОГИИ В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Значительным шагом в развитии солнечных батарей явилось создание многослойных каскадных фотоэлектрических преобразователей. Такие преобразователи содержат 3-5*p-n* переходов, сформированных в слоях

полупроводниковых материалов разного состава. Материалы выбираются таким образом, что ближний к освещаемой поверхности слой поглощает коротковолновое солнечное излучение, а по мере удаления слоев от поверхности длина волны поглощаемого излучения увеличивается. В результате достигается более полное использование солнечного спектра и, соответственно, повышение эффективности фотоэлектрических преобразователей. Например, трехкаскадный преобразователь со структурой GaInP—GaAs—Ge (первым указан ближний к поверхности слой) позволил получить КПД около 35%, что приблизительно в 2 раза выше по сравнению с выпускаемыми промышленностью кремниевыми преобразователями.

Весьма перспективными фотоэлектрическими преобразователями являются преобразователи на квантовых точках, высокая эффективность которых достигается также за счет более полного поглощения энергии солнечного излучения. Но в данном случае это обеспечивается введением в базовую область преобразователя нескольких слоев квантовых точек разного размера. Рост их размеров по мере удаления от облучаемой поверхности влечет за собой увеличение длины волны поглощаемого излучения. На рис. 4.1б показано устройство такого преобразователя, в базовую область которого, заключенную между слоями *p* и *n*-типов (1, 2) введены квантовые точки разных размеров (3), а на внешних поверхностях созданы омические контакты (4), причем облучаемая сторона преобразователя имеет просветляющее покрытие (5).

Возможность плавного изменения размеров квантовых точек и использования для их создания различных материалов (CdTe, CdSe, CuInSj и др.) позволяет более точно подстраивать создаваемые на разных глубинах слои под длины волн поглощаемого солнечного излучения.

Представляют интерес попытки создания тонкопленочных гибких фотоэлектрических преобразователей на основе УНТ. В одной из предлагаемых конструкций используется полупроводниковая пленка из многослойных УНТ, помещаемая на поверхность аморфного слоя Si -типа,

который, в свою очередь, нанесен на гибкую металлическую подложку. В настоящее время исследуются возможности повышения их эффективности.

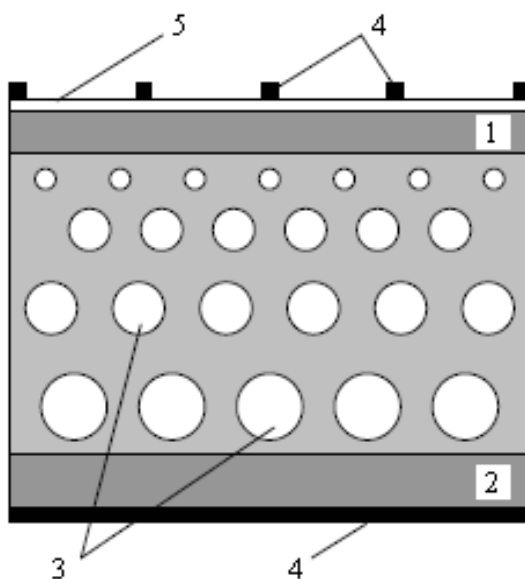


Рис 4.16. Устройство фотоэлектрического преобразователя на квантовых точках

Цилиндрические структуры из нанотрубок, формируемые на лицевой поверхности преобразователей, могут быть использованы для повышения их КПД за счет обеспечения более полного поглощения падающего света. УНТ с достаточно высокой электропроводностью могут применяться в качестве токосъемных элементов преобразователей. В упомянутой конструкции преобразователя пленка из УНТ выполняет и эту функцию.

Все описанные выше наноматериалы и устройства на их основе найдут в той или иной мере применение при разработке перспективных потребительских энергосистем АПК.

В обществе растет осознание того, что прямое преобразование солнечного света в электрическую энергию с помощью фотоэлементов станет важной составляющей глобальной энергетики будущего. Пока кремниевые фотоэлементы доминируют на рынке, стоимость энергии в единицах доллар за ватт остается на порядок выше уровня конкурентоспособности с энергетикой на ископаемом топливе. Тонкопленочные технологии обещают прогресс в



разработке дешевых фотоэлементов. Такие разработки, как органический фотоэлемент на основе наноструктур (ОФЭН), тонкопленочный кремний, CIGS (диселенид галлия-индия-меди  $\text{CuInGaSe}_2$ ), как полагают, станут ключевыми в создании фотоэлектрических систем будущего.

Эффективность преобразования современных ОФЭН близка к 5 % (для лабораторных устройств), что в три раза меньше, чем у лучших образцов фотоэлементов на тонких пленках CdTe или на аморфном кремнии. Хотя фотоэлементы на основе CdTe, Si и ячеек Грацеля лучше всего изучены и широко используются, технология их изготовления очень сложна: она включает многошаговое вакуумное напыление, селенизацию металлических прекурсоров, катодное напыление или распыление, электроосаждение и завершается герметизацией фотоэлемента полимерной пленкой и нанесением защитного стеклянного слоя. Размер модуля из фотоэлементов, изготовленного по этой методике, определяется габаритами вакуумной камеры. На сегодняшний день размеры тонкопленочных CdSe фотоэлементов не превышают  $30 \times 30 \text{ см}^2$ , а работают эти устройства с эффективностью преобразования 12.8 %. Недостатки альтернативной технологии тонкопленочных фотохимических ячеек Грацеля — это нестабильность жидкого электролита, испаряющегося со временем, ограниченность диапазона рабочих температур и главная проблема — деградация материала электрода коллектора заряда в агрессивной среде электролита.

Фотогальванические ячейки на тонкопленочном монокристаллическом кремнии также не лишены недостатков, среди которых:

- толщина кремния, которая должна быть больше 10 мкм для эффективного поглощения света, что снижает гибкость пленки;
- трудности выращивания монокристаллических пластин кремния большой площади;
- трудность проволочной резки;

- падение эффективности преобразования на 20—30 % от первоначальной за первый год и последующее неуклонное снижение в течение нескольких следующих лет.

Привлекательность ОФЭН — в их низкой стоимости, неограниченности источников исходных материалов, низкотемпературной обработке и возможности дешевого производства устройств большой площади на гибкой подложке. Обладая такой же теоретической эффективностью, что и традиционные полупроводниковые фотоэлементы, и низкой стоимостью производства, ОФЭН вполне могут стать решением задачи технологии фотоэлементов — рентабельной генерации электрической энергии в промышленных масштабах.

В общих чертах, оптимизация ОФЭН устройства сводится к подбору наноконпонентов с соответствующими зонными характеристиками и их организации в термодинамически устойчивую структуру путем формирования интерфейсов с подходящими разрывами зон. Решение этой общей задачи включает в себя следующие шаги:

1. Управляемый синтез бездефектных наноматериалов. Это потребует повышения уровня знаний о многофакторном процессе синтеза наноматериалов. Необходимо улучшить моделирование и управление процессами образования дефектов и окончания роста, что потребует усовершенствования методов и инструментов мониторинга роста. В этом заключен основной потенциал применения атомарно точных технологий, поскольку традиционные технологии синтеза и управляемой самосборки сталкиваются с ограничениями,
2. Новые методы атомарно точного производства и управляемой самосборки хорошо контролируемых наноструктурных компонентов в мезомасштабные устройства. Существенным продвижением станет объединение синтеза наноматериалов и сборки макроскопических структур в едином технологическом процессе.

3. Рентабельный синтез больших объемов материалов с однородными свойствами для макроскопических устройств, используемых в фундаментальных и прикладных исследованиях и производственных приложениях. Потребуется разработать новые методики синтеза наноматериалов в промышленном масштабе и найти революционные инженерные решения.
4. Стандартизация методов контроля качества для многочисленных исследовательских групп по всему миру с целью повышения качества исходных материалов и точного определения их состава. Необходимо разработать стандартные методы приготовления, чтобы обеспечить повсеместную воспроизводимость материалов,
5. Новые приборы для определения характеристик наноматериалов и контроля качества. Отсутствие стандартных методик оценки качества и многочисленность приборов, используемых для контроля качества конкретного материала, существенно замедляют процедуры контроля,
6. Новые методы многомасштабного параметрического и имитационного моделирования для исследования и прогнозирования свойств отдельных компонентов и их взаимодействия в процессе работы устройства. Кроме того, теория и моделирование необходимы при интерпретации экспериментальных данных, поскольку точность структурного контроля наноконструкций невысока из-за вариации их размеров и сложной структуры границ.

