

Каблов В.Ф., Крекалева Т.В.

Введение в нанотехнологию

Волжский

2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Каблов В.Ф., Крекалева Т.В.

Введение в нанотехнологию

Электронное учебное пособие



2020

УДК 620.22 (07)
ББК 30.3я73
К 122

Рецензенты:

канд. тех. наук, начальник лаборатории химической обработки труб и материалов
АО «ВТЗ»
Морозова М.С.;
канд. тех. наук, главный технолог АО «Тексдор»
Кравченко Е.В.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Каблов В.Ф.

Введение в нанотехнологию [Электронный ресурс] : учебное пособие
/В.Ф. Каблов, Т.В. Крекалева ; Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон.
текстовые дан. (1 файл: 2,5МБ). – Волжский, 2020. – Режим доступа:
<http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-3807-5

В учебном пособии представлен обзор современных методов создания и исследования наноструктурных материалов, изложены принципы работы электронных и зондовых микроскопов.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению бакалавриата 18.03.01 – «Химическая технология» и магистров по направлению 18.04.01 – «Химическая технология»

Илл. 34, табл. 1, библиограф.: 20 назв.

ISBN 978-5-9948-3807-5

© Волгоградский государственный
технический университет, 2020
© Волжский политехнический
институт, 2020

Содержание

Введение	4
1 Нанотехнология как междисциплинарное направление в науке и технике	6
1.1 Определение и междисциплинарность нанотехнологии	6
1.2 Характеристика основных видов наноматериалов	10
2 Способы получения наночастиц	16
2.1 Физические методы	17
2.2 Механохимические методы	22
2.3 Химические методы	23
3 Методы исследования наноматериалов	32
3.1 Просвечивающий электронный микроскоп	34
3.2 Сканирующие электронные микроскопы	37
3.3 Сканирующие зондовые микроскопы	40
3.3.1 Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа	42
3.3.2 Принцип работы атомно-силового микроскопа	44
3.3.3 Принцип работы сканирующего оптического микроскопа ближнего поля	47
3.4 Рентгеновские микроскопы	48
3.5 Автоионный микроскоп	56
Список литературы	58

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии в последние годы стали одной из наиболее важных и захватывающих областей знаний. Развитие нанотехнологий открывает большие перспективы при разработке новых материалов, совершенствовании связи, развитии биотехнологии, микроэлектроники, энергетики, здравоохранения и вооружения. Среди наиболее вероятных научных прорывов эксперты называют значительное увеличение производительности компьютеров, восстановление человеческих органов с использованием воссозданной ткани, получение новых материалов, созданных напрямую из заданных атомов и молекул, а также новые открытия в химии и физике.

Нанотехнологии базируются на понимании того, что частицы размером менее 100 нанометров (нанометр – это одна миллиардная доля метра, 10^{-9} м) придает сделанным из них материалам новые, уникальные свойства и поведение. Это происходит вследствие того, что объекты с размерами менее характерной длины (которая обусловлена природой конкретного явления) часто демонстрируют другую физику и химию, что приводит к так называемым размерным эффектам – новому поведению, зависящему от размера частиц. Так, например, наблюдали изменение электронной структуры, проводимости, реакционной способности, температуры плавления и механических характеристик при размерах частиц менее критических. Зависимость поведения от размеров частиц позволяет конструировать материалы с новыми свойствами из тех же исходных атомов.

Нанотехнологии имеют громадный потенциал для использования в чрезвычайно большом и разнообразном множестве практических областей – от производства более прочных и легких конструкционных материалов до уменьшения времени доставки наноструктурированных лекарств в кровеносную систему, увеличения емкости магнитных носителей и создания триггеров для быстрых компьютеров.

Учебное пособие предназначено для изучения дисциплины «Введение в наноматериалы и нанотехнологии» студентами, обучающимися по направлению бакалавриата 18.03.01 – «Химическая технология» и магистров по направлению 18.04.01 – «Химическая технология», а также может быть полезно при изучении других дисциплин направления «Химическая технология».

Целью освоения дисциплины «Введение в наноматериалы и нанотехнологии» является ознакомить студентов с основными понятиями нанотехнологий, с новейшими разработками и направлениями развития нанотехнологий, а также с методами получения и характеристикой основных наноматериалов и нанопродуктов, дать представление о широком прикладном значении нанотехнологий; привить навыки самостоятельной работы с современными научными первоисточниками, сформировать представления о современных методических подходах к получению наногетерогенных композитных систем и характерных особенностях микроструктуры, определяющих функциональные характеристики.

Изучение дисциплины способно оказать влияние на изучение курсов «Химическая модификация полимерных материалов»; «Рецептуростроение полимерных композиций»; «Наногетерогенные эластомерные материалы»;

«Химия и технология полимерных покрытий»; «Технология химических волокон»; «Общая технология полимерных материалов», «Технология переработки полимеров» и других дисциплин, а также для выполнения выпускной квалификационной бакалаврской работы и магистерской диссертации.

Ряд аспектов в полимерной науке рассмотрен в наших учебных пособиях и монографиях, а также работах других авторов, список которых приведен в рекомендуемой литературе.

Освещение вопросов нанотехнологии применительно к эластомерным материалам изложено в учебном пособии:

Спиридонова М.П., Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Лапин С.В. Нано-микрогетерогенные эластомерные материалы: Сборник "Учебные пособия". Выпуск 2, Волгоград: ВолгГТУ, 2015.

1 НАНОТЕХНОЛОГИЯ КАК МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

1.1 Определение и междисциплинарность нанотехнологии

Нанотехнология как междисциплинарное направление в науке и технике сформировалось в течение последних 20-25 лет и изучает объекты, размеры которых составляют примерно от 1,0 до 100 нм, или так называемые малоразмерные объекты. Важной и неотъемлемой задачей этого направления является разработка наноструктурных материалов: нанокристаллических, нанокомпозитных, нанофазных, нановолокнистых и т. д. Основные структурные элементы наноматериалов (кристаллиты, волокна, слои, поры) не превышают 100 нм. В задачу материаловедческих исследований входит установление многообразных связей между свойствами и структурой материалов с выявлением оптимальных наноструктур, что осуществляется в тесной связи с технологией изготовления и последующей эксплуатацией наноструктурных материалов, т. е. с нанотехнологией.

Изучение наноструктур и наноматериалов, как направление нанотехнологических и нанонаучных изысканий, базируется на нескольких фундаментальных и прикладных науках, а также на исследовательских методиках (рисунок 1).

