

Б.Н. МУКАШЕВ

## НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

В обзоре дан краткий анализ исследований и применений нанотехнологий. Отмечено, что возникновение новых качественных изменений вnanoобъектах или их композициях является необходимым условием для наноматериалов. Причиной возникновения уникальности материалов и систем, созданных из кластеров атомов и молекул, являются квантово-механические и Ван-дер-Ваальсовы межмолекулярные взаимодействия, проявление которых определяется свойствами приповерхностных атомов и их количеством, т. е. размерами нанокластеров, взаимодействием электронов с поверхностью частиц и квантово-размерными эффектами. В качестве перспективных направлений для Казахстана рассматриваются нанометаллургия, в том числе порошковая, и наногеология, а также наноматериалы, nanoструктуры и установки для водородной энергетики, фотовольтаики и других видов возобновляемой энергетики.

### Введение

«...Если вместо того, чтобы выстраивать атомы по ранжуру, строй за строем, колонну за колонной, даже вместо того, чтобы сооружать из них замысловатые молекулы запаха фиалок, если вместо этого располагать их каждый раз по-новому, делая разнообразной их мозаику, не повторяя того, что уже было, представляете, сколько необыкновенного, неожиданного может возникнуть в их поведении» (Р. Фейнман) [1].

Вышеприведенная цитата из выступления лауреата Нобелевской премии Ричарда Фейнмана «Там внизу много места» (англ.: » There's Plenty of room at the Bottom») на ежегодной сессии Американского физического общества в Калифорнийском Технологическом институте в 1959 г., как и вся его речь, – это пророческое предвидение возможности перемещения атомов и их объединения в атомные сборки. Он указал, что создание таких ансамблей атомов и молекул не противоречит физическим законам и приведут к синтезу материалов с принципиально новыми физико-химическими и биологическими свойствами, разработке уникальной элементной базы и архитектуры вычислительных систем и других устройств. Эти заключения о методах манипуляции на атомарном уровне и будут названы впоследствии нанотехнологиями. Исторически же упоминания об удивительных свойствах мелких частиц, в частности о создании цветных стёкол или красящих пигментов добавлением мелких частиц металлов, были известны со времён Египетской цивилизации. Однако первые научные исследования их поведения в коллоидных растворах были начаты в IXX веке Р. Броуном и

М. Фарадеем, а в начале XX века детальные изучения броуновского движения и дисперсных систем были проведены Т. Сведбергом, работы которого были удостоены в 1926 году Нобелевской премии [см. например, 2]. Следует отметить, что нанотехнология, как отрасль, впервые возникла в полупроводниковой электронике и начиная с 70-х годов получила быстрое развитие, так как явилась основой для создания микросхем с элементами субмикронных размеров или наноэлектроники. Поэтому неслучайно термин «нанотехнология» впервые предложил Н. Танигучи в 1974 г. в связи с разработкой в основном ионно-лучевых технологий, так называемого «сухого» травления (распыления) для создания топологических рисунков (литографии) на кристаллах и их легирования, в том числе с использованием сфокусированных ионных пучков, в нанометровом диапазоне. Именно в твердотельной электронике тенденция к микроминиатюризации, а затем и к наноминиатюризации, начала явно прослеживаться со времени создания первых микросхем во второй половине 50-х годов. Было очевидно, что плотность элементов будет возрастать по мере совершенствования технологии создания микросхем, и одним из создателей корпорации «INTEL» была сформулирована масштабно-временная зависимость этого процесса, носящая его имя. Это закон Генри Мура, согласно которому количество транзисторов на кристалле увеличивается в два раза через каждые 18 месяцев при сохранении той же стоимости для пользователей. Этот закон выполняется на протяжении более, чем 50-ти лет, и его действие будет продолжаться до тех пор, пока дальнейшее уменьшение

размеров транзисторов будет невозможно в связи с физическими ограничениями [3]. Это ограничение возможно будет достигнуто к концу второго десятилетия, и имеются различные научные разработки по реализации новых принципов создания бинарной базы компьютеров следующих поколений [4].

Приоритет в формулировке концепции наноматериалов принадлежит Г. Глейтеру [5]. Г. Глейтер является признанным мировым авторитетом в области нанотехнологий и основателем двух крупных нанотехнологических институтов в Германии. Ещё в 1981 году он не только указал, что материалы с размерами зерен менее 100 нм обладают принципиально новыми физико-химическими и механическими свойствами по сравнению с традиционными микроструктурными материалами, но и предложил метод получения наноматериалов (ультрадисперсных порошков) путем испарения и их конденсации в вакууме при высоких давлениях. Глейтер также ввёл и терминологию: нанокристаллические,nanoструктурные, нанофазные, нанокомпозитные материалы и т. д. [6,7]. Несколько позднее Департаментом энергетики, Национальной академией наук и Национальным научным фондом США были организованы совещания [8], результатом которых явилось принятие в 2000 г. приоритетной долгосрочной комплексной программы «Национальная нанотехнологическая инициатива». Формат совещаний был различным, как национальным, так и международным. Данная программа должна обеспечить лидерство США в первой половине текущего столетия. Аналогичные программы приняты Европейским союзом, Японией, Россией, Китаем и рядом других стран. С 2007 г. программа «Развитие нанонауки и нанотехнологий» с трёхлетним периодом выполнения и подведения итогов существует и в Казахстане.

«Нано» происходит от греческого слова «нанос» (карлик) и составляет одну миллиардную долю исходной единицы ( $10^{-9}$  м). Для сравнения большинство атомов имеют размеры порядка 0.1-0.2 нм, толщина нитей ДНК около 2 нм, а человеческого волоса – 80000 нм. Если учесть классическое определение технологии (techne от греческого – мастерство, умение, логия от греческого логос – наука, знание), как «совокупности методов обработки, изготовления, изменения состояния, свойств, формы сырья, материала или

полуфабrikата, осуществляемых в процессе производства продукции» [2]. То в первом приближении под термином нанотехнологии следует понимать создание и использование материалов, устройств и систем, структура которых регулируется в нанометровом диапазоне. Нанотехнологии подразумевают также умение работать с такими объектами и создавать из них более крупные образования, обладающие принципиально новой молекулярной организацией. Причиной возникновения уникальности материалов и систем, созданных из кластеров атомов и молекул, являются квантовомеханические и Ван-дер-Ваальсовы межмолекулярные взаимодействия. В отличие от традиционных технологий нанотехнологические методы путем управления отдельными атомами и молекулами создают из них как материалы с принципиально новыми физико-химическими и биологическими свойствами, так и новые классы устройств. Другая важная особенность нанотехнологий – междисциплинарность, т. е. эта область науки и техники использует методологию и достижения различных областей знания, и, в первую очередь, физики, химии, биологии и информационных технологий. Суммируя вышеизложенные положения можно определить **нанотехнологию как междисциплинарную область науки, в которой изучаются закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров с целью управления отдельными атомами, молекулами, молекулярными системами при создании nanoструктур, nanoустройств и материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами** [2, 5-15]. «Нано» наряду с геометрическими размерами базового структурного элемента отражает главным образом обязательное возникновение новых качественных изменений в свойствах синтезированных объектов. Это является чрезвычайно важным, поскольку как справедливо отмечено [9] «наноматериалы» и «нанотехнологии» стали настолько модными и «экономически привлекательными», что многие традиционные разработки атомно-молекулярного уровня искусственно приобрели имидж «нано». Однако следует отметить, что общепринятой терминологии для технологий и объектов с приставкой нано- пока нет. В настоящее время в этом направлении проводится активная работа.

Отдавая должное пионерским работам Г. Глейтера, следует всё же отметить, что определяющая роль в быстром развитии нанотехнологий,nanoструктурных исследований и наноиндустрии принадлежит таким крупным открытиям XX века, как: создание сканирующего туннельного микроскопа (G. Bennig, G. Rohrer, 1982 г.) и сканирующего атомно-силового микроскопа (G. Bennig, K. Kuatt, K. Gerber, 1986 г.) [16] (Нобелевская премия 1992 г.), а также открытие новой формы существования углерода в природе фуллеренов (H. Kroto, J. health, S. O'Brien, R. Curl, R. Smal-ley, 1985 г.) [17] (Нобелевская премия 1996 г.). Действительно первыми устройствами, с помощью которых стало возможным наблюдать за нанообъектами и передвигать их, стали эти сканирующие зондовые микроскопы. В настоящее время опубликовано достаточно литературы, в которых описаны конструктивные особенности и принципы их работы [9-16]. Из других методов хотелось бы отметить магнитосиловую зондовую микроскопию (МЗМ) и сканирующую микроскопию ближней оптической зоны. МЗМ чувствителен к магнитной структуре образца и его использование возможно при исследованиях ферромагнетиков для целей спинtronики. Особенностью оптической микроскопии является использование световой волны для зондирования поверхности. В приборах последнего поколения с лазер и фотоприемник располагают на кончике иглы атомно-силового микроскопа, что позволяет объединять возможности обоих методов[12].

**Открытие фуллеренов.** При анализе спектров межзвёздной пыли была обнаружена наряду с известными алмазом и графитом, новая, третья форма существования углерода в природе, которая представляла собой кластер из 60 атомов углерода [9-13,17]. Оказалось, что атомы углерода могут образовать высокосимметричную молекулу C<sub>60</sub>, которая объединена в сферическую структуру. Эта структура была названа фуллереном в честь американского архитектора Ричарду Бакминстеру Фуллеру, который первым, до открытия их существования в природе, исследовал и применил их в строительстве.