#### **4.5. ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ СВЕТИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ВЫСОКИМ КПД**

Современные технологии искусственного освещения чрезвычайно неэффективны. В 2001 г. 22 % электроэнергии (8 % всей выработанной энергии) в США было потрачено на искусственное освещение. Совокупная стоимость этой энергии составила около 50 млрд. долл. за год или приблизительно 200 долл. на каждого жителя США. К тому же на окружающую

среду легла дополнительная нагрузка в 130 млн. тонн выбросов двуокси углерода. Неэффективность традиционных технологий коренится в том, что в них свет генерируется как побочный продукт энергопотребляющих процессов, таких как разогрев эмиттера или ионизация плазмы.

Радикальное повышение эффективности искусственного освещения может быть достигнуто с использованием твердотельных осветительных (ТТО) элементов, напрямую преобразующих электрическую энергию в световую при помощи полупроводникового устройства.

Эффективность преобразования энергии в современных ТТО-элементах, пригодных для эксплуатации, гораздо ниже 100%, но она постепенно растет, и каких-либо фундаментальных физических ограничений, препятствующих достижению высокой эффективности генерации белого света, пока не обнаружено. Характеристики ТТО-элементов радикально улучшатся с внедрением управляемой компоновки строительных блоков для переноса заряда и излучения света с помощью технологий производства атомарной точности. Для светоизлучающих диодов (LED) используются кристаллические полупроводники, в которых велико влияние одиночных атомарных дефектов на эффективность переноса заряда и генерацию излучения. В отличие от них, органические светоизлучающие диоды (OLED) изготавливаются из очень тонких пленок молекулярных материалов, в основном в аморфной фазе.

Потенциал повышения точности сборки молекулярных строительных блоков в OLED до атомарной исследован очень мало. Например, общая эффективность OLED белого света в настоящее время ограничена из-за сравнительно низкой эффективности эмиссии синей компоненты. Методами молекулярной инженерии было показано, что возможно включение малых молекулярных строительных блоков в более крупные молекулы с отличными показателями электронного переноса при использовании насыщенных линкеров для увеличения размера молекулы без увеличения ее длины сопряжения,

В настоящее время не разработаны методики синтеза, позволяющие сопрягать в электролюминесцентных приборах молекулярные строительные

блоки и монодисперсные наночастицы благородных металлов с атомарной точностью. Если такие методики появятся, использование плазмонных эффектов, вероятно, многократно повысит КПД флуоресцентных OLED и традиционных LED. что повлечет улучшение характеристик твердотельных осветительных приборов. Отсутствие технологии сборки массивных структур с молекулярной точностью пока препятствует применению этих эффектов на практике. Если такая технология будет разработана, возможно появление как LED, так и OLED с эффективностью преобразования электрической энергии в световую, близкой к 100% от термодинамически достижимой.

#### **4.6. ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИКУ ТЕХНОЛОГИЙ (ТАТ) И ПРОИЗВОДСТВ (ПАТ) С АТОМАРНОЙ ТОЧНОСТЬЮ (АТ)**

*Пьезоэлектрическая энергетика.* Пьезоэлектрические материалы могут преобразовывать механическую энергию в электрическую. Это означает, что пьезокерамики и пьезополимеры перспективны для применения в датчиках движения, а кроме того, могут преобразовывать обычно неиспользуемые механические напряжения и вибрации в полезную электрическую энергию.

Если к керамическому пьезоэлектрическому элементу, например диску из PZT (титанат цирконат свинца), приложено механическое напряжение, электрическая энергия, производимая в элементе, равна полной приложенной механической энергии за вычетом энергии, потраченной на деформацию элемента. Производство электрической энергии пропорционально упругой податливости пьезоматериала (деформация на единицу приложенного напряжения) и квадрату коэффициента электромеханической связи пьезоэлектрического материала. Величина электрического потенциала в подобных процессах зависит от геометрии элемента. При необходимости потенциал можно понизить, а энергию запасать в параллельно подключенном конденсаторе.

Атомарная точность в производстве пьезоэлектрических материалов обеспечит беспрецедентные характеристики и новые возможности применения этих материалов в преобразовании механической энергии. Электрическая энергия, генерируемая при подводе механической энергии к пьезоэлектрическому элементу, пропорциональна его емкости. Для увеличения емкости объемного элемента можно использовать многослойную укладку пьезоматериалов, перемежаемых электродами, а не единственный элемент большей толщины. При таком подходе повышается отношение площади к объему: что приводит к увеличению генерируемого заряда и некоторому понижению электрического напряжения. Максимизация этого эффекта с помощью современных экспериментальных методов сталкивается с трудностью в производстве предельно тонких пьезоэлектрических слоев из подходящих твердых растворов типа перовскита, таких как PZT.

Целенаправленное управление расположением атомов при сборке такой пьезоэлектрической укладки обеспечит как минимизацию толщины отдельного слоя, возможно, до элементарной ячейки, так и оптимизацию концентрации химических элементов (Pb, Zr, TL O).

Предельно тонкие межслойные электроды и 1084 могут быть изготовлены без точечных проколов. Оптимизируются также коэффициент электромеханической связи и упругая податливость сборки. Кроме того, подобная технологии изготовления слоя, вероятно, применима для нанесения тонкопленочных пьезоэлектрических покрытий для преобразования механической энергии на различные поверхности, например на поверхности автомобильных деталей, в которых происходит диссипация механической энергии (вибраций), пока не задействованная для получения энергии.

*Накопители энергии.* Важными характеристиками накопителей энергии являются:

- накопленная энергия на единицу массы;
- накопленная энергия на единицу объема;

- скорость накопления и подачи энергии;
- скорость потерь энергии при хранении.

Внедрение ПАТ, как ожидается, не изменит значительно первые два показателя (килограмм пропана будет выделять то же количество энергии при окислении, что и раньше, хотя окисление в топливной ячейке более выгодно, чем в тепловой машине). ПАТ сильно повлияет на третий показатель, который связан с преобразованием энергии. Оно может затронуть и четвертый, если время хранения ограничено дефектом, который ПАТ может устранить (например, пути утечки в некоторых конденсаторах).

#### *Преобразование энергии.*

*Оптоэлектрическое и оптохимическое.* В результате теоретических и экспериментальных исследований выявлено, что наиболее перспективными компонентами для объемного преобразования оптической энергии в электрическую или химическую энергию являются прямозонные нанокристаллы, такие как  $II-VI$  соединения (обычно с глубиной поглощения  $\sim 1$  микрон):

- кремниевые нанокристаллы с глубиной поглощения  $\sim 100$  микрон);
- $TiO_2$  нанокристаллы примечательны оптически управляемым производством водорода;
- органические системы, включая аналоги натуральных фотоактивных пигментов, таких как хлорофилл и бактериородопсин, а также пары донор/акцептор, упомянутые в подразделе о сигнальной трансдукции.

*Электромеханическое.* Электромеханические процессы (например, в топливных ячейках) во многом зависят от атомарных и наномасштабных деталей, которые определяют скорость передвижения реагентов и (через катализ) скорости их реакций. Анализ прогнозов в этой области показывает, что оптимизация этих структур значительно повысит плотность мощности и эффективность топливных ячеек.

*Системы преобразования энергии.* ПАТ повлияет более всего на те системы преобразования энергии, производительность которых напрямую определяется процессами в нано или атомарном масштабе, происходящими в преобразующих элементах. Например, в некоторых конструкциях АТ электрических моторов продвинутых поколений плотность энергии, по теоретическим оценкам, полученным из обычных законов подобия для механических и электромагнитных явлений, достигнет  $> 10^{12}$  Вт/м<sup>3</sup>, что намного выше, чем у современных аналогов.