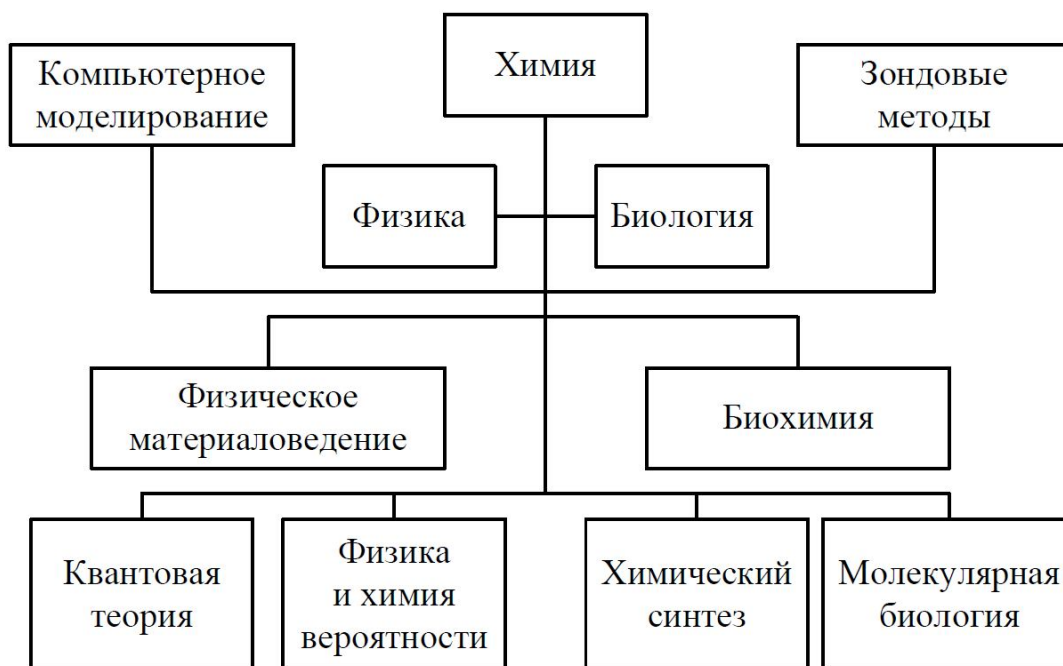


Рисунок 1 – Принципиальный базис нанотехнологии

Основой являются такие фундаментальные науки, как физика, химия и биология, на стыке которых находятся несколько интегративных направлений: квантовая теория (описывающая способы поведения и взаимодействия элементов наноструктур в нанометровом диапазоне), физическое материаловедение

(изучающая свойства наноматериалов), физика и химия вероятности (поскольку законы поведения материи приобретают не детерминированный, а вероятностный характер), химический синтез, биохимия и молекулярная биология (описывающие наноструктуры биологического происхождения и химические процессы синтеза наноструктур и протекающие в самих наноструктурах). Современная методология экспериментальных исследований предполагает также наличие моделей (в идеале адекватных компьютерным) исследуемых структур, а также методов получения информации о свойствах и структуре моделируемых объектов.

В данном учебном пособии приведено лишь описание отдельных представителей классов и не отражены в полной мере особенности современного наноструктурного направления нанотехнологии в целом. Чем же обуславливается современный интерес к нанотехнологии вообще и к исследованию наноструктур в частности?

С одной стороны, методы нанотехнологии позволяют получать принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превышающими их современный уровень. Это первостепенно важно для создания новой элементной базы для выпуска наноустройств будущего, независимо от физических принципов их функционирования.

С другой стороны, нанотехнология является весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, материаловедения, биологии, технологии, направлений в области интеллектуальных / самоорганизующихся систем, высокотехнологичной компьютерной техники и т.д.

Наконец, решение проблем нанотехнологии, в первую очередь исследовательских, выявило множество пробелов как в фундаментальных, так и в технологических знаниях. Все вышеперечисленное способствует концентрации внимания научно-инженерного сообщества в этом направлении.

Во многих странах (США, страны Европы, Япония, Китай и др.) приняты национальные программы, предусматривающие интенсивное развитие нанотехнологических исследований и разработок. Большое внимание уделяется и подготовке кадров.

Некоторые из приоритетных направлений нанотехнологии, позволяющих разрабатывать новые перспективные методы, материалы и устройства:

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

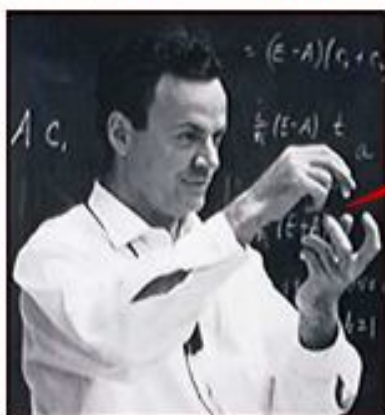
За последние два десятилетия идеи нанотехнологии и само содержание понятия «наноматериалы» получили существенное развитие.

Благодаря своим уникальным свойствам наноструктурные материалы (наноматериалы) занимают ведущее положение в материаловедении при активном расширении области применения в различных отраслях промышленности, медицине, биологии и других направлениях.

Термин «нанотехнология» впервые был использован японским ученым К. Танигучи в 1974 г. при обсуждении проблем обработки хрупких материалов. Принципиальное значение малоразмерных объектов было подчеркнуто нобелевским лауреатом Р. Фейнманом еще в 1959 г.

"Как много места там, внизу"

Днем рождения нанотехнологий считается 29 декабря 1959 г.



There's plenty of room at the bottom

Р. Фейнман в лекции 29 декабря 1959 г. "Как много места там, внизу" ("There's plenty of room at the bottom"), прочитанной перед Американским физическим обществом, отметил возможность использования атомов в качестве строительных частиц. Знаменит - среди прочего - фразой, которую рассматривают как "начало" нанотехнологии:

- "Принципы физики, поскольку я это вижу, не говорят против возможности маневрирования веществом атом за атомом".

Ричард Фейнман: один из величайших физиков-теоретиков 20-го в. Профессор Калифорнийского технологического института, Нобелевский лауреат 1965 г.

Рисунок 2 – Ричард Фейнман о возможности создания нанотехнологий

Некоторые идеи Р. Фейнмана были развиты Э. Дрекслером (Массачусетский технологический институт, США). В 1986 г. выходит его книга «Машины созидания: пришествие эры нанотехнологии». Основываясь на биологических моделях, автор ввел представления о молекулярных робототехнических машинах. В противовес традиционному технологическому подходу «сверху-вниз» (типичный пример – измельчение) применительно к миниатюризации интегральных схем было обращено внимание на стратегию «снизу-вверх» (имеется в виду атомная и молекулярная сборка, о чем ранее упоминал Р. Фейнман).