Первоначально C<sub>60</sub> получали в небольших количествах, а затем, в 1990 г., была открыта технология их крупномасштабного производства [12]. В массспектрах углеродных материалов

были обнаружены молекулы с различным количеством углерода, однако только C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, в свою очередь, могли образовать кристалл фуллерит с гранецентрированной кубической решёткой [10-13]. В этом кристалле имеются октаэдрические и тетраэдрические полости, при заполнении которых образуются новые материалы с уникальными свойствами: сверхпроводящими, магнитными и т. д. Сформировалась перспективная область nanoструктурных исследований и к 1997 г. было синтезировано более 9000 фуллереновых соединений. В дальнейшем были синтезированы углеродные нанотрубки и графены с многообещающими сферами практических приложений.

### 1. Наноматериалы: оценка геометрических размеров нанокристаллов

Терминология по наноматериалам и нанотехнологиям, также как и критерии определения границ нанодиапазона в настоящее время довольно активно обсуждаются, и основная трудность состоит в учёте фундаментальных различий между биоорганическими и неорганическими материалами [9]. Биоорганические материалы в данном обзоре не рассматриваются.

Необходимым условием для наноматериалов является возникновение новых качественных изменений в нанообъектах, т. е. если при уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество, или если это качество возникает в композиции из объектов, то эти образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними – к нанотехнологиям [14]. Поэтому можно заключить, что приведённое во введении определение нанотехнологий пока наиболее полно отражает смысловое понятие этого термина.

Глейтером [5,15] предложено, что нижняя граница размера зерен ( $D$ ) в наноматериалах оценивается из следующих предположений: доля поверхностей раздела в общем объеме материала должна составлять примерно  $\Delta V \approx 50\%$  и более, т. к. в основном они оказывают решающую роль на процессы формирования свойств наноматериалов. Эта доля определяется из соотношения  $\Delta V \sim 3s/D$ , где  $s$  — ширина приграничной области. При значении  $s$  около 1 нм 50%-я доля поверхностей раздела достигается при  $D \sim 6$  нм.

На основе физических соображений было сделано предположение, что ограничение снизу связано с нижним пределом симметрии нанокристаллического материала [18]. Например, для большинства кристаллов этот размер равен трем координационным сферам, что для железа и никеля составляет  $\sim 0,6$  нм, и в этом случае  $\Delta V > 50\%$ . Величина верхнего предела  $\sim 100$  нм обусловлена тем, что полезные с технической точки зрения изменения физико-механических свойств материалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) начинаются при снижении размеров зерен ниже этой величины [5,15,19].

## 2. Физические основы свойств наноматериалов

Основные физические причины возникновения специфических свойств наноматериалов связаны с размерами нанокристаллов, т. е. с количеством и свойствами приповерхностных атомов. При уменьшении размеров частиц возрастает число атомов на поверхности, увеличивается концентрация оборванных связей и, соответственно, уровней Тамма. В результате в припо-

верхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки, которые как и сама свободная поверхность, приводят к выходу большинства структурных дефектов на поверхность и очистке материала наночастицы от дефектов структуры и химических примесей. Эти процессы ответственны за уменьшение температуры плавления и улучшение физико-механических свойств наноматериалов, таких, как прочность и пластичность. При уменьшении размеров кристаллитов до величин, соизмеримых с длиной де-бройлевской волны ( $\lambda_B$ ) для электрона начинается проявление квантово-размерных эффектов, которые оказывают существенное влияние на свойства наночастиц.  $\lambda_B \sim (m_e E)^{1/2}$  (где  $m_e$  – эффективная масса электрона,  $E$  – энергия Ферми,  $\lambda_B = h/mv$ , при скорости электрона  $v \ll$  скорости света  $c$ ). Для металлов  $\lambda_B \approx 0,1 \dots 1$  нм, а для ряда полупроводников, полуметаллов и тугоплавких соединений переходных металлов  $\lambda_B \approx 10 \dots 100$  нм [2].

Таблица 2.1 показывает, как с увеличением количества атомов в кластере уменьшается доля площади поверхности, что в свою очередь вы-

Таблица 2.1. Соотношение между количеством атомов в кластере (N) и площадью, занимаемой атомами на поверхности кластера (S) [10,11,20]

Кластеры	N	S (%)
1 Shell  0,6 нм	3	92
2 Shells  1 нм	55	76
3 Shells  1,4 нм	147	63
Shells  1,8 нм	309	52
5 Shells  2,2 нм	561	45
7 Shells  2,6 нм	1415	35
<i>Размер атома золота: 0,179 нм (50 нм 60%)</i>		

зывает изменение потенциала ионизации, а также связанной с ним работы выхода и ширины запрещённой зоны наночастиц. Действительно, минимальная энергия для изменения энергетического состояния электрона зависит не только от заряда атомного ядра и положения электрона в атоме, но и от числа соседних атомов, ядра которых тоже притягивают электрон.

Другими более сложными факторами, влияющими на фундаментальные свойства наноматериалов, являются изменения характера взаимодействия электронов с поверхностью частиц, а также увеличение вероятности процессов образования кластеров вследствие ускорения процессов диффузии атомов вдоль границ раздела и увеличения сил Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Эти физические эффекты, получившие наименование как процессы самоорганизации в наноматериалах, приводят к возникновению островковых, столбчатых и других кластерных структур на подложке и используются при создании упорядоченныхnanoструктур для оптики и электроники [10-14, 21, 22].

Проявлением квантово-размерных эффектов является увеличение квантовой эффективности, изменение частоты люминесценции (цвета флюресценции) наночастиц и открытие кванта электрического сопротивления. Оказалось, что сопротивление  $R_0$  нанорезисторов не зависит от их размеров и свойств вещества, а определяется только двумя фундаментальными физическими константами  $R_0 = h/(2e^2) = 12,9$  кОм, где  $e$  – заряд электрона. Величину  $R_0$  назвали квантом электрического сопротивления [10-13]. Имея ввиду, что электрическое сопротивление всех нанорезисторов одинаково, что означает баллистический перенос носителей заряда, т. е. движущиеся в нанообъектах электроны не взаимодействуют с атомами кристаллической решётки. Подобная квантовая проводимость была названа баллистической (от греч. *ballo* – бросаю; баллистика – наука о движении артиллерийских снарядов, пуль и т. п.).

### 3. Методы получения наноматериалов и их диагностика

Основные методы получения наноматериалов представлены в табл. 3.1 [5-7, 9-15, 19, 21-26]

**Порошковая технология. Нанометаллургия.** Как было отмечено во введении, порошковый метод первоначально был реализован Глейтером в виде сочетания изготовления ульт-

радисперсных порошков испарением и конденсацией в вакууме с последующим их прессованием без разгерметизации камеры (см. [5-7]). Данная технология составляет основу порошковой металлургии, которая состоит из методов получения нанопорошков и компактирования из них изделий. В ряде методов, как например у Глейтера, эти процессы совмещены. Металлургия является одной основных отраслей промышленности Казахстана, поэтому направление по нанометаллургии будет рассмотрено более подробно. **Нанометаллургия** развивается на основе технологии получения порошковых и композитных металлов и сплавов, с ограничением размеров используемых частиц в нанометровом диапазоне, и ее развитию уделяется большое внимание. Проф. Герберт Глейтер основал два выдающихся научных центра в Германии, специализирующихся в этой области, Институт новых материалов при университете в Саартланде и совместно с Нобелевским лауреатом Жан-Мари Леном и проф. Фенске Институт наноматериалов в Карлсруэ (the Institute of New Materials at Saartland University and Karlsruhe Institute of Nano-Materials, together with Nobel Prize Winner Prof. Jean-Marie Lehn and Prof. Fenske). Из других центров можно отметить **Наноцентр Оксиджской Национальной лаборатории**, который известен своими мировыми достижениями в области материаловедения. В этой лаборатории недавно С. Нанном с сотрудниками (S. Nunn et al, <http://www.ornl.gov>) были синтезированы сверхтвёрдые нанокомпозиты на основе AlMgB14 с использованием методов порошковой металлургии и различные нанопокрытия с повышенной износостойкостью и коррозионной стойкостью.

К технологиям получения нанопорошков предъявляются ряд требований, которые отличают их от методов получения обычных порошков [19, 22, 24, 26], это высокая скорость образования центров зарождения частиц и малая скорость их роста, небольшой интервал распределения частиц по размерам, стабильность получения частиц заданного размерного диапазона, воспроизводимость химического и фазового состава частиц и повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.

Методы получения нанопорошков можно условно разделить на две группы: к первой

Таблица 3.1. Основные методы получения консолидированных (компактных) материалов

Наименование технологий	Методы получения	Наноматериалы
Консолидация ультрадисперсных порошков	Испарение и консолидация в вакууме при высоких давлениях, спекание и прессование при различных температурах и давлениях, а также магнитно-импульсных, ударных и других воздействиях	Металлы, сплавы, керамика, химические соединения
Интенсивная пластическая деформация	Кручение под давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ударная деформация	Металлы, сплавы
Кристаллизация аморфных веществ	Температурная, радиационно-ионная импульсная обработка, контролируемая нанокристаллизация, в том числе с использованием различных давлений	Различные материалы и сплавы
Механическое сплавление	Консолидация разнородных порошков под воздействием различных внешних факторов	Металлы, сплавы
Тонкопленочные покрытия	Химическое, плазмохимическое, физическое осаждение и молекулярно-лучевая эпитаксия	Полупроводниковые (п/п), металлические, а также (п/п) структуры и т. д.