Промышленное преобразование энергии не является непосредственной целью ближнесрочных ПАТ. Стоимость изготовления современных АТ-устройств как по самосборочным, так и по зондовым технологиям слишком высока для их промышленного использования, хотя они и могут найти применение в специализированных нишевых приложениях. Однако после весьма вероятного снижения стоимости системы на основе АТ самосборочных структур с их эксплуатационными характеристиками станут привлекательнее, и изучению потенциала этих систем следует уделить внимание.

*Фотоэлементы.* В солнечной энергетике уже сейчас активно разрабатываются приложения на основе наномерных компонентов (фотоэлектрических и фотохимических). Эффективность современных кремниевых фотоэлементов достигает 24 % (при 0 °С). Среди недостатков этих устройств следует отметить жесткость и хрупкость, ухудшение характеристик в ходе эксплуатации и высокую стоимость изготовления. В ближнесрочной перспективе запланировано производство нанотехнологических изделий, например, органических фотоэлементов, более дешевых и с лучшими механическими характеристиками (такими, как гибкость).

*Топливные ячейки. Гальваника.* Технологии интеграции механизмов транспортировки твердого топлива и топливных ячеек в субмиллиметровом масштабе позволят создавать принципиально новые устройства при разработке систем. Например, появятся топливные ячейки с элементами из кристал-



лического графита, в которых подача топлива и реакции на электроде будут координированы с атомарной точностью. В настоящее время изучению молекулярных деталей основных физических процессов, протекающих в гальванических и топливных ячейках, посвящено большое число работ. Наноструктуры АТ весьма перспективны для приложений в этой области.

#### **4.7. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СВЕТОДИОДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА БАЗЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

По данным Global Industry Analysts Inc., объем мирового рынка общего освещения оценивается на уровне 40 млрд. долларов, а темпы его роста за последние 3 года составили 4-5%. По прогнозам, к 2016 г около 30 % рынка будет занято светодиодными осветительными устройствами (рис. 4.17). При этом светодиодный сектор рынка состоит из нескольких сегментов, На диаграммах на рис. 4.18 видна сравнительная динамика сегментации рынка светодиодов освещения по состоянию к 2012 г. Кроме показанного роста сегментов дисплеев и освещения перспективными являются также некоторые специальные ниши применения светодиодов, такие как проекционное телевидение и подсветка ЖК-дисплеев. Сегмент освещения на мировом рынке оценивают как наиболее перспективный в ближайшие 5 лет. В 2007 г. рынок светодиодных ламп, используемых в освещении, составлял 330 млн. долларов, что соответствовало росту в 60 % по отношению к 2006 г. К 2012 г. размер этого сегмента составил 1,4 млрд. долларов, т.е. 11 % рынка заняты светодиодными источниками освещения (рис. 4.19).

В России (поданным РБК) объем всего рынка светотехники в 2007 г, составлял около 1,7 млрд. долларов. Российский рынок освещения интенсивно развивается, его рост в среднем составляет 13 %, а в ближайшие 3-5 лет ожидается на уровне 15 %. При этом сегмент, связанный с применением светодиодов, пока невелик (рис. 4.20), но в дальнейшем запланировано увеличение. На рынке общего освещения выделяются как наиболее крупные

рынок офисных (400 млн. долларов) и подъездных светильников (321 млн. долларов на 2009—2012 гг.). Также велик рынок, связанный с освещением в транспортных средствах — в автомобильной промышленности, на железных дорогах.

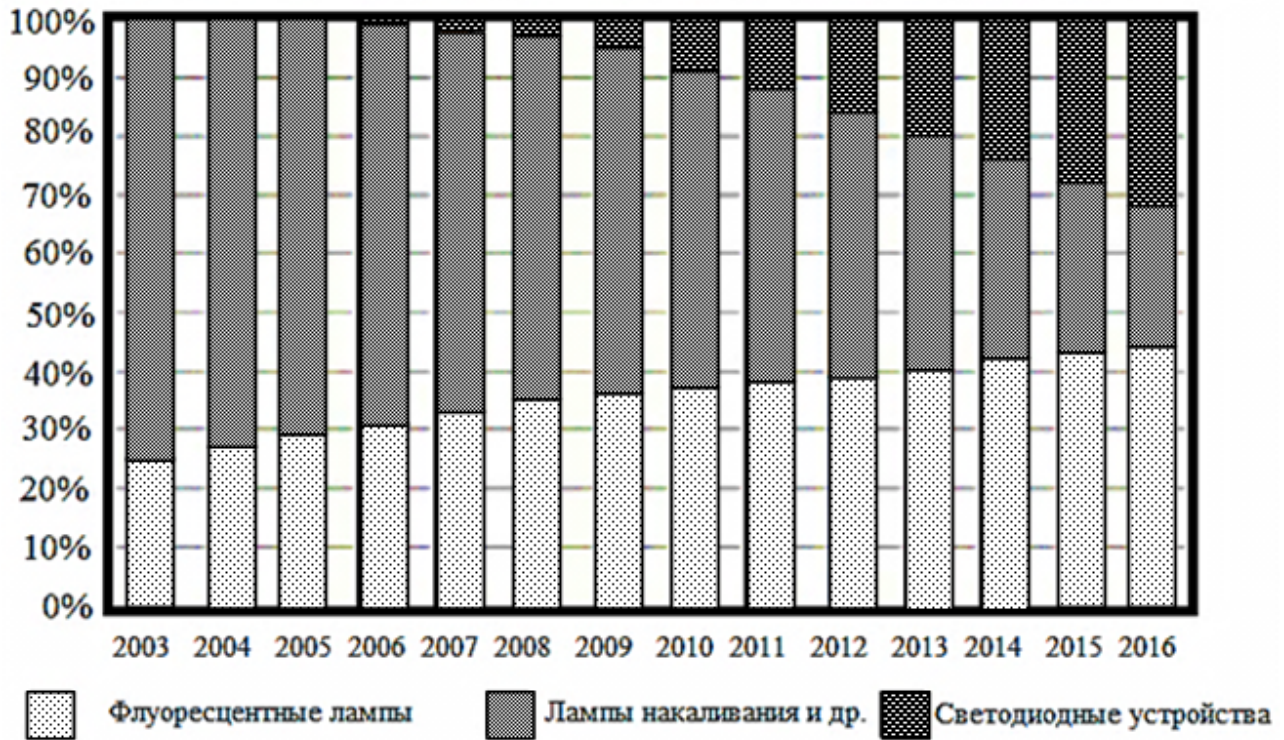


Рис. 4.17. Прогноз состояния мирового рынка общего освещения (по данным Global Industry Analysts Inc.)

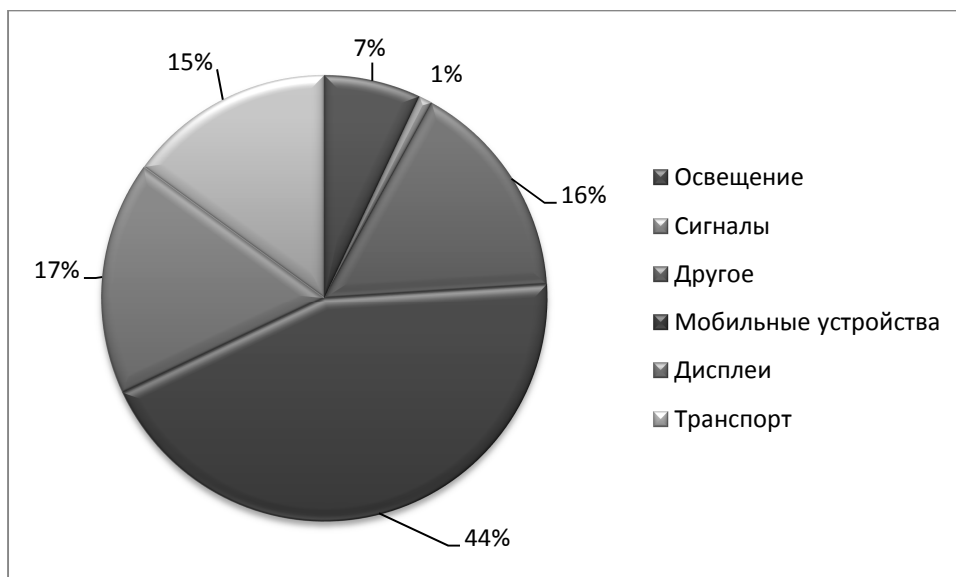


Рис. 4.18. Распределение мирового рынка светодиодов по областям применения в 2007.