В 1990 г. в компании IBM с помощью сканирующего туннельного микроскопа была сложена аббревиатура IBM из 35 ксеноновых атомов на грани (110) никелевого монокристалла, что блестяще подтвердило реальность идей атомной архитектуры и продемонстрировало возможности нанотехнологии.



Рисунок 3 – Отцы – основатели нанотехнологии

Параллельно развивались и концепции наноматериалов. Впервые они были сформулированы применительно к металлическим материалам Г. Глейтером (1981); им же был введен термин «нанокристаллические» материалы, позже стали использоваться такие термины, как «наноструктурные», «нанофазные», «нанокомпозитные» и т. д. Главная роль, согласно этой концепции, была отведена поверхностям раздела (границам зерен) как фактору, позволяющему существенно изменить свойства твердых тел путем модификации структуры и электронного строения, а также за счет легирования химическими элементами независимо от размеров их атомов и типа химической связи. Г. Глейтером был также предложен метод получения наноматериалов, заключающийся в сочетании изготовления ультрадисперсных порошков путем испарения – конденсации с их последующей вакуумной консолидацией при высоких давлениях, что обеспечивало получение дискообразных образцов диаметром до 10-20 мм и толщиной до 0,1-0,5 мм.

Научные исследования нанообъектов начинаются в XIX в., когда М. Фарадей (1856-1857) получает и исследует свойства коллоидных растворов высокодисперсного золота и тонких пленок на его основе. Отмеченное М. Фарадеем изменение цвета в зависимости от размера частиц – едва ли не первый пример исследования размерных эффектов в нанообъектах.

При уменьшении объектов до НАНОразмеров их свойства изменяются:

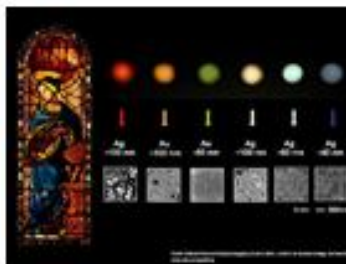
- цвет **зависит** от размеров
- прочность **увеличивается** в десятки раз
- температура плавления **падает** на сотни градусов
- реакционная способность веществ **растёт**
- появляется способность **к самосборке**
- появляются каталитические свойства и
- ????

$$\Delta P = \pm 2\sigma / r$$

$$-\Delta T = \frac{2\sigma T_{\text{пл}} V_{\text{м}}}{r \Delta H_{\text{фл}}}$$



Figure 2 The Shroud of Turin, dating from the 14th century A.D., is made from linen. Photographed with good temperature control, seen in (a) transmitted light and (b) reflected light.



Для 5-10 нм частиц золота, у которых температура плавления меньше на несколько сотен К.



Кремлевские звезды – пурпур из золота

Рисунок 4 – Зависимость свойств вещества от размера образца

Широкий интерес, который проявляется к ним в последнее время, обусловлен, по крайней мере, тремя обстоятельствами.

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

2) Нанотехнология оказалась весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, материаловедения, биологии, медицины, технологии, наук о Земле, компьютерной техники, экономики, социологии и др.

3) Решение проблем нанотехнологии выявило много пробелов как в фундаментальных, так и в технологических знаниях, что способствовало концентрации внимания научно-инженерного сообщества в этом направлении.

1.2 Характеристика основных видов наноматериалов

Наноматериалы имеют ряд структурных особенностей, которые обусловлены наличием параметров, которые могут относиться к структуре как в целом, так и к ее отдельным элементам. В свою очередь, структурные особенности наноматериалов находят свое отражение в необычном проявлении их свойств.

Поскольку наноматериалы лежат в основе создания наносистем, то свойства наносистем в значительной степени зависят от свойств наноматериалов.

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

Наноматериалы подразделяются по степени структурной сложности на наночастицы и наноструктурные материалы (рисунок 5-6).



Рисунок 5– Классификация наноматериалов по структурным признакам

Объектами нанотехнологии могут быть

- нанотрубки, фуллерены,
- атомные и молекулярные кластеры,
- нанокомпозиты,
- пористые материалы,
- ультрадисперсные порошки,
- фотонные кристаллы,
- супрамолекулярные ансамбли и устройства,
- тонкие пленки и поверхностные слои,
- мицеллярные системы и микроэмульсии,
- жидкие кристаллы,
- липосомы,
- биомембраны и др.

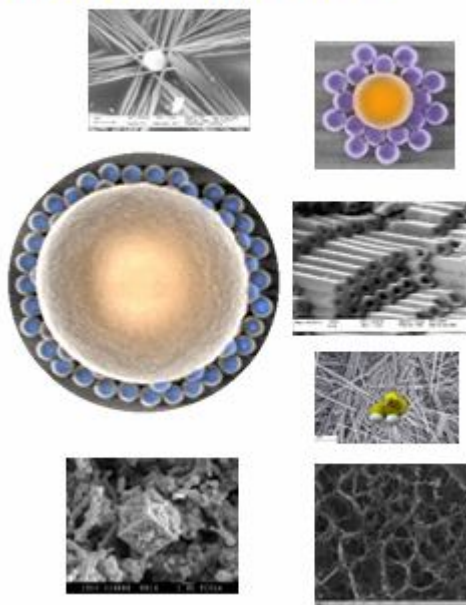


Рисунок 6 – Объекты нанотехнологии

Наночастицы представляют собой наноразмерные комплексы определенным образом взаимосвязанных атомов или молекул.

К наночастицам относятся:

1) нанокластеры, среди которых различают упорядоченные нанокластеры, характеризующиеся наличием определенного порядка в расположении атомов или молекул и сильными химическими связями, и неупорядоченные нанокластеры, характеризующиеся, соответственно, отсутствием порядка в расположении атомов или молекул и слабыми химическими связями;

2) нанокристаллы (кристаллические наночастицы), характеризующиеся упорядоченным расположением атомов или молекул и сильными химическими связями – подобно массивным кристаллам (макрокристаллам).