можно отнести технологии, основанные на химических процессах, а ко второй – на физических процессах. Одними из основных являются **химические технологии получения нанопорошков осаждением из паровой фазы**. Данная группа технологий основана на использовании химических реакций соединений металлов, находящихся в газовой фазе. При этом эти соединения в определенной зоне реакционной камеры термически разлагаются с образованием твердого осадка в виде нанопорошка и газообразных веществ или вступают в химические реакции также с образованием порошка и газообразных веществ [23, 24]. В качестве исходного сырья могут использоваться галогениды (главным образом хлориды) металлов, алкильные соединения, карбонилы, оксихлориды. Размер получаемых частиц может регулироваться температурой и скоростью осаждения. По такой технологии получены нанопорошки кремния, бора, оксидов титана, циркония, алюминия, нитриды, карбиды и карбонитриды кремния и диборид титана с размером частиц от 20 до 600 нм [24]. К технологиям химического осаждения из паровой фазы можно отнести также метод высокотемпературного гидролиза, основанный на взаимодействии соединений, преимущественно хлоридов, в водородно-кислородном пламени. Этим методом получены нанопорошки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Кроме того, следует отметить и другие химические технологии, как **плазмохимический**

**синтез, и группу технологий осаждения из растворов**, которая является одной из наиболее изученных способов получения нанопорошков [24], это метод **химического осаждения растворов солей металлов, золь-гель процесс**, разработанный для получения оксидной керамики [25], и др.

**Методы физического осаждения из паровой фазы.** Данные методы получения нанопорошков в настоящее время используются наиболее широко. Это связано с тем, что технологии испарения вещества с помощью различных высокоинтенсивных источников энергии и последующего осаждения его из паровой фазы являются достаточно отработанными, легко контролируются и обеспечивают высокие требования по чистоте получаемого нанопорошка, особенно при использовании камер с контролируемой атмосферой. В последнем случае чаще всего используются вакуумные камеры или камеры заполненные инертными газами – гелием или аргоном. При испарении металлов в вакууме или инертном газе атомы металла, перешедшего в газовую фазу (пар), стремятся к объединению в частицы порядка нескольких нанометров, которые затем осаждаются на охлаждаемую подложку [110-13]. Данная группа методов позволяет получать сложно легированные порошки, причем сплавы заданного состава можно получать как испарением предварительно легированного материала, так и одновременным испарением от-

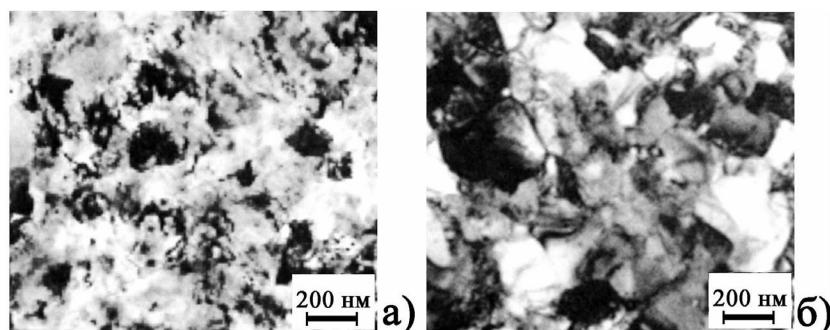


Рис. 3.1. Наноструктуры меди, полученной разными методами: а) методом кручения под высоким давлением, б) методом равноканального углового прессования [24]

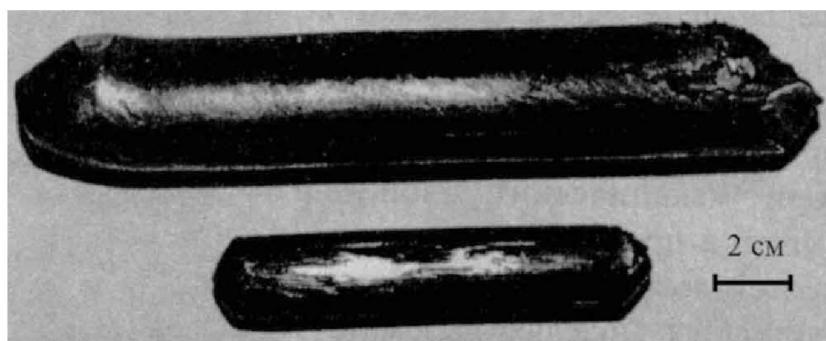


Рис. 3.2. Объемные заготовки из наноструктурного титана, полученные методом ИПД [24]

дельных компонентов. Размер частиц получаемых порошков в зависимости от разновидности метода и технологических параметров может составлять от 5 до 100 нм [24].

**Методы формования изделий из нанопорошков.** Компактирование является технологическим процессом, в результате которого из порошка получают готовую деталь. Процесс обычно проводят в две стадии: *формовка* и *спекание*. В ряде методов обеспечивается совмещение этих стадий в одну. Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используется формовка при комнатной температуре с последующим спеканием [24]. В порошковой металлургии в настоящее время применяются множество технологий формовки. Для прессования нанопорошков наиболее широкое распространение получила *технология одноосного прессования*. Используются такие его методы, как: статическое (прессование в пресс-формах или штамповка), динамическое (магнитно-импульсное и взрывное) и вибрационное (ультразвуковое) прессование [22-24, 26]. Для получения высокоплотных формовок используется прессование, при котором условия сжатия материала

ближки к всестороннему. Эта технология получила название *изостатического прессования* [26].

**Методы спекания.** Контроль температуры спекания нанопорошка при изготовлении формовок важен, т. к. ее увеличение приводит к уменьшению пористости, но, с другой стороны, ведет и к росту зерна. Этую проблему решают рядом методов активации, позволяющих добиваться получения малой пористости изделий при низких температурах спекания [6, 19, 22-24, 26].

**Метод интенсивной пластической деформации (ИПД)** позволяет создавать в объемных материалах субмикронные зерна (в ряде металлов, например, в меди размер зерен достигает 10 нм и менее) [24, 26]. Особенно эффективно измельчение (фрагментация) зерен происходит при больших сдвиговых пластических деформациях. Разработаны также методы глубокой деформации при криогенных температурах и показано, что снижение температуры деформации до азотных и гелиевых температур приводит к существенному усилинию процессов фрагментации в однофазных и многофазных материалах. ИПД применяется не только для получения на-

Таблица 3.2. Основные технологии, применяемые в исследованиях и в промышленных технологических процессах



ноструктурированных металлов, сплавов и интерметаллидов с высокой пластичностью, но и некоторых хрупких соединений, например, карбида титана.

**Кристаллизационная технология** получения наноструктурных материалов непосредственно быстрой закалкой из жидкого состояния или контролируемой кристаллизацией аморфных материалов является также одним из наиболее распространенных методов для получения магнитных материалов, как магнитомягких, так и магнитожестких, например на основе Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [24].

**Механическое сплавление** (mechanical alloying) является комбинированным методом, использующим порошки и способы воздействия близкие по характеру к интенсивной пластической деформации, т. к. формирование наноматериалов происходит в результате высокоэнергетичного и различного по времени воздействия [23].

**Тонко-плёночные технологии** полученияnanoструктур и наноматериалов являются наиболее распространенными вследствие использования наноструктурной поверхности материалов в самых различных областях, от наноэлектроники и фотовольтаики до материаловедения. Основные технологии, применяемые в исследованиях и в промышленных технологических процессах представлены в таблице 3.2.

**Диагностика наноматериалов.** Специфика исследования наноматериалов заключается в возможности изучения нанокристаллов, т. е. образцов с размерами менее 100-200 нм. В принципе это методы, позволяющие изучать атомно-молекулярную структуру обычных кристаллических материалов.

Электронная микроскопия [27]. По сравнению со световыми микроскопами использование электронного луча позволяет существенно уве-

личить разрешающую способность. В настоящее время используются в основном просвечивающие и сканирующие растровые электронные микроскопы.

**Спектральные методы исследования.** К данным методам относятся методы исследования поверхности твердых тел, основанные на анализе энергетических спектров отраженных излучений, возникающих при облучении изучаемого материала электронами, ионами и фотонами. Такими методами являются электронная Оже-спектроскопия, в ее развитие внес значительный вклад казахстанский учёный В.В. Зашквара, масс-спектроскопия вторичных ионов, лазерный микрозондовый анализ и др.[12-15, 22-24, 26].

#### 4. Фуллерены, углеродные нанотрубки и графен

**Фуллерены.** Исследование распылённого графита методом масс-спектроскопии позволило обнаружить кластеры (многоатомные молекулы) углерода (рис. 4.1) [28-32]. Наиболее стабильными из них оказались молекулы с большим четным числом атомов, в первую очередь состоящие из 60 и 70 атомов ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ , рис. 4.2). Как отмечено в гл. 2 новые, кластерные формы углерода были названы фуллеренами. Они представляют собой замкнутые молекулы углерода, в которых все атомы расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников и имеют насыщенные ковалентные связи. Атомы углерода расположены на поверхности сферы или сферида молекулярных структур, с определённой кристаллографической симметрией, характерной для структуры алмаза, но имеющей уникальные свойства фуллеренов. Все ковалентные связи у них насыщены, поэтому отдельные молекулы взаимодействуют между собой только посредством Ван-дер-Ваальсовых сил.