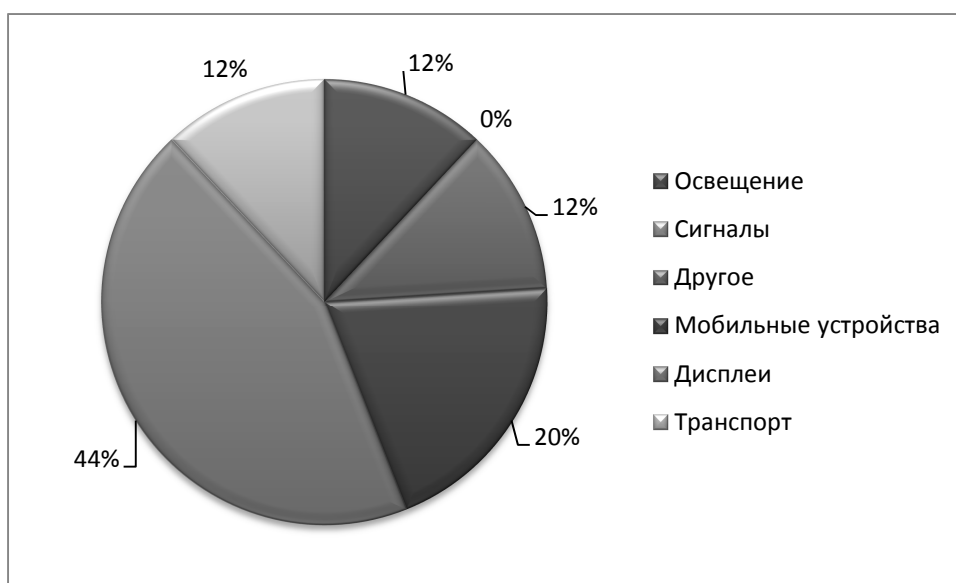


Рис. 4.19. Распределение мирового рынка светодиодов по областям применения в 2012г.

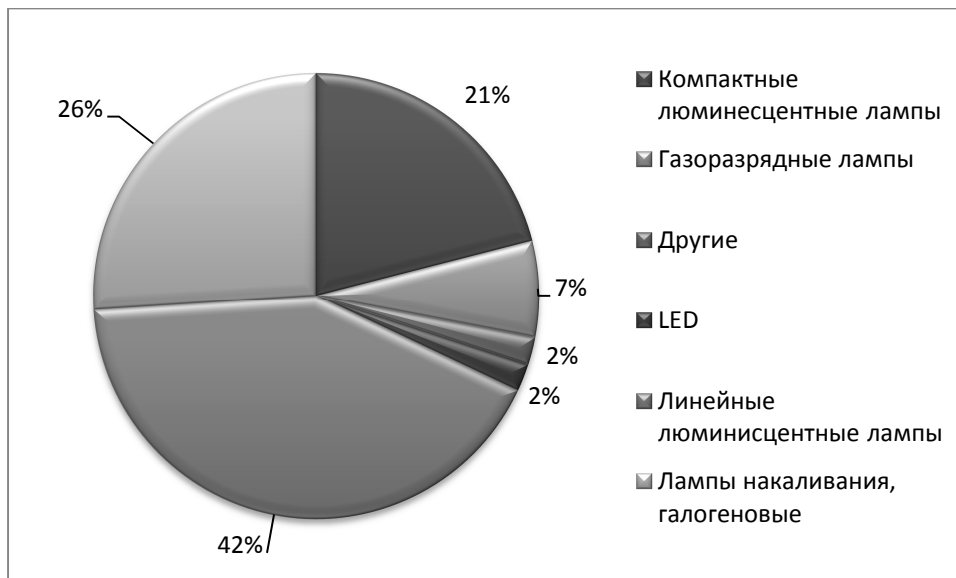


Рис. 4.20. Доля различных устройств на мировом рынке общего освещения в 2007 г (приведен для сравнительного анализа темпа роста)

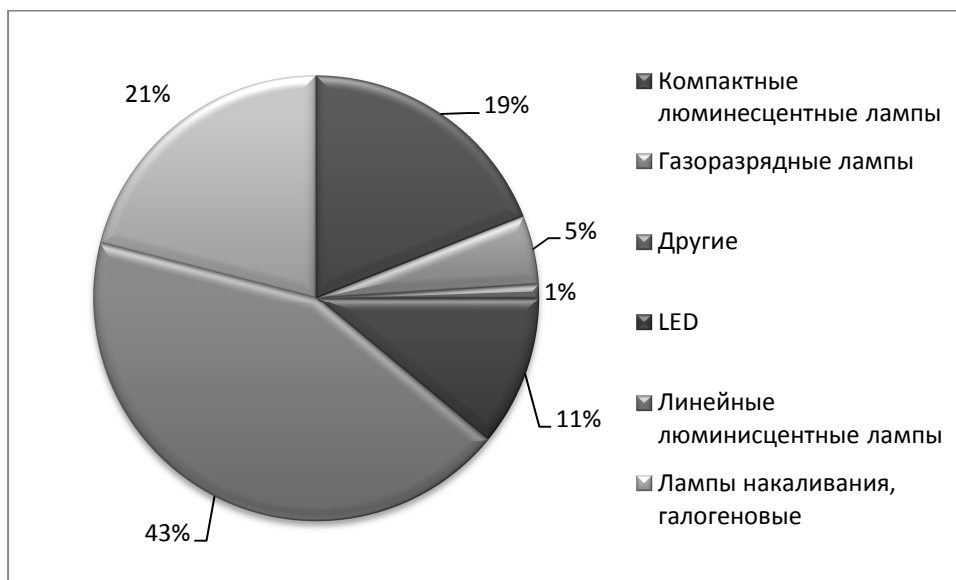


Рис. 4.21. Доля различных устройств на мировом рынке общего освещения в 2012г

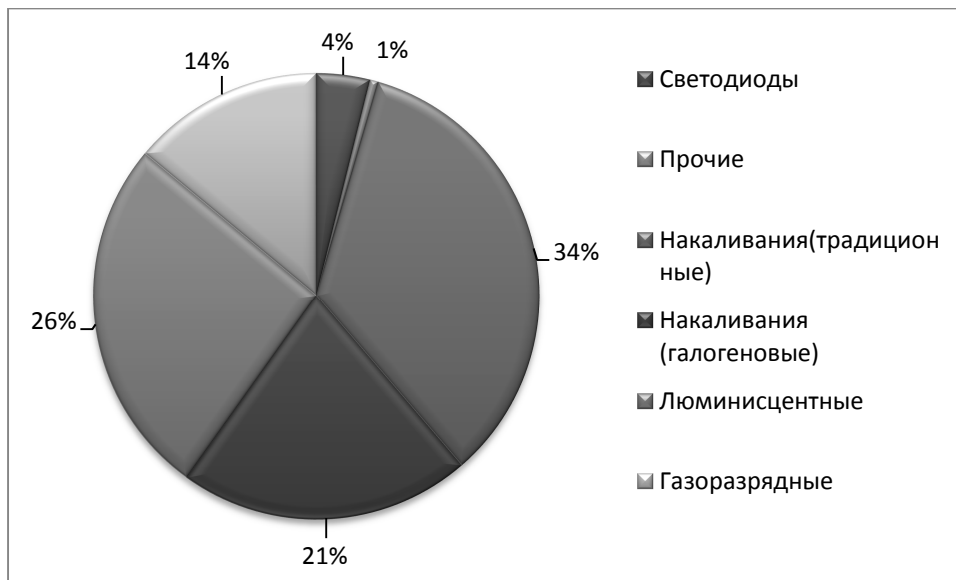


Рис. 4.22. Распределение рынка общего освещения в России по типам ламп

Развитие технологии светодиодов идет по двум направлениям: светодиоды на неорганических гетероструктурах (LED) и светодиоды на органических компонентах (OLED). Неорганические светодиоды — очень динамично развивающаяся область, в которой в последние 20 лет было сделано много открытий, и к настоящему времени достигнута высокая эффективность основанных на этом принципе устройств. По сравнению с ними органические светодиоды отстают в развитии, однако у последних есть ряд интересных потребительских свойств, которые могут оказаться ключевыми в конкуренции с неорганическими светодиодами. В частности, они позволяют создавать полупрозрачные гибкие осветительные панели большой площади,