3) фуллерены, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру в виде сфероподобного каркаса;

4) нанотрубки, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру в виде цилиндрического каркаса, закрытого с торцов каркасными куполами;

5) супермолекулы, состоящие из «молекулы-хозяина» с пространственной структурой, в полости которого содержится «молекула-гость»;

6) биомолекулы, представляющие собой сложные молекулы биологической природы, характеризующиеся полимерным строением (ДНК, белки);

7) мицеллы, состоящие из молекул поверхностно-активных веществ, образующих сфероподобную структуру;

8) липосомы, состоящие из молекул особых органических соединений – фосфолипидов, образующих сфероподобную структуру.

Наноструктурные материалы представляют собой ансамбли наночастиц. В таких материалах наночастицы играют роль структурных элементов.

Наноструктурные материалы подразделяются по характеру взаимосвязи наночастиц на консолидированные наноматериалы и нанодисперсии.

Консолидированные наноматериалы – это компактные твердофазные материалы, состоящие из наночастиц, которые имеют фиксированное пространственное положение в объеме материала и жестко связаны непосредственно друг с другом.

К консолидированным наноматериалам относятся:

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

Нанодисперсии представляют собой дисперсные системы с наноразмерной дисперсной фазой.

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

- 1) нанопорошки, состоящие из соприкасающихся друг с другом наночастиц;
- 2) наносuspensions, состоящие из наночастиц, свободно распределенных в объеме жидкости;
- 3) наноэмульсии, состоящие из нанок капель жидкости, свободно распределенных в объеме другой жидкости;
- 4) наноаэрозоли, состоящие из наночастиц или нанок капель, свободно распределенных в объеме газообразной среды.

Особой разновидностью наноструктурных материалов являются биомолекулярные комплексы, которые так же, как и биомолекулы, имеют биологическую природу.

Довольно часто образцы различных наноструктурных материалов являются объемными (массивными), т.е. характеризуются микро- или макроразмерами, в то время как составляющие их структурные элементы являются наноразмерными.

В разных наноматериалах могут иметь место те или иные особенности проявления эффектов, связанных с малыми размерами составляющих их структур.

Так в нанокристаллических и нанопористых материалах резко увеличивается удельная поверхность, т.е. доля атомов, находящихся в тонком (~ 1 нм) приповерхностном слое. Это приводит к повышению реакционной способности нанокристаллов, поскольку атомы, находящиеся на поверхности, имеют ненасыщенные связи в отличие от атомов в объеме, которые связаны с

окружающими их атомами. Изменение соотношения атомов на поверхности и в объеме также может привести к атомной реконструкции, в частности, к изменению порядка расположения атомов, межатомных расстояний, периодов кристаллической решётки. Размерная зависимость поверхностной энергии нанокристаллов предопределяет соответствующую зависимость температуры плавления, которая для нанокристаллов становится меньше, чем для макрокристаллов. В целом в нанокристаллах наблюдается заметное изменение тепловых свойств, что связано с изменением характера тепловых колебаний атомов.

В ферромагнитных наночастицах при уменьшении размера ниже некоторого критического значения становится энергетически невыгодным разбиение на домены. В результате наночастицы превращаются из полидоменных в однодоменные, приобретая при этом особые магнитные свойства, выражающиеся в суперпарамагнетизме.

Весьма необычными свойствами в силу специфики своей структуры характеризуются фуллерены и нанотрубки, а также молекулярные и биомолекулярные комплексы, функционирование которых подчиняется соответственно законам молекулярной химии и биологии.

Особенности структуры и свойств индивидуальных наночастиц накладывают определенный отпечаток на структуру и свойства образуемых на их основе консолидированных наноматериалов и нанодисперсий. Типичным тому примером являются нанокристаллические материалы, которые характеризуются пониженной долей зерен и, соответственно, повышенной долей межзеренных границ в объеме материала. Одновременно в них происходит изменение структурных характеристик как зерен, так и межзеренных границ. В результате в нанокристаллических материалах существенно изменяются механические свойства. При определенных условиях эти материалы могут обладать сверхтвердостью или сверхпластичностью.

Таким образом, перечисленные виды наноматериалов весьма отличаются как по технологии изготовления, так и по функциональным признакам, их объединяет только характерный малый размер частиц, зерен, трубок, пор, определяющий структуру и свойства. Минимальный размер структурных элементов составляет 0,1-1,0 нм, т.е. по существу отвечает размерам отдельных атомов и молекул, максимальный размер – 100 нм установлен условно.

В практическом отношении особый интерес представляют электронные свойства наноструктур, обусловленные квантовыми эффектами. Наноматериалы служат основой для создания наносистем различного функционального назначения, которые подразделяются по принципу действия на электронные, оптические и механические. Действие электронных наносистем основано на преобразовании электрических сигналов, оптических – на преобразовании оптических (световых) сигналов в электрические и наоборот, механических – на преобразовании механического движения (рисунок 7).



Рисунок 7 – Прогноз экономических и социальных последствий внедрения нанотехнологий

В машиностроении используются конструкционные, инструментальные и триботехнические наноматериалы. Некоторые виды наноматериалов показали высокую эффективность в ядерной и водородной энергетике. В химической промышленности находят применение нанокатализаторы, наночастицы, газодатчики. В сельском хозяйстве получили распространение генно-модифицированные растения, животных, продукты питания, нанопрепараты обработки почвы. В медицине используются лекарственные нанопрепараты, медицинские наноматериалы, в частности, для целей имплантации, а также медицинский наноинструментарий. В охране окружающей среды применяются наноанализаторы газов и жидкостей, наноочистители воздуха и воды, нанопрепараты переработки отходов. Наноматериалы и наносистемы находят широкое использование в аэрокосмической промышленности, где требования к миниатюризации аппаратуры являются особенно жесткими.

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

На основе материалов с новыми свойствами уже сейчас создаются новые типы солнечных батарей, преобразователей энергии, экологически безопасных продуктов. Возможно, что именно производство дешевых, энергосберегающих и экономически безопасных материалов станет наиболее важным результатом внедрения нанотехнологий.

Уже созданы высокочувствительные биологические датчики (сенсоры) и другие устройства, позволяющие говорить о возникновении новой науки – нанобиотехнологии и имеющие огромные перспективы практического применения.

2 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

В настоящее время разработано большое число методов получения наночастиц, позволяющих весьма тонко регулировать размеры частиц, их форму и структуру. Способы получения наночастиц можно подразделить на две большие группы (рисунок 8).

В первую группу входят конденсация при сверхнизких температурах, химическое восстановление, фотохимическое и радиационное восстановление. Эти способы отражают подход «снизу вверх» (образование и рост частиц путем агрегации отдельных атомов) и характерны в основном для химических методов. Все методы «снизу вверх» можно разделить на два больших класса:

1) осаждение наночастиц из газовой фазы;

2) образование наночастиц в коллоидном растворе. Если осаждение из газовой фазы происходит с изменением состава вещества, его называют химическим, если химической реакции при осаждении нет, его именуют физическим.