Кристаллическая форма фуллеренов – **фуллериты** создаются из сферических молекул и имеют чрезвычайно высокую твёрдость. Структура фуллеренов позволяет их легировать атомами или молекулами других химических элементов, т. е. получать легированные фуллерены. С использованием высокого давления или лазерного облучения создают соединения из двух фуллереновых молекул (димер) или цепочки мономеров.

Классическим способом получения фуллеренов является испарение в вакууме углерода с

получением перегретого (до  $10^4$  К) углеродного пара [30, 32], который охлаждают в струе инертного газа-носителя (например, гелия) и осаждают в виде порошка, в котором присутствует в основном малые кластеры до  $C_{25}$  и большие  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Малые кластеры не являются стабильными образованиями, поэтому разделение изотопов легко реализуются, например, методами порошковой металлургии. Подбирая параметры процесса можно получить молекул и с большим числом атомов ( $C_{100}$  и более).

Для синтеза фуллереновых композитных пленок (толщиной 200-600 нм) используется метод вакуумного термического напыления смеси заданного состава на подложки, например на GaAs [33]. Очень большая твердость кристаллической формы фуллеренов позволяет производить из них фуллеритовые микро- и наноинструменты для обработки и испытаний сверхтвердых материалов, в том числе и алмазов. Например, фуллеритовые пирамидки из  $C_{60}$  используются в атомно-силовых зондовых микроскопах. Фуллерены и соединения на их основе также являются перспективными материалами для созданияnanoструктур. Так в [34] показано, что фуллереновые пленки могут быть использованы для создания двумерных фотонных кристаллов. Причем оптические свойства фуллереновых пленок можно изменять за счет введения в них добавок полупроводниковых материалов, например CdSe и CdTe [35].

**Нанотрубки.** Углеродные нанотрубки (УНТ) были открыты С. Иджимой в 1991 г. в продуктах электродугового испарения графита [36]. УНТ – протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графенов (рис. 6.3). Графен же представляет собой одну плоскость графита, отделенную от объёмного кристалла. Среди наиболее важных свойств УНТ в первую очередь следует назвать связь между геометрической структурой нанотрубки и ее электронными характеристиками [31, 32, 36-38]. В зависимости от угла ориентации графеновой плоскости, составляющей нанотрубку, относительно ее оси (хиральности, т. е. направления закручивания их решетки относительно продольной оси) нанотрубка может иметь металлические или полупроводниковые

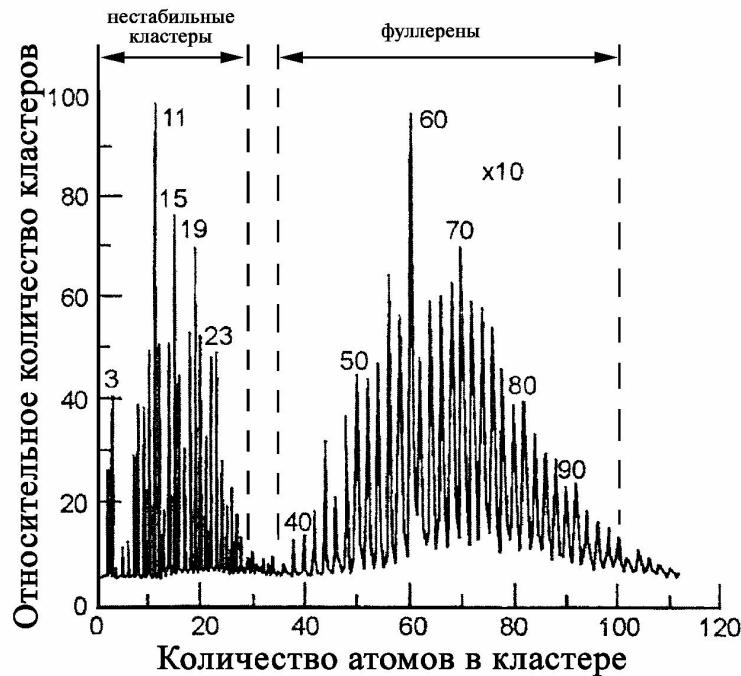


Рис. 4.1. Время-пролетный масс-спектр углеродных кластеров, получаемых при лазерном испарении графита [24,31]

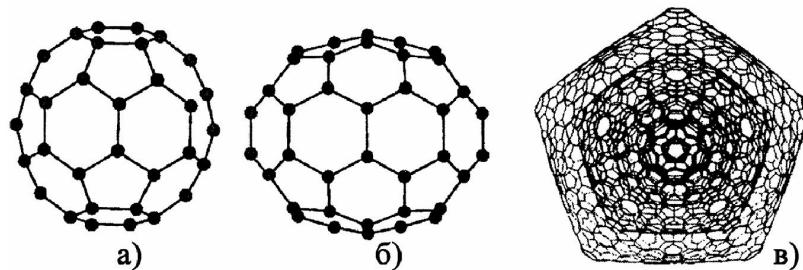


Рис. 4.2 – Фуллереновые молекулы: а)  $C_{60}$ , б)  $C_{70}$ , в) прогноз молекулы фуллерена, содержащей более 100 атомов углерода [28-32]

свойства. Хиральность и диаметр полупроводниковых УНТ определяют такой их фундаментальный параметр, как ширина запрещённой зоны. Очевидно, что практическая реализация полупроводниковых УНТ позволит разработать наносхемы чрезвычайно малых размеров, что приведёт к революционным преобразованиям во многих областях техники, в частности, в области миниатюризации современных компьютеров.

Важным фундаментальным свойством УНТ является более высокая напряженность электрического поля в окрестности головки нанотрубки, которое превышает в сотни раз среднюю по объему напряженность электрического поля, создаваемого внешним источником. Это, в свою очередь, приводит к аномально высокому значе-

нию тока эмиссии при сравнительно низком напряжении, приложенном к УНТ. Таким образом, появляется возможность создания нового класса электронных приборов на основе УНТ эмиттеров, отличающихся аномально малыми попечерными размерами и низким напряжением питания, что открывает перспективы создания дисплеев микронных толщин.

Развитая поверхность и структура УНТ определяет их уникальные электрохимические и сорбционные свойства при реализации условий их заполнения газообразными либо жидкими веществами. Расстояние между слоями в многослойной углеродной нанотрубке близко к соответствующему значению для кристаллического графита (3,4 нм). Это расстояние достаточно для разме-

щения внутри УНТ другого вещества, а графитовая оболочка обеспечивает достаточно хорошую защиту содержащегося в ней материала от внешнего химического либо механического воздействия. Поэтому УНТ можно рассматривать как уникальную емкость для хранения веществ, находящихся в газообразном, жидком или даже в твердом состоянии.

Чрезвычайно привлекательны для прикладных целей механические свойства УНТ. Нанотрубки обладают аномально высокой прочностью на растяжение и изгиб, что уже сейчас позволяет применить их в качестве активных элементов измерительных устройств, определяющих нанометровую структуру поверхностей. Введение даже небольшого количества УНТ в состав композитных полимерных материалов существенно улучшает механические характеристики последних. Обнаруженная недавно связь между электрическими свойствами УНТ и приложенной механической нагрузкой открывает начало исследованиям акустооптических явлений в нанометровом масштабе. Итогом работ может стать разработка и создание сверхминиатюрных преобразователей механического сигнала в электрический (и обратно), что в конечном счете способно изменить состояние современных акустических устройств. Как видно, область возможных применений УНТ в научных исследованиях и современных технологиях необычайно широка.

**Графен.** Графен (англ. graphene) — слой атомов углерода, соединенных посредством  $sp^2$  связей в гексагональную, двумерную кристаллическую решетку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла. По оценкам графен обладает большой механической жесткостью, высокой электропроводностью и теплопроводностью. Эти уникальные физико-химические свойства (см. также пояснения к рис. 4.3) открывают большие перспективы для использования графена в самых различных приложениях, в частности в наноэлектронике. **Метод получения графенов и первые систематические исследования были выполнены А. Геймом с сотрудниками в Манчестерском университете и Центре Нанотехнологий, которым он и руководит (Andre Geim, University of Manchester, England [39-42].** Им предложен способ получения графена, заключающийся в механическом

отщеплении или отшелушивании слоев графита. Этот метод является довольно простым и гибким, поскольку позволяет работать с слоистыми кристаллами, то есть с теми материалами, в которых слои двумерных кристаллов слабо связаны по сравнению с силами в плоскости. Однако он не пригоден для использования в масштабном производстве, поскольку это ручная процедура. Другой известный способ — это метод термического разложения подложки карбида кремния может быть использован в промышленном производстве [43]. Данный материал не является просто кусочком других аллотропных модификаций углерода, графита или алмаза. Из-за особенностей энергетического спектра носителей он проявляет специфические, в отличие от других двумерных систем, электрофизические свойства [40-42].