Мировые лидеры в разработке и производстве LED-устройств уже вышли на высокий уровень световой эффективности. Компания Ghee Inc, лидер на этом рынке, выпускает светодиоды с эффективностью на уровне 100 лм/Вт при 350 мА. Светодиоды серии LUXEON фирмы PHILIPS Lumileds имеют эффективность до 170 лм/Вт при 700 мА. Устройства других производителей — 50-100 лм/Вт. Эффективность OLED не столь высока: лидеры в данной области — компании Samsung, OLLA, Novald — имеют лабораторно подтвержденные данные по мощности съема энергии 20-50 лм/Вт, хотя теоретический порог для

идеальной структуры намного выше — примерно 360 лм/Вт. Практический же уровень эффективности таких светодиодов специалистами оценивается на уровне 230 лм/Вт при яркости 2000 кл/м<sup>2</sup> и сроке службы до 100 000 ч. Для сравнения, эффективность бытовых ламп накаливания варьируется в пределах 12-18 лм/Вт, компактных люминесцентных ламп — 65 -100 лм/Вт.

В России в настоящее время нет производства своих чипов и гетероструктур на таком уровне энергетической эффективности. Ряд компаний — КБ Автоматики, Corvette Lights, Уральский оптикомеханический завод и др., выпускающих осветительные приборы на неорганических светодиодах, используют импортируемые структуры и чипы. Изготовлением чипов и светодиодов на их основе на уровне малого производства занимается ТАО «Оптоган». Эффективность светодиодов, производимых данной компанией, находится на уровне 60 лм/Вт при энергетической эффективности около 15 %. В течение 4 лет компания планирует выйти на уровень энергетической эффективности до 25 % и общей эффективности до 100 лм/Вт (рис. 4.23).

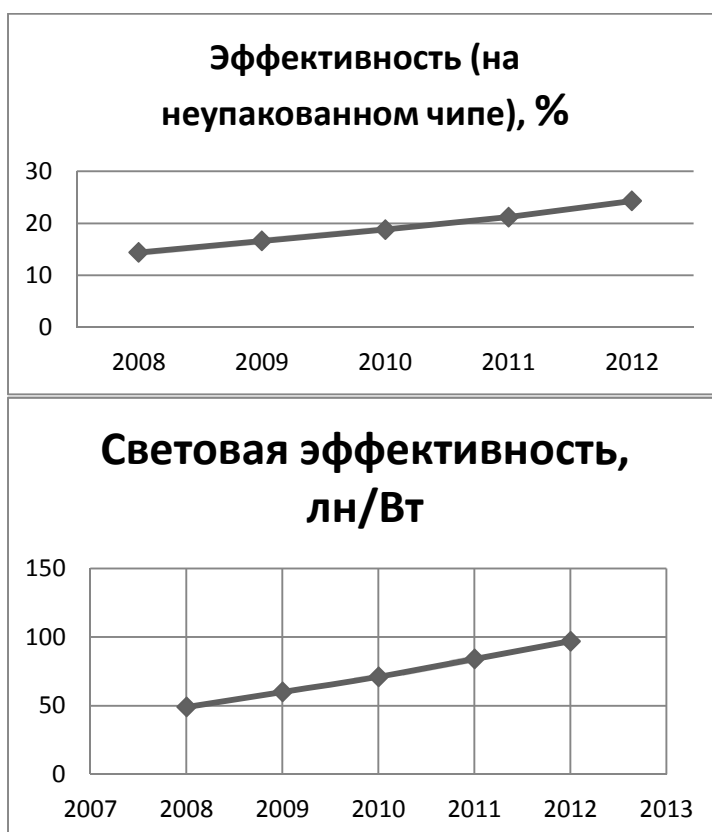


Рис. 4.23. Прогноз разработок LED в России. Характеристики чипов и светодиодов

Технология O LED развивается в РФ еще медленнее, отсутствует не только серийное производство устройств освещения, но и производственная и технологическая базы. По конструкции и технологическому исполнению российские LED не уступают зарубежным аналогам, и появляются возможности выращивать собственные чипы. В этой области ведутся интенсивные исследования, связанные с тем, что стоимость импортируемых чипов достаточно высока, поэтому организация их производства в России позволит снизить стоимость компонент в 5-6 раз. Что касается OLED, ряд сильных научных команд ведет разработки на стадии R&D, и в перспективе могут быть разработаны органические светильники большой площади при условии эффективной поддержки этого направления путем закупки за рубежом технологических линий для производства OLED.

В целом, для использования перспектив данной отрасли в России необходима поддержка разработок по светодиодам государством, развитие технологической вооруженности предприятий и отечественного производства технологического оборудования (с использованием импортных комплектующих), введение стандартов контроля качества и развитие диагностических центров для сертификации устройств и оценки их характеристик. Создание новых производств потребует подготовки соответствующих научных, инженерных, технических и рабочих кадров.

#### **4.8. КОММЕРЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРОГНОЗЫ ВНЕДРЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ЭНЕРГЕТИКУ**

Согласно прогнозам, к 2015 г. материалы и процессы на основе нанотехнологий будут оцениваться в 4.92 млрд. долларов США (рис. 4.24). Проникновение нанотехнологий в сферу энергетики достигнет к этому времени уровня 36,3%.

На рис. 4.25 показано распределение доходов от введения нанотехнологий по секторам сферы энергетики. Наибольшая доля приходится

на накопление энергии и преобразование энергии солнечного излучения. Ожидается, что к 2015 г. 363 % продуктов, связанных с энергетикой, будут содержать в себе в той или иной форме результаты применения нанотехнологий. Изготовленная с применением нанотехнологий продукция, например топливные элементы и аккумуляторы, станет играть существенную роль на рынке уже в 2012 году. Вероятнее всего, с 2012 г., когда рынок нанотехнологий в энергетическом секторе составит 1.3 млрд. долларов, следует ожидать значительного роста доходов в дальнейшем. На рис. 4.26 представлен прогнозируемый спрос на наноматериалы в сфере энергетики в 2015 г.

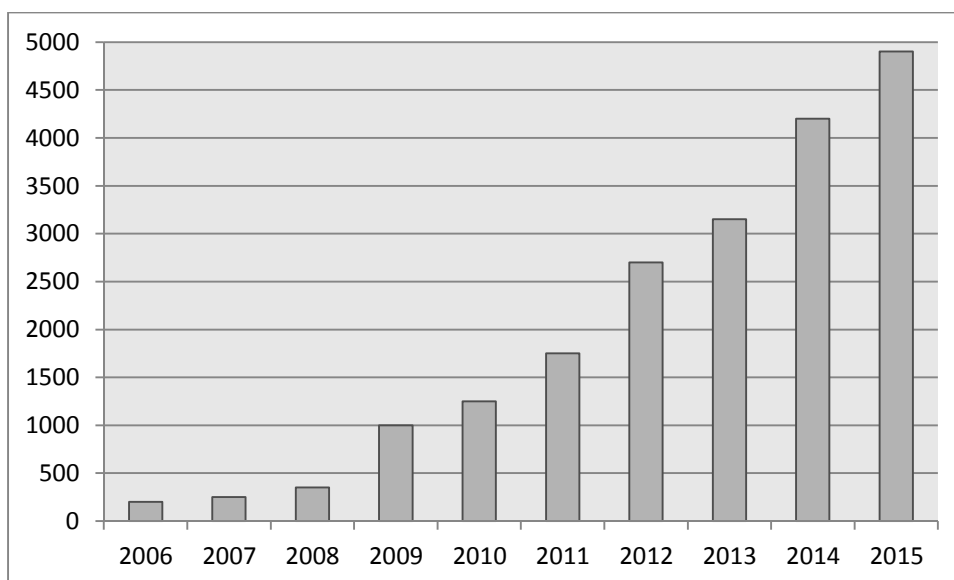


Рис. 4.24. Ожидаемые доходы на рынке в сфере энергетики. Консервативная оценка, млн. долларов США