Вторая группа включает способы, позволяющие на основе наночастиц получать наноматериалы и нанокомпозиты. Сюда входят различные варианты механохимического дробления, конденсация из газовой фазы, плазмохимические методы, лазерное испарение. Этот подход «сверху вниз» характерен для физических методов.

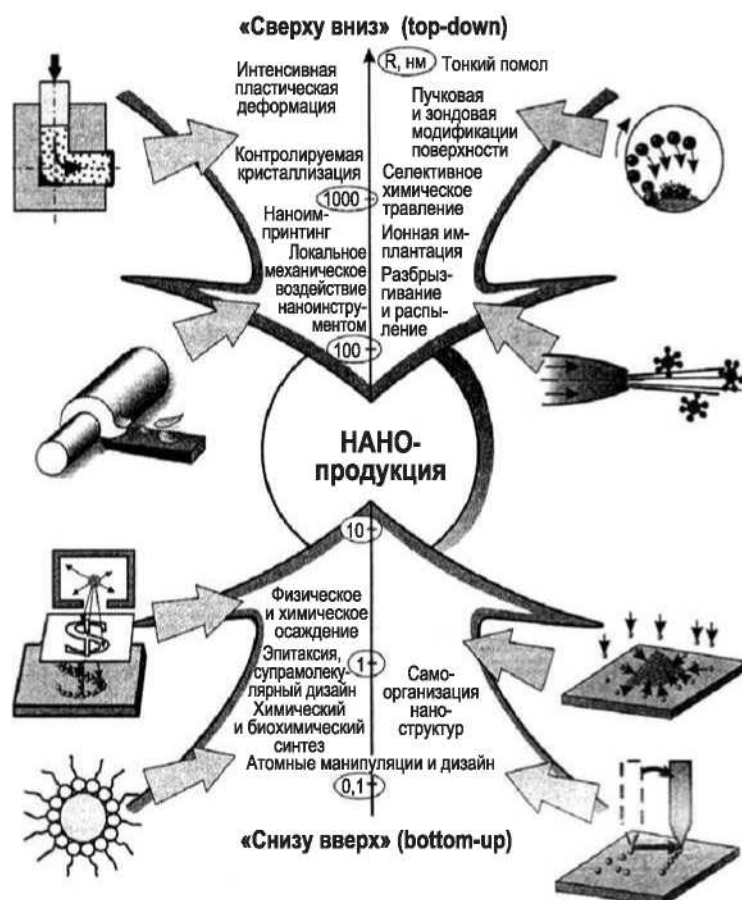


Рисунок 8 – Способы получения наносистем

Лауреат нобелевской премии Т.Сведберг предложил разделить методы получения дисперсий на две группы:

- диспергационные (измельчение или распыление макроскопической фазы);
- конденсационные (химическая или физическая конденсация).

В то же время их можно разделить на три группы:

- физические;
- химические;
- механохимические методы.

Практически все способы синтеза наночастиц приводят к их получению в неравновесном, метастабильном состоянии.

Получение наночастиц путем укрупнения атомов позволяет рассматривать единичные атомы как нижнюю границу нанохимии. Верхняя граница – это такое число атомов в кластере, при дальнейшем увеличении которого не происходит качественных изменений химических свойств и они становятся аналогичными свойствам, например, компактного металла. Число атомов, определяющих верхнюю границу, индивидуально для каждого элемента Периодической системы химических элементов. Стабильность наночастиц зависит не только от метода получения и использования стабилизаторов различной химической природы, но и от концентрации реагентов, рН среды, температуры и последовательности отдельных стадий.

2.1 Физические методы

К физическим способам синтеза наночастиц принято относить методы, использующие низкотемпературную плазму, катодное распыление, молекулярные пучки, сформированные различными источниками нагрева, электровзрыв, механическое диспергирование в его различных вариантах и др.

Измельчение (диспергирование) материалов механическим путем в мельницах различного типа широко использовалось и до эпохи нанотехнологий. Этот метод предусматривает измельчение компактного материала в шаровых или криохимических мельницах. Он вполне пригоден для получения дисперсных систем. Однако существует предел степени механического измельчения твердых тел, препятствующий устойчивому достижению измельчения до наноразмеров с узким распределением. К тому же высокие энергетические нагрузки на измельчаемый материал приводят к интенсивному взаимодействию образующихся наночастиц со средой диспергирования. Размеры получаемых наночастиц составляет не менее 20 мкм. При диспергировании до наночастиц, как правило, сохраняется структура исходного компактного материала, при агрегации получаемые частицы могут иметь другое пространственное расположение.

Следует учитывать, что при дроблении до крупных частиц расход энергии пропорционален объему разрушаемого тела, а при получении наночастиц работа измельчения пропорциональна, главным образом, площади образующейся

поверхности. Поэтому в данном случае требуется использование мельниц высокой мощности – атриторов и симолойеров. Это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом – барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане. Скорость вращения мешалок может достигать 3000 об/мин. Атриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры – горизонтальное. Измельчение материала размалывающими шарами, в отличие от других типов измельчающих устройств, происходит, главным образом, не за счет удара, а по механизму истирания. Емкость барабанов в установках этих двух типов достигает 400-600 л.

Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Степень измельчения зависит от вида материала. Так, для оксидов вольфрама и молибдена получают крупность частиц порядка 5 нм, для железа – порядка 10-20 нм. Положительной стороной механических способов измельчения является сравнительная простота установок и технологий, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также возможность получать материал в большом количестве. К недостаткам метода относятся возможность загрязнения измельчаемого порошка истирающими материалами, а также трудности получения порошков с частицами одинакового размера и регулирования состава продукта в процессе измельчения.

Диспергирование расплавов потоком жидкости или газа – другой распространенный механический метод получения порошков наночастиц. Это высокопроизводительный процесс, который легко осуществить по непрерывной схеме и автоматизировать, он экономичен и экологичен. Этим методом получают порошки металлов и сплавов Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Ti, W и др. Принципиальная схема установки показана на рисунке 9. В ней происходит взаимодействие струи инертного газа с металлом, кинетическая энергия частиц газа передается расплаву, и образуются тонкодисперсные капли. Метод можно использовать для крупномасштабного производства наноструктурированных порошков.