Графен является двумерным кристаллом, состоящим из одиночного слоя атомов углерода, собранных в гексагональную решетку. Его теоретическое исследование началось задолго до получения реальных образцов материала, поскольку из графена можно собрать трёхмерный кристалл графита. Модель графена долгое время была базовой для построения теории этого кристалла. Графен является полуметаллом, и в зонной структуре графена отсутствует запрещенная зона, причём в точках соприкосновения валентной зоны и зоны проводимости энергетический спектр электронов и дырок линеен как функция волнового вектора. Такого рода спектром обладают безмассовые фотоны и ультраквазиволновые частицы, а также нейтрино. Поэтому говорят, что эффективная масса электронов и дырок в графене вблизи точки соприкосновения зон равна нулю. Но здесь стоит заметить, что, несмотря на сходство фотонов и безмассовых носителей, в графене существует несколько существенных различий, делающих носители в графене уникальными по своей физической природе, а именно: электроны и дырки являются фермионами, и они заряжены. В настоящее время аналогов для этих безмассовых заряженных фермионов среди известных элементарных частиц нет. Интерес же к графену появился снова после открытия углеродных нанотрубок, поскольку вся первоначальная теория строилась на простой модели нанотрубки как развёртки цилиндра, поэтому теория для графена в приложении кnano-

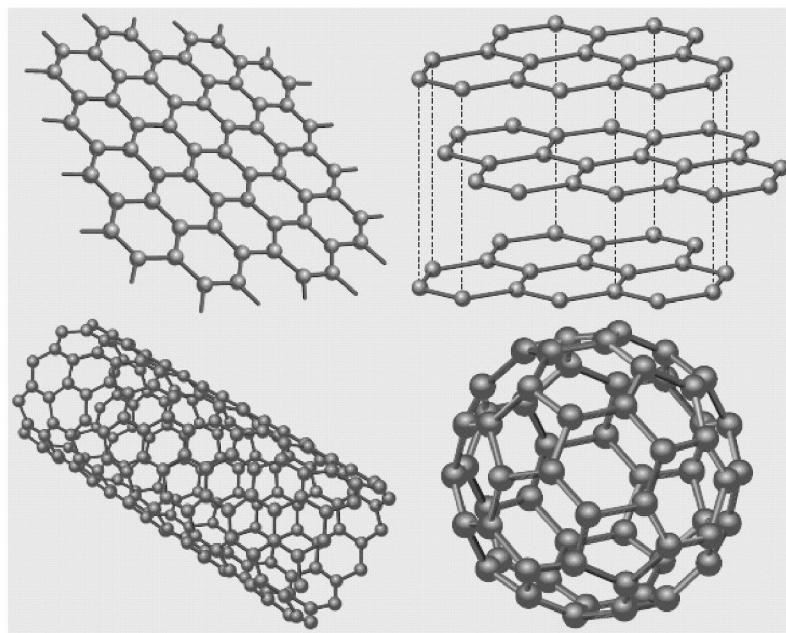


Рис. 4.3. Графен (в левом вернем углу) двумерная гексагональная 2D структура углеродных атомов является основой графита (3D), нанотрубки (1D) и фуллерена (0D). Каждый атом имеет 4 валентных электрона, 3 из которых связаны ковалентной связью с тремя другими, а четвёртый свободный обеспечивает громадные плотности токов  $\sim 10^8 \text{ A/cm}^2$ , что  $\sim$  на 2 порядка больше, чем у меди

трубкам хорошо проработана. Однако только с разработкой методов получения графена были измерены проводимость, эффект Шубникова – де Гааза, квантовый эффект Холла и др. В настоящее время объём исследований значительно возрастает, а основные теоретические положения получают экспериментальные подтверждения. Недавно в одном из **ведущих мировых центров в области нанотехнологий в Наноцентре Колумбийского университета**, одним из руководителей которого является Нобелевский лауреат Хорст Штормер. В его группе были изготовлены структуры для управления плотностями токов в графене. Эти и другие исследования открывают перспективы создания электронных приборов нового поколения с использованием графенов [44].

### 5. Метаматериалы

**Метаматериалы** (от греч. «мета» – «за пределами», «сверх») – это композитные искусственные наноматериалы, не встречающиеся в природе и обладающие уникальными свойствами, например отрицательным (или левосторонним) коэффициентом преломления, который проявляется при одновременной отрицательности диэлектрической и магнитной проницаемости [45–49] (рис. 5.1). Благодаря тому, что метаматери-

алы обладают отрицательным показателем преломления, они идеальны для маскировки объектов, так как их невозможно обнаружить средствами радиоразведки в определённом диапазоне частот, например, технология «Стэлз». Созданиеnanoструктурированных материалов, делающих невидимые предметы, это только одно из приложений метаматериалов. Первым материалы с отрицательным показателем преломления исследовал советский физик В. Веселаго [45] и предсказал их основные, необычные свойства.

Однако его интенсивные исследования были продолжены спустя почти 30 лет, и было показано, что материал с отрицательным коэффициентом преломления может захватывать и фокусировать слабые затухающие (эманесцентные) волны. Кроме того, были изготовлены наноматериалы с отрицательным показателем преломления. Одним из **ведущих центров в области исследований метаматериалов является Лаборатория Блэккета в Империал Колледж, Англия, а работами руководит Дж. Пэндрью [46–49]**. Недавно [50, 51] из метаматериала с отрицательным коэффициентом преломления были созданы уникальные линзы. Траектория каждого луча, исходящего из расположенного вблизи источника, становится точно переверну-

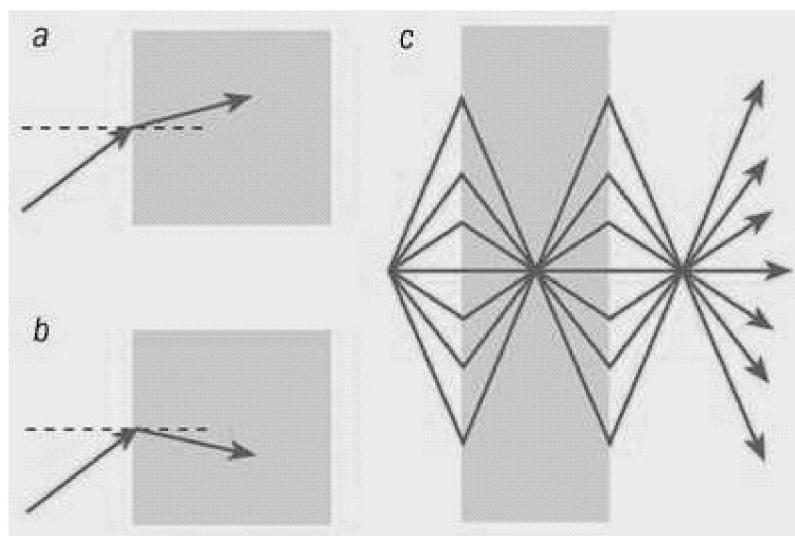


Рис. 5.1. а) обычное преломление; б) преломление в материале с отрицательным показателем преломления; в) линза из материала с отрицательным показателем преломления

той, когда он входит в пластину с  $n=1$ , таким образом, что все лучи фокусируются в центре материала, а затем еще раз за пластиной (рис. 5.1, в). Обычные линзы с положительным коэффициентом преломления собирают и фокусируют световые волны, испускаемые объектом, создавая таким образом изображение. Однако, объекты также испускают слабые затухающие волны («эванесцентные» волны), которые содержат много информации о микроскопической структуре объекта. Эти волны значительно труднее измерять, потому что они экспоненциально затухают и никогда не достигают поверхности изображения. Это явление известно в оптике как дифракционный предел, который преодолён с появлением метаматериалов.

Линзы из метаматериалов, построенные для оптического спектра, будут использоваться для проектирования нового поколения электронных устройств в масштабе нанометров, для создания новых типов телескопов и микроскопов высокого разрешения, а также для разработки мощных лазеров, которые будут при той же энергии накачки давать на несколько порядков более мощный и разрушительный по силе импульс света.

## 6. Спинtronика

**Спинtronика** (spintronics) является областью квантовой электроники, в которой для физического представления информации наряду с зарядом используется спин частиц, связанный с

наличием у них собственного механического момента [12, 52, 53].

Спин (от англ. spin — верчение, кружение) можно было бы представить как результат вращения частицы вокруг своей оси, однако несмотря на наглядность такого представления и очевидный смысл самого термина, классическая физика не может объяснить появление спина в результате вращательного движения частиц в трехмерном пространстве. Последовательное объяснение дает лишь релятивистская квантовая электродинамика. Каждая элементарная частица характеризуется спиновым квантовым числом. Оно может быть только положительным целым ( $0, 1, 2, \dots$ ) или полуцелым ( $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ). Например, спин фотона равен 1, а спин электрона —  $-1/2$ .

Кроме механического спинового момента, некоторые частицы могут обладать также магнитным спиновым моментом. Например, магнитный момент фотона равен нулю, а магнитный момент электрона отличен от нуля (рис. 6.1). Если рассматривать перенос заряда при движении частиц, то мы приходим к понятию обычного электрического тока. Если рассматривать перенос спина, то получаем спиновый ток (механический и магнитный). В обычных условиях спины с различной ориентацией компенсируют друг друга, поэтому спиновый ток равен нулю. Если спины всех частиц принимают одну и ту же ориентацию, возникает макроскопическая намагни-

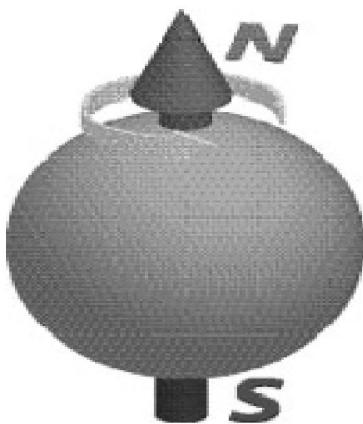


Рис. 6.1 (пояснения в тексте)



Рис. 6.2 (пояснения в тексте)

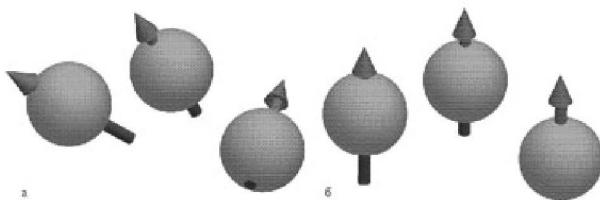


Рис. 6.3 (пояснения в тексте)

ченность вещества. Электроны с заданным состоянием спина называют также поляризованными электронами. Таким образом, использование магнетизма веществ — частный случай спинtronики. Спинtronика — устоявшийся термин, но существуют разные его толкования: электроника переноса спина (*spin transport electronics*), электроника, основанная на спине (*spin-based electronics*), или просто спин-электроника (*spin-electronics*).