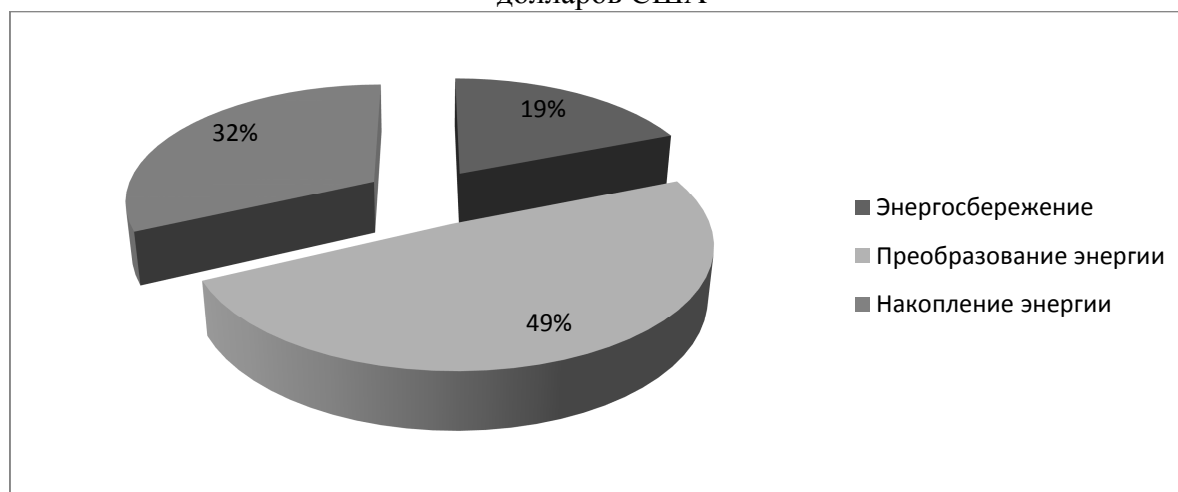


Рис.4.25. Мировой рынок нанотехнологий в сфере энергетики к 2015 г. Ожидаемое распределение по секторам отрасли



Наноструктурированные материалы, в т.ч. катализаторы на основе наночастиц, играют важную роль в развитии технологии производства топливных элементов. В топливных элементах обычно используют катализаторы, состоящие из металлических наночастиц размером 1—5 нм в углеродной матрице.

Наиболее перспективные элементы — наномарганец, наноаланат марганца и нанотитан.

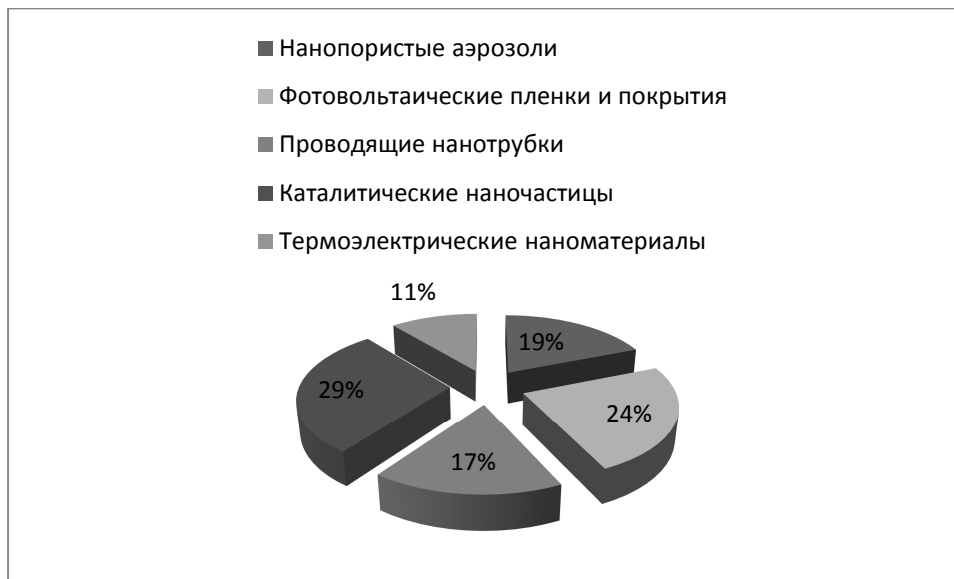


Рис. 4.26 Мировой рынок нанотехнологий в сфере энергетики в 2015г. Ожидаемое использование наноматериалов

Существенный недостаток твердооксидных топливных элементов (*Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs*)— это высокая рабочая температура. Для современных твердо-оксидных элементов она составляет около 1000 °С. Сплавы, которые можно использовать при таких условиях, стоят весьма дорого. Высокая температура необходима прежде всего потому, что при более низких температурах проводимость обычных материалов и скорость катодных реакций невелики. Наноструктурированные материалы, предназначенные для использования в топливных элементах, имеют хорошую проводимость как ионов, так и электронов и при существенно более низких температурах.

В топливных элементах на основе полимер-электролитной мембраны (*Polymer Electrolyte Membrane, PEM*) используется платина. Она дорога, а также чувствительна к уровню окиси углерода. Таким образом, существует

возможность введения нанотехнологии, заменяющей определенные материалы новыми, более эффективными по соотношению цена-качество соединениями. Даже в твердооксидных элементах в качестве материала анода используется никель, который портится при контакте с серой в системе. Нанотехнологии способны заменить никель на нечувствительный к сере материал. Компания «ЗМ» объявила об увеличении времени жизни катализаторов в полимерэлектролитных мембранах, произведенных с использованием наноструктурированных тонких пленок.

На рис. 4.27 показан оптимистический прогноз проникновения на рынок солнечных батарей, топливных элементов и термоизоляции.

Уникальные свойства наноматериалов используются и для решения других задач по улучшению работы батарей и аккумуляторов. Например, углеродные нанотрубки позволяют запасать большее количество энергии по сравнению с традиционными графитными электродами. Так, электроды на основе монослойных углеродных нанотрубок увеличивают производительность как аккумуляторов, так и топливных элементов.

Одна из возможностей повышения производительности аккумуляторов с помощью нанотехнологии — использование уникальных физических свойств материала, проявляющихся при условии его наноструктурирования. Например, в результате исследований выявлено различное поведение материалов электродов в нано масштабе. Обнаруженные явления могут расширить их выбор для аккумуляторов и топливных элементов, включая более дешевые и экологически чистые материалы. Компания Toshiba использует наночастицы для уменьшения редукции жидкого органического электролита при перезарядке литий-ионных батарей.

На рис.4. 28 представлены ожидаемые доходы от вывода на рынок топливных элементов и батарей.