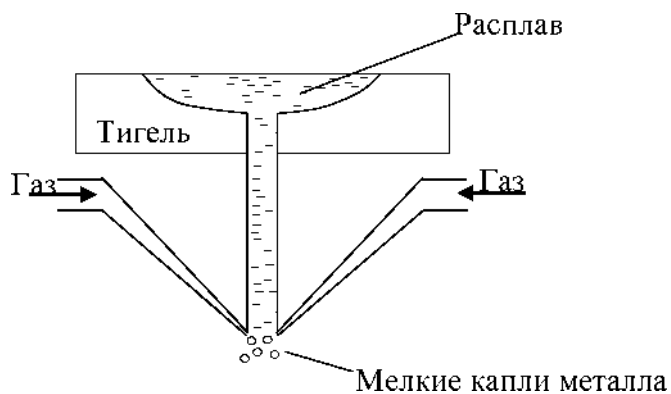


Рисунок 9 – Схема получения нанопорошков путем диспергирования расплава газовой струей

Полученный наноструктурированный порошок можно использовать для получения объемных образцов. Наиболее распространенными методами

получения являются методы порошковой технологии, т.е. различные виды прессования и спекания.

В методе молекулярных пучков жидкие или твердые вещества испаряют при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара в охлаждающей среде или на охлаждающих устройствах (рисунок 10). Этот способ позволяет получать частицы размером от двух до нескольких сотен нанометров. Обычно испаряемое вещество 5 помещают в нагревательную камеру 2 с нагревателем 4 и отверстием (диафрагмой), через которое испарившиеся частицы вещества попадают в вакуумное пространство с давлением около 0,10-0,01Па, где происходит формирование молекулярного пучка. Частицы, двигаясь практически прямолинейно, конденсируются на охлаждаемой подложке 1. Откачка газа из аппарата осуществляется через клапан 3.

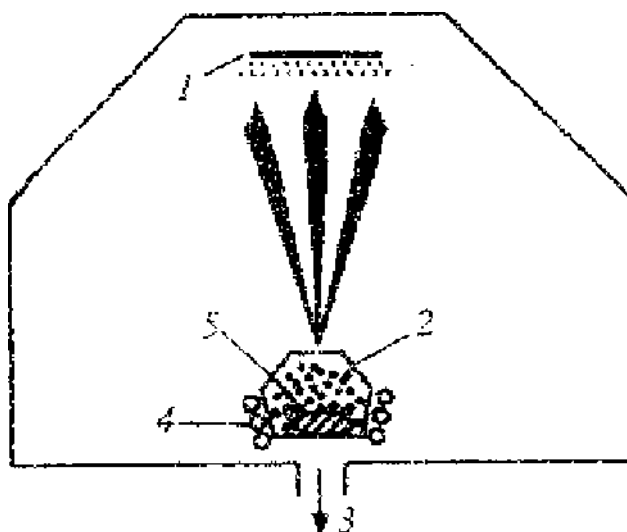


Рисунок 10 – Принципиальная схема метода молекулярных пучков

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

Необходимо отметить, что некоторые вещества (например, Sn и Ge) испаряются как в виде отдельных атомов, так и в виде малых кластеров. В молекулярных пучках малой интенсивности, получаемых при эффузионном истечении через отверстие в нагревательной камере, наблюдается равномерное распределение кластеров малых размеров.

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

Ударно-волновой или детонационный синтез наиболее эффективен для материалов, образование которых осуществляется при высоких давлениях, например, порошков алмаза, кубического нитрида бора (эльбор) и других.

Его сущность заключается в том, что исходный продукт подвергают ударно-

волновому сжатию и нагреву, а затем полученные в результате взрыва частицы разлетаются и, взаимодействуя с окружающей газовой средой, быстро охлаждаясь, образуют УД-порошок заданного состава. В зависимости от мощности и типа взрывного устройства ударно-волновое взаимодействие на материал осуществляется за очень короткий промежуток времени (десятые доли микросекунд) при температуре более 3000 К и давлении в несколько десятков гигапаскалей. При таких условиях возможен фазовый переход в веществах с образованием упорядоченных диссипативных наноразмерных структур.

При взрывном превращении конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом (смесь тротила и гексогена) в продуктах реакции присутствует углерод, из которого и образуется алмазная дисперсная фаза с размером частиц порядка 4-5 нм. Подвергая ударно-волновому воздействию от заряда ВВ пористые структуры различных металлов и их солей, гели гидроксидов металлов, можно получать нанопорошки оксидов Al, Mg, Ti, Zn, Si и другие с размером зерна от 5 до 10 нм.

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

Конденсационный метод основан на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей конденсацией паров в реакторах с контролируемой температурой. Как правило, исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева и с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока через проволоку. В зависимости от типа получаемого материала испарение и конденсацию проводят в вакууме, среде инертных газов, потоке газов или плазмы. Размер и форма получаемых частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы, давления в реакторе.

На рисунке 11 представлена схема установки для получения наноматериалов методом испарения, конденсации и компактирования. Конденсация наночастиц осуществляется на охлаждаемую поверхность вращающегося цилиндра в среде инертного газа или вакууме. Проведение процесса при температуре жидкого гелия приводит к получению аморфных металлов и сплавов, которые затем можно кристаллизовать путем контролируемого нагрева. Осажденный конденсат специальным скребком снимают с поверхности цилиндра и собирают в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением 1 ГПа) и окончательное (под давлением 10 ГПа) прессование.

Полученные таким методом компактные наноматериалы состоят из нанокристаллитов (зерен) со средним размером от нескольких единиц до десятков нанометров, плотность материала составляет до 95 % от теоретически возможного значения для нанометаллов и 85 % для нанокерамики. Так, в процессе конденсации паров алюминия в среде водорода, гелия и аргона при различных

давлениях газов получают частицы размером 20 - 100 нм.