Магнитным спином обладают не только электроны, но и некоторые другие элементарные частицы, а также ядра некоторых атомов. В наше время спинtronика изучает магнитные и магнитооптические взаимодействия в полупроводниковых структурах, динамику и когерентные свойства спинов в конденсированных средах, а также квантовые магнитные явления в структурах нанометрового размера. Наряду с ранее известными магнетиками, по мере развития спинtronики, появились новые магнитные полупроводники (рис. 6.2, г). Это вещества, которые одновременно могут быть магнитными, полупроводниковыми и оптическими средами. Зонная структура магнитного полупроводника (г) отличается от зонной структуры полупроводников (в), металлов (а) и диэлектриков (б) наличием особой третьей зоны, которая образуется электронными d- и f-оболочками атомов переходных или редкоземельных элементов. Экспериментальная техника спинtronики включает в себя магнитооптическую спектроскопию с высоким (фемтосекундным) временным разрешением, микромеханическую магнитометрию, атомно- и магнитосиловую сканирующую микроскопию субатомного разрешения, сканирующую оптическую микроскопию ближнего поля, спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и многое другое. Химические, литографические и молекулярно-кластерные технологии позволяют создавать для спинtronики разнообразныеnanoструктуры с необходимыми магнитными свойствами.

В обычной твердотельной микроэлектронике информация представляется с помощью электрического заряда. Состояние магнитного момента при этом не задано, и собственные моменты частиц ориентированы хаотично (рис. 6.3, а). Спинtronика отличается тем, что использует дополнительную возможность представления информации с помощью магнитного момента квантовых частиц (рис. 6.3, б). Одно из явлений спинtronики, названное гигантским магнитным сопротивлением (GMR), в конце 1990-х годов было использовано в магнитных головках жестких дисков. В результате емкость дисков за пять лет выросла в сто раз.

Одним из ведущих мировых институтов является Центр спинtronики и квантовых вычислений Калифорнийского университета в Санта-Барбаре, которым руководит

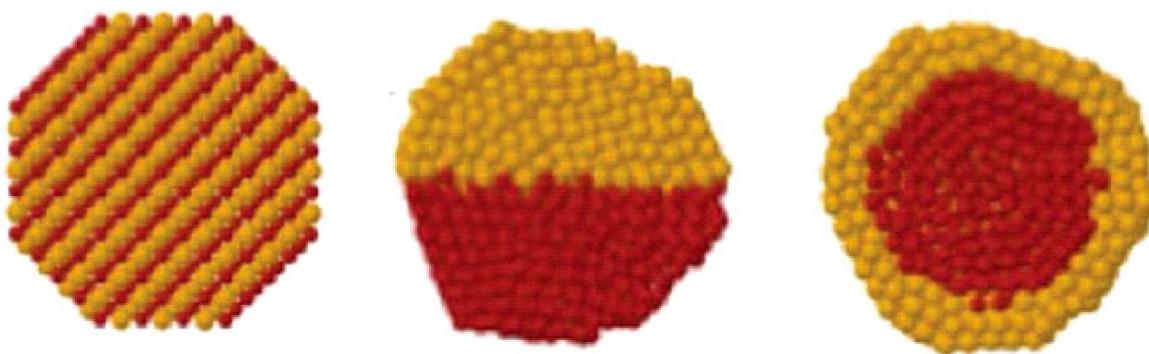


Рис. 7.1. Различные фазы наносплавов, например, золото-платина

**Давид Авшалом (David Awschalom).** Среди последних работ Центра – исследования перспективных спинtronических устройств на магнитных моментах ядер атомов, которые в том числе могут быть использованы для создания квантового компьютера. Высокое быстродействие устройств спинtronики может также достигаться за счет того, что здесь не обязательно перемещать в пространстве заряд и связанную с ним массу. Для переключения состояния достаточно лишь развернуть спин в обратном направлении.

В настоящее время активно ведется разработка спиновых полевых нанотранзисторов (spin-FET) с переносом заряда и нанотранзисторов с переносом спина.

## 7. Водородная энергетика

Использование водорода в качестве экологически чистого источника энергии во многом зависит от решения проблемы эффективного способа его хранения и транспортировки и разработки топливных ячеек. Согласно требованиям Международного энергетического агентства системы хранения должны содержать не менее 5 масс % водорода и выделять его при температуре не выше 373 К. Для использования в качестве водородо-аккумулирующих матриц исследуются гидриды фуллеренов C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> (максимальный состав C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>) содержат до 6 масс % водорода. Характеристики сорбции водорода углеродными нанотрубками и нановолокнами показывают, что содержание водорода в них может достигать до 10% [12,13, 31].

Одним из мировых лидеров в области водородной энергетики и в целом по ряду перспективных направлений науки и их приложениям является Аргонская Национальная лаборатория (АНЛ), США (<http://www.anl.gov>). В этой

лаборатории в течение многих лет успешно работает наш соотечественник, известный учёный д.ф.-м.н. Зияттolla Инсепов. Им выполняются важные работы в области функциональных наноструктур и приборов. В частности, предложены и исследуются [54,55] процессы генерация Релеевских волн на поверхности УНТ для ускорения газов и жидкостей внутри трубок до больших скоростей, своеобразный нанонасос. Этот принцип очень избирателен по массе атомов газа, поэтому может быть использован для очистки и разделения смесей.

Кроме того, в АНЛ изучаются металл-гидраты, такие как Ca (BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg/MgH<sub>2</sub>, LiBH<sub>4</sub>, которые могут аккумулировать значительные концентрации водорода, т. е. резервуары для его хранения [56]. Однако водород может легко освобождаться из них при необходимости, т. е. процесс обратим. Для пропускания водорода в одном направлении используются наномембранны. Разрабатываются также специальные наносплавы с размерами зерен, порядка 10-100 нанометров (рис. 7.1), которые могут захватывать большое число атомов водорода [57]. Для разработки топливных элементов, т. е. решения другой важной задачи водородной энергетики, в АНЛ используется принцип реакции водорода и кислорода в структурах типа Direct Methanol Fuel Cell. Водород поступает на вход такой ячейки в виде продукта, полученного из нефти и газа (метанол, этилен и др.), а на выходе электричество и вода.

Проблема в разработке технологии получения недорого катализатора. При создании технологий получения наносплавов и топливных ячеек в АНЛ открываются реальные перспективы создания конкурентоспособного промышленного водородного двигателя.