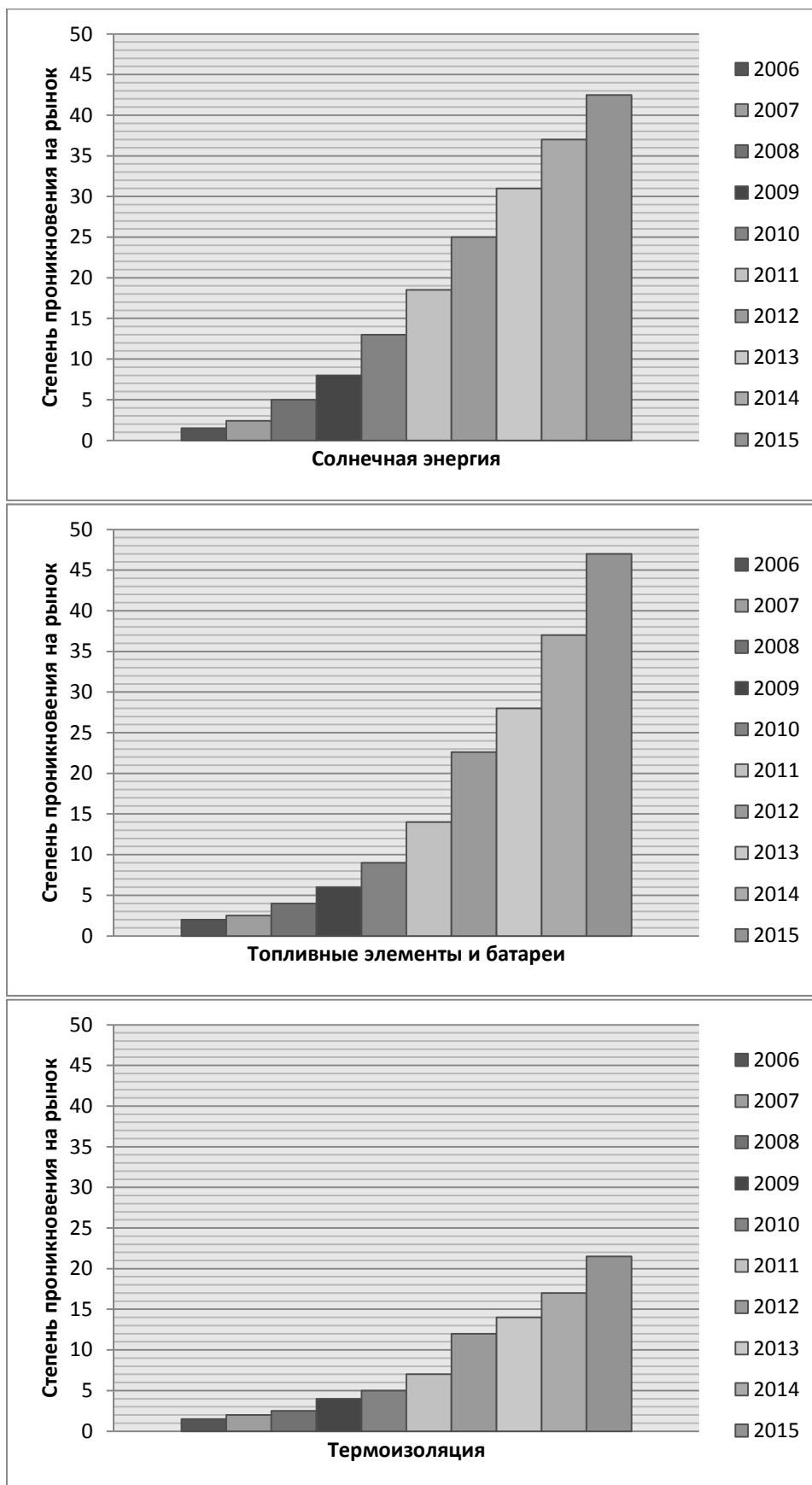


Рис. 4.27. Оптимистический прогноз проникновения на рынок солнечных батарей, топливных элементов и термоизоляции

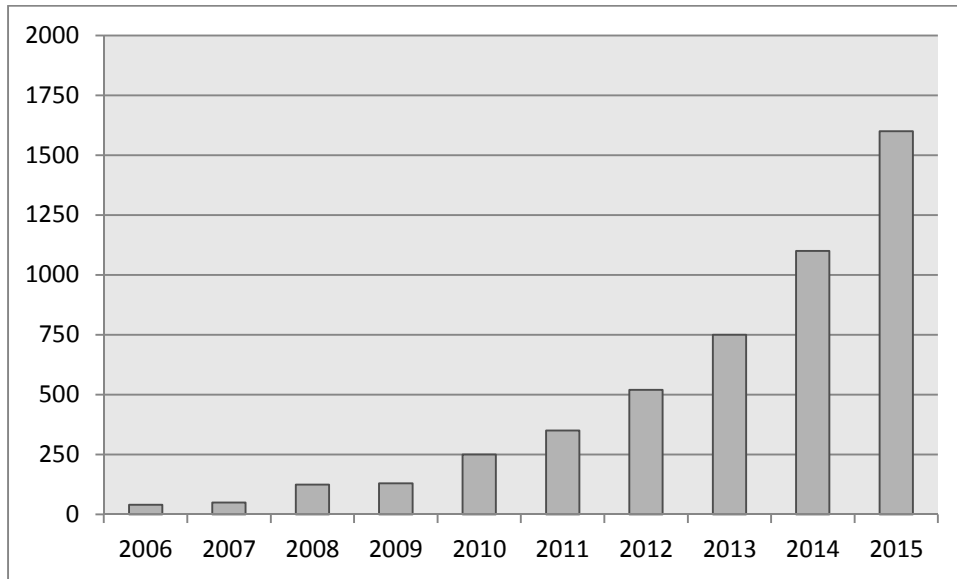


Рис.4.28. Ожидаемые доходы от вывода на рынок топливных элементов и батарей. Консервативная оценка, млн. долларов США

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 ОБЩИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И МЕЖОТРАСЛЕВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ	7
1.1. Общие определения нанотехнологий	7
1.2. Классификация направлений развития нанотехнологий	14
2 ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ	23
2.1. Квантовые эффекты в нанотехнологиях	23
2.2. Физические, механические и химические свойства наноматериалов	32
3 ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ НАНОСИСТЕМ	51
3.1. Принципы моделирования наносистем	51
3.2. Методы измерений наносистем	59
4 ПРИМЕНЕНИЕ, СТАДИИ РАЗВИТИЯ И ВНЕДРЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СФЕРЕ ЭНЕРГЕТИКИ. КОММЕРЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ	81
4.1. Применение нанотехнологий в энергетике	82
4.2. Перспективные элементы наноэлектроники для энергетики АПК	86
4.3. Топливные элементы	98
4.4. Нанотехнологии в солнечной энергетике	102
4.5. Твердотельные светительные элементы с высоким КПД	107
4.6. Перспективы внедрения в энергетику технологий (ТАТ) и производств (ПАТ) с атомарной точностью (АТ)	109
4.7. Перспективы развития светодиодной промышленности на базе нанотехнологий	113
4.8. Коммерческие перспективы и прогнозы внедрения нанотехнологий в энергетику	119
Список литературы	126

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Андриевский Р.А., Рагуля А.В.** Наноструктурные материалы. Учебное пособие. — М.: Издательский центр «Академия», 2005. — 132с.
2. **Борисенко, В. Е.** Нанoeлектроника: учебное пособие / В. Е. Борисенко, А. И. Воробьева, Е. А. Уткина. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 223 с.
3. Введение в процессы интегральных микро- и нанотехнологий. В 2-х т. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. - (Нанотехнологии). Т. 1: Физико-химические основы технологии микроэлектроники / Ю. Д. Чистяков, Ю. П. Райнова. - 2010. - 392 с.: ил. Т. 2: Технологические аспекты. - 2011. - 252 с.
4. **Витязь П.А.** Основы нанотехнологий и наноматериалов. Учебное пособие. Гриф УМО Республики Беларусь: Высшэйшая школа, 2010. -302с.
5. Вычислительные наноструктуры. В 2-х ч.: учебное пособие. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. - (Основы информационных технологий). Ч. 1: Задачи, модели, структуры / ред. Г. М. Алакоза. - 2010. - 488 с. Ч. 2: Программно-аппаратные платформы / ред. Г. М. Алакоза. - 2010. - 400 с.
6. **Деффейс, К.** Удивительные наноструктуры / К. Деффейс, С. Деффейс; ред. Л.Н.Патрикеев. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. - 206 с.
7. **Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А.** Основы нанoeлектроники: Учеб. пособие. — 2-е изд., испр. и доп. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. — 496 с.
8. **Дьячков, П. Н.** Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. - 488 с.
9. Журнал «Российские нанотехнологии». №7-8, 2010
10. **Игами М.** Библиометрические индикаторы: исследования в области нанонауки // Форсайт. 2008. № 2 (6). С. 36–45.