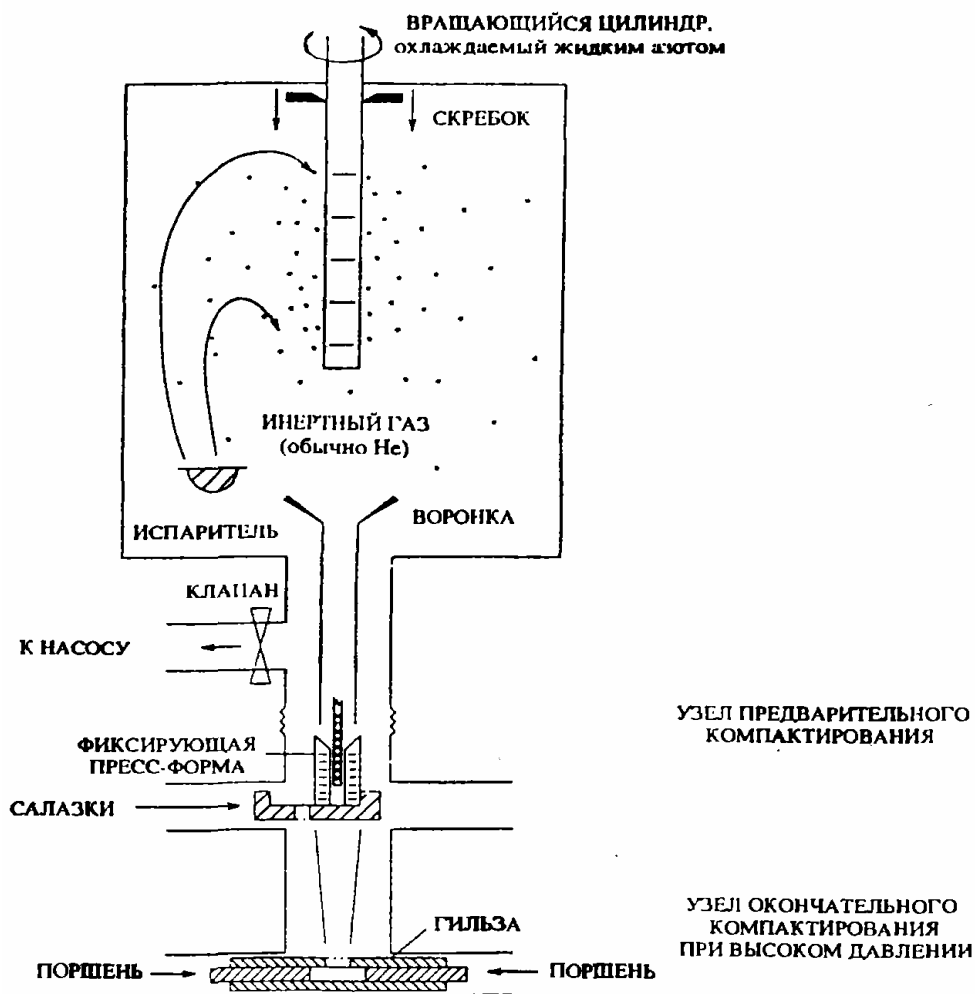


Рисунок 11– Схема установки для получения объемных наноматериалов методом испарения, конденсации и компактирования (Nanoscale Materials in Chemistry / Ed. K.J. Klabunde, N.Y.: John Wiley & Sons, 2004. P. 304):

Кроме того, очевидно, к физическим методам получения наноструктур следует отнести различные разновидности литографии.

Нанолитография – один из методов получения наноструктур и наноматериалов путем «сверху вниз», т. е. при обработке массивного материала.

Различают следующие методы литографии:

- оптическая литография;
- электронно-лучевая литография;
- ионно-лучевая литография;
- литография без применения излучения (печатная литография).

Метод заключается в обработке поверхности макрообъекта с использованием специального шаблона, который и определяет конечную структуру или непосредственной модификации поверхности с использованием направленного локального, воздействия (физического или химического). Один из вариантов метода заключается в облучении (фото-, ионном или электронно-лучевом) образца, покрытого чувствительным слоем, через шаблон, который затем удаляется; при этом на поверхности в результате дополнительной химической обработки форми-

руются сложные наноструктуры из массивов квантовых точек и проволок. Современная промышленная микро- и нанолитография использует, главным образом, оптический способ переноса рисунка с шаблона на поверхность подложки, в связи с чем сам процесс часто называют фотолитографией (рисунок 12).



Рисунок 12 – Оптическая нанолитография

Показанная схема оптической литографии сильно упрощена. Реальный процесс содержит гораздо больше стадий (операции нанесения и закрепления резиста на окисленной поверхности кремния, тщательное позиционирование трафаретов, различные виды обработок резиста и оксидного слоя после фотоэкспозиции и т.д.).

Использование оптического (наиболее удобного и освоенного) способа литографии предопределяет физический предел миниатюризации до нескольких десятков нанометров (да и то, только в случае экспонирования резиста коротковолновым ультрафиолетовым источником). Для дальнейшего повышения разрешения необходимо или применять более жесткое излучение (рентгеновское, электронное, ионное).

2.2 Механохимические методы

Разновидностью механического измельчения является механосинтез, или механическое легирование, когда в процессе измельчения происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава.

При этом способе обеспечивают механическую обработку твердых тел, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ. Измельчение материалов сопровождается разрывом химических связей, что пре-

допределяет возможность последующего образования новых химических связей, то есть протекание механохимических реакций. Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным; при этом возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него. Механическое воздействие бывает не только импульсивным, но и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений. Воздействие энергии, выделяющей при высокой степени неравновесности во время удара или истирания, из-за низкой теплопроводности твердых тел приводит к тому, что какая-то часть вещества находится в виде ионов и электронов – в состоянии плазмы. Механохимические процессы в твердом теле можно объяснить использованием фононной теории разрушения хрупких тел (фонон – квант энергии упругих колебаний кристаллической решетки).

Так, механохимическим синтезом получают интерметаллические соединения (твердые растворы) многих бинарных систем. Этот способ наиболее перспективен при синтезе нанокompозитов, нанокристаллических порошков сложных оксидов и оксидов рассеянных элементов с размером частиц 30-70 нм, которые, в свою очередь, состоят из блоков, не превышающих 1-3 нм. Также для получения нанопорошков легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсноупроченных композитов с размером частиц 5-15 нм.

Достоинство: возможность получения «сплавов» таких элементов, взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала. Это происходит за счет взаимодиффузии в твердом состоянии. Кроме этого, механические способы измельчения отличаются сравнительной простотой установок и технологии, а также возможностью получать материалы в большом количестве.

Недостатки: возможность загрязнения измельчающего порошка истирающими материалами, а также трудность получения порошков с узким распределением частиц по размерам, сложности регулирования состава продукта в процессе измельчения.

2.3 Химические методы

Существует целый ряд получения наночастиц химическими методами: осаждение из жидкой и газообразной фаз, термическая диссоциация неустойчивых соединений, восстановление окислов и др.