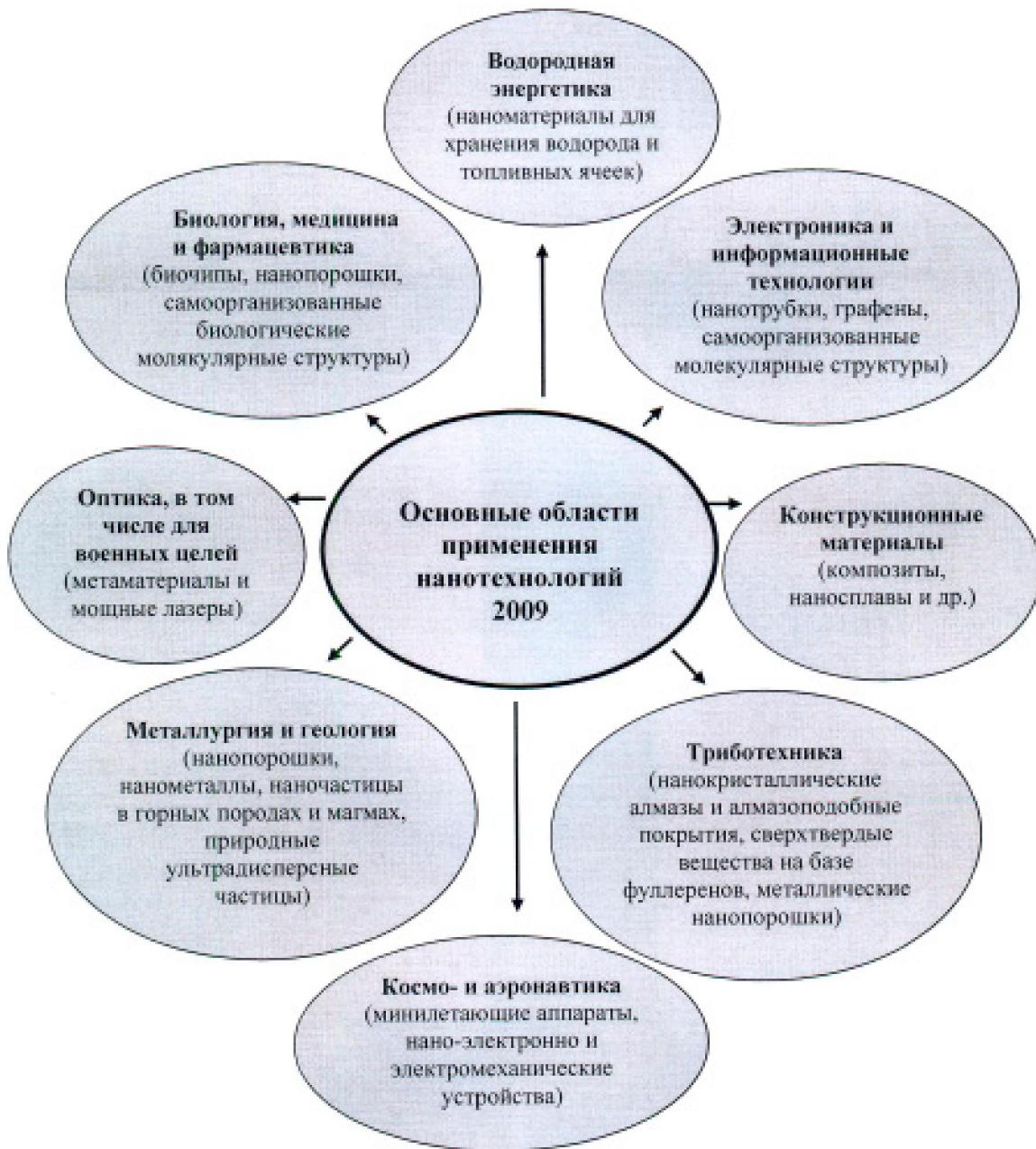


Рис 7.1. Основные области использования наноматериалов

## 8. Применение наноматериалов

Практическое использование различных наноматериалов, и, в первую очередь нанопорошков, началось гораздо раньше появления термина нанотехнологии. Вместе с тем, использование нанотехнологий в наноэлектронике и нанометаллургии, наряду с открытием атомных микроскопов и фуллерена, инициировало их возникновение в других отраслях науки и техники и вызвало стремительное развитие материаловедения, энергетики, электротехники, информатики, машиностроения, медицины, сельского хозяйства.

Наряду с информационными и биотехнологиями, нанотехнологии являются по праву основой научно-технического развития земной цивилизации в XXI веке [8, 10-14, 21-26, 58]. Эффект от коммерциализации продуктов нанотехнологий только в отдельных отраслях высокоразвитых стран исчисляется сотнями миллионов долларов США. На рис. 8.1 приведены основные области использования наноматериалов, большая часть которых рассмотрена в данном обзоре. Фактически наноматериалы уже используются в ряде производств, но их применение сдерживается

недостаточным развитием аналитических средств, пригодных для работы в нанометровом масштабе. Приведем лишь некоторые примеры промышленных процессов, непосредственно связанные с нанотехнологиями и наноматериалами.

Посредством нанопористого материала (с размером пор от 10 до 100 нм) производится отделение мелкодисперсных загрязняющих агентов; некоторые химические компании разработали армированные наночастицами полимерные материалы для замены металлических элементов автомобильных конструкций; наночастицы применяются вместо сажи как компоненты в производстве автомобильных шин и некоторых полимерных материалов; налажено производство различных наноматериалов для строительства, уже сегодня при помощи нанотехнологий производят цемент, керамику, металлические сплавы, пластмассы, лакокрасочные и новые композиционные материалы, отличающиеся высокой однородностью; науглероживание поверхности или нанесения карбидных покрытий сnanoструктурой используется для получения новых типов режущих инструментов и для различных применений в электронике, химии и технике; новые типы чипов (криSTALLов с электронными схемами) с более высоким уровнем сложности и функциональных характеристик и интегрированные с датчиками систем для создания нового поколения компьютеров и развития беспилотной аэронавтики.

## 9. Исследования в Казахстане

Как отмечено во введении, Программа «Развитиеnanoнауки и нанотехнологий на 2007-2009 гг.» принята и в нашей стране. Выделенные для реализации этой программы ~280 млн тенге распределены между 85 проектами. Однако исследования в процессах образования нанокластеров [59] и углеродных материалов [60] были начаты гораздо раньше, а в 2003 г. появились публикации о необходимости Государственной программы для координации работ в этой области [61].

Отметим некоторые перспективные для практического использования результаты, полученные при выполнении данной Программы. Методом механохимического капсулирования кварцевых частиц в металлоуглеродные оболочки синтезированы магнитных адсорбенты на основе минерального и техногенного сырья, которые предназначены для очистки воды. Разрабо-

тана технология карбонизации природных продуктов для изготовления электродов литий-ионных аккумуляторов и предложены способы синтеза углеродных наноматериалов (фуллеренов и нанотрубок в режиме горения углеводородов [60]. Из ультрадисперсных порошков получены наномодификаторы, существенно улучшающие свойства бетонов [62], а с использованием модификации микронизированной тенгизской серы нанодисперсными волокнистыми частицами получены нанокомпозитные строительные материалы [63]. Предложен метод механохимического синтеза нанопокрытий. Особенность его состоит в том, что он не имеет ограничений при выборе материалов покрытия и подложки. Этим методом получены уникальные Ti-Al покрытия на поверхности титана и алюминия и показана возможность нанесения различных композиционных слоев, состоящих из оксидов, нитридов или карбидов [64]. Разработаны методы синтеза оксидных наноплёнок на основе Zn и Sn, для применения в качестве проводящих покрытий или изготовления сенсоров [65]. С целью получения железофосфидных нанокристаллических сплавов исследуются метастабильные системы из местного природного и техногенного сырья, что позволит существенно снизить их стоимость [66].

Одним из примеров использования нанотехнологий в геологии является извлечение тонкодисперсных руд из черносланцевого углеродсодержащего субстрата. Тонкодисперсные руды – это огромный резерв благородных металлов, не используемый в настоящее время. Показано, что наночастицы в них являются индикаторами месторождений золота и платиноидов в черносланцевых толщах. Разрабатывается технология обогащения с применением механохимической активации и извлечения полезных компонентов тонкодисперсных руд на основе изучения наноформенных ассоциаций благородных металлов с рудными инерудными компонентами [67].

На основании заключительных отчетов должны быть отобраны проекты для практической реализации и продолжения научных исследований. Крайне необходимо продление Государственной программы на 2010-2012 гг., поскольку предварительный анализ выполнения проектов показывает, что положительные результаты гораздо весомее скромных финансовых затрат на Программу.

## 10. Перспективные направления для Казахстана. Рекомендации.

Нанометаллургия, в том числе порошковая, и наногеология наряду с методами, повышающими эффективность извлечения полезных ископаемых из первичных и вторичных руд (терриконов), а также научноёмкими технологиями глубокой переработки углеводородного сырья должны стать основой для технологического перевооружения и динамичного развития горно-металлургического комплекса страны. Другой не менее важной отраслью, в которой необходимо замена основных фондов, является электроэнергетика. Учитывая, что углеводородная энергетика является основной в производстве электроэнергии, высокотехнологичным техническим разработкам по созданию энергокомплексов нового поколения и нанотехнологиям по очищению выбросов должно также придаваться первостепенное значение.

Наноматериалы, наноструктуры и установки для водородной энергетики, фотovoltaики и других видов нетрадиционной и возобновляемой энергетики, включая технологии получения нанопорошков для фармацевтической промышленности, являются также актуальными научно-техническими направлениями.

Основой для технологической реконструкции основных отраслей промышленности должны стать «трансференс технологий» из передовых стран и отечественные разработки. Для зарубежных и отечественных технологий необходимы проекты по высокотехнологичным производственным предприятиям «под ключ» или проекты по малотоннажным промышленным испытаниям. Отбор проектов должен проводиться Правительственной экспертной комиссией на основе конкурса по соответствующей тендерной документации.

Автор выражает благодарность Т.С. Турмагамбетову, А.К. Ахметову и М.М. Ахметову за помощь в подготовке материалов для данного обзора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики. // Российский химический журнал, 2002, Т. XLVI, №5. С.4-6. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>

2. Физическая энциклопедия / Под ред. А. Прохорова. М: «Большая Российская энциклопедия», 1998, в 5-ти томах.

3. Hutcheson G.D. The Economic Implications of Moore's Law, p.11-38, in: Into the Nano Era: Moore's Law Beyond Planar Silicon CMOS, 2009, Springer, v. 106, 345 p.

Moore G., Proc of the 50th International Solid State Circuit Conference, 2003, February 9-13, San Francisco, USA, p. 5-16.

4. DiVincenzo D.P., Quantum Computing, p.297-313, in: Into the Nano Era: Moore's Law Beyond Planar Silicon CMOS, 2009, Springer, v. 106, 345 p.

Kamins T.I. Beyond CMOS Electronics: Self Assembled Nanostructures, p.227-256, in: Into the Nano Era: Moore's Law Beyond Planar Silicon CMOS, 2009, Springer, v.106, 345 p.

5. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.// Acta mater., 2000, v. 48, p.1-29.

6. Gleiter H. In: Deformation of Polycrystals. Proc. of 2nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science (Eds. N. Hansen, T. Leffers, H. Lithold), Roskilde, RISO Nat. Lab., 1981, p.15-21.

7. Birringer R., Gleiter H., Klein H.-P., Marquard P. Phys. Lett. B, 1984, v. 102, p. 365-369.

8. NSTC, National Nanotechnology Initiative and Its Implementation Plan, Washington, D.C., 2002.

9. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. Лучинина В., Таирова Ю.: Ф-Мар., 2006, 552 с.

10. Handbook of Nanotechnology, Bhushan Ed., Springer, 2004, p. 1222. <http://kbogdanov1.narod.ru/nanotechnology/AFM.htm>

11. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М: Техн., 2005, 336 с.