11. **Игами М., Оказаки Т.** Современное состояние сферы нанотехнологий: анализ патентов // Форсайт. 2008. № 3 (7). С. 32–43.
12. **Ибрагимов И.М.** Основы нанотехнологии в технике. Учебное пособие. - М.: Изд-во Academia (Академпресс) , 2009. – 240с.
13. **Кобаяси Н.** Введение в нанотехнологию. — М : БИНОМ. Лаборатория знаний, 20 07. - 134с.
14. **Ковальчук М.В., Тодуа П.А.** Нанотехнологии, метрология, стандартизация и сертификация в терминах и определениях Техносфера, 2009. – 136 с.
15. **Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф., Ибрагимов И.М.** Основы нанотехнологии в технике: Учеб. пособие. - М.: Изд-во МГОУ, 2006. – 24с.
16. **Нанонаука и нанотехнологии: энциклопедия систем жизнеобеспечения /** ред.: О. О. Аваделькарим, Ч. Бай, С. П. Капица. - М.: Изд. Дом "Магистр-Пресс, 2009. - 992 с.
17. **Нанотехнологии. Азбука для всех /** ред. Ю. Д. Третьяков. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Физматлит, 2010. - 366 с.
18. **Новотный Л., Хехт Б.** Основы нанооптики . Перевод с англ. под ред. В.В. Самарцева Техносфера 2010 484 стр.
19. **Новиков Л.С, Воронина Е.Н.** Перспективы применения наноматериалов в космической технике. Учебное пособие -М.: Издательство «КДУ» Университетская книга, 2008. - 188с.
20. **Пул Ч., Оуэн Ф.** Нанотехнологии.-М.: Техносфера.- 2005.- 336 с.
21. **Раков Э.Г.** Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие . . – М.: Логос, 2006. - 376 с.
22. **Ратнер М., Ратнер Д.** Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. / Пер. с англ. – М.: Вильямс, 2004. С. 20–22.
23. **Рамбиди Н.Г.** Нанотехнологии и молекулярные компьютеры. — М : Физматлит, 2007 —256 с.
24. **Родунер Э.** Размерные эффекты в наноматериалах Москва: Техносфера, 2011г. –352с.

25. **Раскин, А. А.** Технология материалов микро-, опто- и нанoeлектроники: учебное пособие / А. А. Раскин, В. К. Прокофьева. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. Ч. 1. - 2010. - 164 с.
26. **Рощин, В. М.** Технология материалов микро-, опто- и нанoeлектроники: учебное пособие / В. М. Рощин, М. В. Силибин. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. Ч. 2. - 2010. - 180 с.
27. **Рыжонков, Д. И.** Наноматериалы: учебное пособие / Д.И.Рыжонков, В.В.Левина, Э.Л.Дзидзигури. - 2-е изд. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. - 365 с.
28. **Соколов Д.Ю.** Патентование изобретений в области высоких и нанотехнологий Техносфера, 2010.
29. **Старостин, В. В.** Материалы и методы нанотехнологий: учебное пособие / В.В.Старостин; ред. Л. Н. Патрикеев. - 2-е изд. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. - 431 с
30. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям. В 3-х т. - М.: ТЕХНОСФЕРА, 2010. - (Мир материалов и технологий). Т. 1 / ред. Б. Бхушан, пер. с англ., ред. А. Н. Сауров. - 2010. - 862 с.: ил. Т. 2 / ред. Б. Бхушан, пер. с англ., ред. А. Н. Сауров. - 2010. - 1040 с.: ил. Т. 3 / ред. Б. Бхушан, пер. с англ., ред. А. Н. Сауров. - 2010. - 832 с
- 31.9. **Годуа П.А.** Метрология в нанотехнологии // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 1–2. Р. 61–69.
32. Очарование нанотехнологии / У. Хартманн; пер. с нем. Т. Н. Захарова; ред. Л. Н. Патрикеев. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. - 174 с.: ил.
33. **Уорден, К.** Новые интеллектуальные материалы и конструкции. Свойства и применение / К. Уорден; пер., ред. С. Л. Баженов. - М.: Техносфера, 2006. - 224 с.
34. **Суздаев И.П.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: КомКнига, 2006. -592с.



35. **Хартманн, У.** Очарование нанотехнологии / У. Хартманн; пер. с нем. Т. Н. Захарова; ред. Л. Н. Патрикеев. - 2-е изд., испр.. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. - 174 с.
36. **Хульман А.** Экономическое развитие нанотехнологий: обзор индикаторов // Форсайт. 2009. № 1 (9). С. 31–32.
37. **Форсайт**, дорожные карты и индикаторы в области наноиндустрии // Форсайт. 2009. № 1(9). С. 69–77.
38. **Фостер Л.** Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. - М.: Техносфера, 2008. - 352с.
39. **Эрлих Г.** Малые объекты – большие идеи. Широкий взгляд на нанотехнологии.. — М.: Бином, 2011. — С. 254.
40. **Яфаров, Р. К.** Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий / Р. К. Яфаров. - М.: Физматлит, 2009. - 216 с.
41. **Huang C., Notten A., Rasters N.** Nanoscience and technology publications and patents: A review of social sciences and strategies. Working Paper Series 2008-058. MERIT, 2008.
- 42.. **Girishkumar G., Rcttker M., Underhile R., Bini D., Vinodgopal K., McGinn P., Kamat P.** Single-wall carbon nanotube-based proton exchange membrane assembly for hydrogen fuel cells. Langmuir, 2005. 21: 8487-8494.
43. **Kamei S.** Promoting Japanese style nanotechnology enterprises. Mitsubishi Research Institute, 2002.
- 44.. **Kearnes M.** Chaos and Control: Nanotechnology and the Politics of Emergence // Paragraph. 2006. № 29. P. 57–80.
- 45.. ISO. Business plan ISO/TC 229. Nanotechnologies. Draft. 23.04.2007.
46. **Kosacki, Rnuieau, C.M. Becher P.F., Bently J., & Lowndes D.H.** Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films. Solid State Ionics, 2005. 176:1319-1326
47. **Lin Q., И orb J.N.** Implementation of a Thick-Film Composite Li-Ion Microcathode using Carbon Nanohibers as the Conductive Filler. J. Electrochem. 2004. Soc. Vol. 151/All 15.

48. **Lipsey R., Carlaw K., Bekar C.** Economic Transformations: General Purpose Technologies and Long-Term Economic Growth. Oxford University Press, 2005. P. 87, 110, 131, 212–218.
49. Lux Research. The Nanotech Report. Lux Research Inc. 2006.
50. **Miyazaki K., Islam N.** Nanotechnology systems of innovation — An analysis of industry and academia research activities // Technovation. 2007. № 27. P. 661–675.
51. OECD. Working Party on Nanotechnology. Nanotechnology at a glance: Part I «Market forecasts, R&D, patents and innovations» . Project A «Indicators and statistics». OECD. Paris. 2009.
52. PCAST. The national nanotechnology initiative at five years: Assessment and recommendations of the National Nanotechnology Advisory Board. PCAST. 2005.
53. Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells-also called Proton Exchange Membrane fuel cells-are the type typically used in automobiles. A PEM fuel cell uses hydrogen fuel and oxygen from the air to produce electricity.
54. RAS/ RAE. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. The Royal Society and The Royal Academy of Engineering. 2004.
55. **Roco M.C.** National nanotechnology initiative: Past, present and future / Handbook on nanoscience, engineering and technology. Ed. Goddard, W.A et al. CRC, Taylor and Francis, Boca Raton and London, 2007. P. 3.1–3.26.
56. **Terrenes M.** Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanofibers. Annu. Rev. Mater Res., 2003. 33:419-501.
57. **Xu J.J., Jain G., Balasubramanian M., Yang J.** Qualitatively Different Behavior of Electrode Materials at the Nanoscale-implications for 3D Batteries- Nanoarchitectures, Abstract No. 1243, 2005 Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles, 2005. CA, October 16-21.

58. **Youtie J., Iacopetta M., Graham S.** Assessing the nature of nanotechnology: can we uncover an emerging general purpose technology? // *Journal of Technology Transfer*. 2008. Vol. 33. P. 315–329.
59. [www. nanoroed.net/download/swot\\_e.pdf](http://www.nanoroed.net/download/swot_e.pdf)
60. <http://www.toshiba.co.jp/tech/revieYf/2007/01/index.htm>

**НАНОТЕХНОЛОГИИ**  
**В**  
**ЭНЕРГЕТИКЕ**

*Учебное пособие*

Марина Михайловна Беззубцева  
Владимир Сергеевич Волков

Редактор В.В.Тишин  
Корректор С.Г. Ахутина

Подписано в печать 12.10.12  
Бумага офсетная. Формат 60/90 1/16  
Печать трафаретная. 8,25 усл. печ. л.  
Тираж 100 экз  
Заказ № 12/10/29

---

Отпечатано с оригинал-макета заказчика  
в НП «Институт техники и технологий»  
Санкт-Петербург-Пушкин, Академический пр., д. 31, ауд. 715