12. Головин Ю. Введение в нанотехнологию. М.:Маш., 2003, 112 с.

13. Гусев А. Наноматериалы и нанотехнологии. М: Физмат, 2005, 416 с.

14. Алферов Ж., Коньев П., Сурик Р. и др. Нано- и микросистемная техника. 2003, №8, с. 3-13.

15. Андреевский Р. Наноматериалы: концепция и современные проблемы, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, с. 50-56.

16. Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E, Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, p. 57-61.

Binning G., Quate C.F., Gerber H., Phys.Rev.Lett., 1986, v. 56, p. 930-933.

17. Kroto H., Heath J., O'Brien S. Nature, 1985, v. 318, p. 162-163.

18. Глезер А. Российский химический журнал, 2002, т. XLVI, №5. с. 57-63.

19. Морохов И. и др., Успех. Физ. Наук, 1981, т. 133, с. 653-692.

20. Frenkel S. J. Phys. Chem., 2001, B, v. 105, p. 1268-1296.

21. Siffert P. and Krimmel E. Silicon. Evolution and Future of a Technology, 2004, Springer, p. 549.

22. Альмов М., Зеленский В. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: МИФИ, 2005. 52 с.

23. Лякишев Н., Альмов М., Добаткин С. Объемные наноматериалы конструкционного назначения. Металлы, 2003, №3, с.3-16.

24. Новые материалы. Под ред. Ю. Карабасова, М. МИСИС, 2002, 736 с.

25. Чвалун С. Природа. 2009, № 7, с.12

26. Валиев Р., Александров И. Наноструктурные мате-

- риалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000, 272 с.
27. Синдо Д., Окава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия, М.: Техносфера, 2006, 256 с.
28. Керл Р., Смолли Р. Фуллерены. В мире науки, 1991. №12, с.14-24.
29. Отах Г., Бучси Л. Chemical reactivity and functional of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes in Carbon, 1992. V.30. P.1203-1211.
30. Фуллер Р. Synergetics: explanation in the geometry of thinking, New York: Mac-Millan Publ., 1982. 876 p.
31. Иванова В. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. М.: Сайнс-Пресс, 2005, 208 с.
32. Dresselhaus M., Dresselhaus G., Elkund P. Science of fullerene and carbon nanotubes. New York: Academic Press, 1996, 965 p.
33. Макарова Т. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризированных фуллеренов. Физика и техника полупроводников, 2001, т. 35, вып. 3, с. 257-293.
34. Гаевский М., Когновитский С., Комиков С., Нашчекин А. Two-dimensional photonic crystal fabrication using fullerene films. Nanotechnology, 2000, №11, р. 270-273.
35. Нащекин А., Колмаков А., Сошиников И. и др. Применение концепции мультифракталов для характеристики структурных свойств композитных пленок фуллерена C<sub>60</sub>, легированных CdTe, Письма в ЖТФ, 2003, т.29, вып.14, с. 8-14.
36. Идзима С. Nature, 1991, v. 354, p. 56-63.
37. Елецкий А. В. УФН, 1997, v. 167, с. 945-955.
38. Saito R., Dresselhaus G. Dresselhaus M S Physical Properties of Carbon Nanotubes (London: World Scientific Publ., 1998).
39. Geim A. and MacDonald A. Physics Today, 2007, v. 60, p. 35-41.
40. Geim A., Novoselov K. Nat. Mat., 2007, v. 6, p.183-188. [www.nature.com/naturematerials](http://www.nature.com/naturematerials)
41. Geim A. and Kim P. Scientific American, 2008, № 4, p.90-97.
42. Geim A. E-MRS 2008, Graphene: Magic of Carbon Flatland, plenary paper.
43. Berger C. 2006, Science, v.312, p.1191-1196.
44. Kim P., Stormer H. Nature, 2009 (in print).
45. Веселаго В.Г. Успех. Физ. Наук, 1967, v.92, p. 517-527.
46. Pendry J. Contemporary Physics , 2004, v. 45, p. 191-202.c
47. Pendry J. Science, 2004, v.306, p. 1353-1355.
48. Wood B. and Pendry J. J. Phys.: Condens. Matter, 2007, v.19, :076208.
49. Pendry J. E-MRS 2008, Metamaterials: controlling electromagnetism, plenary paper.
50. Fang H. Science, 2005, v. 308, p. 534-539.
51. Parazolli K., Gregor P. Appl. Phys. Lett., 2009 (in print).
52. Zutic I., Fabian J. And Sarmo S. Rev. of Modern Phys., 2004, v.76, p.1-83.
53. Огнев А., Самардак А. Вестник ДВО РАН, 2006, № 4, с. 70-82.
54. Insepov Z., Wolf D., Hassanein A. Nano Letters 6, 2006, v.9, p. 1893-1895.
55. Insepov Z. New Nanopumping effects with Carbon Nanotubes, in Recent developments in modeling and applications of Carbon Nanotubes, 2009, Eds. Dr. Q. Wang, Dr. B.I. Jacobson, and Dr. K.M. Liew (invited paper).
56. Zarkevich, and D.D. Johnson, Phys. Rev. Letters, 2008, v.100, :040602-4.
57. Julius J., Nanoalloys: tuning properties and characteristics through size and composition, Faraday Discuss., 2008, v.138, p. 11-35.
58. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. Роко М., М.: Мир, 2002.
59. Мукашев Б., Абдуллин Х., Горелкинский Ю. Успехи Физ. Наук, 2000, т.170, с.143-155; Gorelkinskii Yu., et al., Mat. Sci.& Eng., 2008, B 147, p.258-262; Abdullin Kh., et al., Physica B: Condens. Matter, 2009, B149, in print.
60. Мансуров З. Вестник (серия химическая), 2008, 2 (50), с. 16-31; Mansurov Z., Some Applications of Nanocarbon Materials for Novel Devices, Eds. R. Gross, Nonoscale-Devices – Fundamentals, Springer, 2006, р. 355-368.
61. Мукашев Б. Нанотехнологии – прорыв в будущее. Казахстанская правда, 2003, 01.08. Наука и Высшая школа Казахстана, 2003, 15.08.
62. Соловьев В., Нурбатуров К., Де И. Свойства композиционных строительных материалов с наномодификаторами. Вестник НИИ стромпроекта, 2009, № 1-2 (18), с. 8-12.
63. Нурбатуров К., Бачилова Н., Де И. Свойства дисперсионноупрочненных серокомпозитов, Вестник НИИ стромпроекта . 2009. № 1-2 (15). С. 3-7.
64. Romakov S., Sha W., Ermakov E. and Mamaeva A. Characterization of interdiffusion grows of aluminized layer on Ti alloys, J.Alloys Compd. 2007.429. P. 143-155.
65. Mukhamedshina D., Mit' K., Beisenkhanov N/, Dmitriyeva E. and Valitova I. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2008 19:S382-S387.
- Gritskova E., Mukhamedshina D., Mit' K., Dolya N., Abdullin Kh. Physica B 2009, doi:10.1016/j.physb.2009.08.307.
- Mukashev B., Aimambetov A., Mukhamedshina D., Beisenkhanov N., Mit' K., Valitova L., Dmitrieva E. Superlattices and microstructures, 2007 г. V.10, p.103-109.
66. Намазбаев С., Левинтов Б., Бобир А. Перспективы создания производства нанокристаллических железофосфористых материалов в Казахстане. КИМС, 2007, №4, с. 58-62.
67. Марченко Л. Патент Республики Казахстан. 2003, № 3304.

### Summary

The brief analysis of studies and applications for nanotechnologies was done in review. It is noted that creation of new qualitative changing in the nano-objects or in their compositions is necessary for nanomaterials. The cause for creation unique properties of materials and systems, consisted of atomic and molecular clusters, are quantum and van der Waals intermolecular interactions depended on the properties and quantities of surface atoms, i. e. from the size of nanoclusters, and from the interaction of electrons with the particle surface and quantum size effects as well. Nanometallurgy, including powder metallurgy, and nanogeology, nanomaterials and nanostructures for hydrogen power engineering, photovoltaics and other renewable energy are considered as a perspective directions for Kazakhstan.

### Резюме

Осы шолуда нанотехнологияларды колдану мен оларды зерттеудің қысқаша талдауы берілген. Нанообъек-

тілерде немесе олардың құрамдас бөліктерінде пайда болған жаңа сапалық өзгерістер наноматериалдарга маңызды қажетті шарттар болып есептеле тіні анық көрсетілген. Молекулалар мен атомдардың кластерлерінен құралған жүйелер мен материалдардың берегейлігінің туындауына кванттық-механикалық және Ван-дер-Ваальсті молекулардың өсерлесуі себеп болады. Ол өсерлесудің байқалуы жазықтықтың беткі қабатына жақын орналасқан атомдардың құрамына және олардың санына бай-

ланысты болады, яғни нанокластерлердің өлшеміне, электрондардың беткі бөлшектері мен өсерлесуіне және кванттық-өлшемдік өсерге байланысты. Қазақстан үшін балашағы маңызды деген салалар ретінде нанометаллургия, соның ішінде ұнтақты нанометаллургия, наногеология, сонымен қатар наноматериалдар, наноқұрылымдар мен сутекті энергетикаға, фотовольтаикіге және тағы басқа қайта туындаушы энергетика көздеріне арналған қондырғылар қарастырылады.

*Физико-технический институт МОН РК,*

*г. Алматы*

*Поступила 29.10.09 г.*