Химическое восстановление. Наиболее широко распространено химическое восстановление в жидкой фазе, в водной и неводных средах. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей – алюмогидриды, боргидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот, стабилизаторы наночастиц – длинноцепочечные тиолы, спирты, амины, кислоты, цианопроизводные и др. В последнее время широкое распространение получили процессы, в которых восстановитель одновременно выполняет и функции стабилизатора. Таким образом, можно синтезировать частицы размером 2...

100 нм.

Фотохимическое и радиационно-химическое восстановление. В данном методе наночастицы получают воздействием на химическую систему излучения высокой энергии, восстановители – электроны, радикалы и различные возбужденные частицы. Фотолиз и радиолиз различаются по энергии, для фотолиза типичны энергии меньше 60 эВ, а для радиолиза – 103...104 эВ. Фото- и радиационно-химическое восстановление по сравнению с химическим имеет определенные преимущества. Процессы отличаются большей частотой образуемых «зародышей» наночастиц. Такой синтез наночастиц возможен в твердой фазе и при низкой температуре. Фотохимическое восстановление в растворах наиболее часто применяют для синтеза частиц благородных металлов. При воздействии γ -излучения на деаэрированные растворы перхлоратов различных металлов в присутствии формиата натрия и стабилизатора образуются сферические наночастицы (2...4 нм) этих металлов с узким распределением по размерам. Радиационно-химическим восстановлением ионов кобальта из водных растворов $\text{Co}(\text{Cl}_4)_2$ и HCOONa получены сферические частицы кобальта диаметром 2...4 нм. В качестве стабилизатора использовали полиакрилат натрия с молярной массой 2100 г/моль.

Электрохимические методы реализуются в электрохимической системе, содержащей внешний источник тока, электрическое поле которого приложено к твердотельным металлическим или углеродным электродам. Средой для проведения реакции является электролит – раствор, содержащий ионы металлов. Восстановление ионов происходит на поверхности твердого электрода (катода) под воздействием электронов. Особое значение имеет строение двойного электрического слоя на границе электрод – электролит. Под действием разности электрических потенциалов, приложенной к раствору электролита, ионы металла присоединяют электроны катода, образуя нейтральные атомы. Осаждение атомов металла начинается на дефектах кристаллической структуры электрода или подложки, после чего они перемещаются по поверхности к изломам. Пленка развивается островками, которые распространяются по всем направлениям. При пониженной концентрации электролита возникают условия, благоприятные для роста нанокристаллической пленки по нормали к поверхности.

Одним из перспективных научных направлений является использование электрохимического синтеза для конструирования наноструктурных материалов. Суть его заключается в формировании в ходе электровосстановления металлических наночастиц, находящихся под слоями органических, в том числе полимерных, соединений. Основными достоинствами метода являются экспериментальная доступность и возможность контроля и управления процессом получения наночастиц. Композиционные наноструктурные пленки получают также путем введения в электролит нанопорошка второй фазы, которая находится во взвешенном состоянии в ходе электроосаждения металла.

Электрокристаллизация часто сопровождается образованием осадка с предпочтительной ориентацией кристаллов (текстурой). Кристаллографические направления кристаллов становятся параллельными некоторому общему направле-

нию, называемому осью текстуры. В поликристаллическом осадке могут одновременно развиваться несколько различных кристаллографических направлений. Иногда структура растущего осадка повторяет структуру металла подложки (электрода). Такое явление называется эпитаксиальным ростом.

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

Процесс электроосаждения нанокристаллических осадков довольно сложен. После формирования сплошного слоя осадка дальнейший его рост можно рассматривать как осаждение на подложку из уже осажденного металла (оксида металла). Принято различать крупнокристаллические осадки, ориентированные определенным образом по отношению к подложке и воспроизводящие ее структуру; мелкокристаллические неориентированные осадки, состоящие из беспорядочно расположенных нанокристаллов; мелкокристаллические осадки столбчатой структуры, ориентированные в направлении силовых линий электрического поля; изолированные кристаллиты – дендриты и порошки. Осаждая поочередно слои двух разных металлов или оксидов металлов, получают биметаллические наноконкомпозиты, которые можно применять для устройств магнитной записи и электрохромных материалов. Послойным электроосаждением наноксидов российским ученым удалось получить сверхтонкий высокотемпературный сверхпроводник.

Криохимический синтез. К достижениям химии низких температур за последние 10 лет можно отнести разработку методов получения и стабилизации атомов, малых кластеров, метастабильных комплексов и наночастиц металлов, включающих от нескольких единиц до сотен и тысяч атомов металлов. Высокая активность атомов и малых кластеров металлов при отсутствии стабилизаторов приводит к их быстрой агрегации в более крупные частицы. Стабилизацию активных атомов практически всех элементов Периодической системы химических элементов удалось осуществить при низких (77 К) и сверхнизких (менее 10 К) температурах методом матричной изоляции. Суть этого метода состоит в применении матрицы инертного газа при сверхнизких температурах. Наиболее широко в качестве матриц используют аргон и ксенон. Низкотемпературная соконденсация паров различных металлов с парами органических растворителей (ацетон, толуол, спирты) с последующим нагревом соконденсатов, в том числе в присутствии стабилизаторов, позволяет получить органические дисперсии наночастиц металлов. Соконденсация паров двух металлов и более позволяет получить биметаллические и триметаллические наночастицы металлов со структурой ядро – оболочка. Размеры получаемых частиц составляют 2...50 нм.

В криохимическом синтезе из растворов, содержащие катионы синтезируемого материала, проводят быстрое замораживание и сублимационную сушку в вакууме с последующим термическим разложением. Продуктом синтеза обычно является оксидный порошок с размером кристаллитов 40-300 нм, степень агломерации которых существенно зависит от выбора субстанции, подвергаемой

замораживанию (раствор/суспензия/осадок). Возможно также удаление льда низкотемпературной экстракцией в полярных органических растворителях (криоэкстракция).

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

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

Суть метода заключается в том, что если в этот, нагретый до очень высокой температуры, газ поместить нужный материал, вплоть до самых тугоплавких (вольфрам, тантал и т.д.), то с ним начинают происходить разные, сначала химические, а затем физические превращения, в частности конденсация. Все это происходит за чрезвычайно короткое время – сотые и даже тысячные доли секунды. При этом возникает резкий перепад температур, до 10^5 - 10^7 градусов в секунду. В результате материал очень быстро охлаждается и кристаллизуется. Причем можно создать такие условия, что эта кристаллизация будет происходить в виде наночастиц. Таким способом можно получить широчайший спектр материалов с размером частиц от 10 до 100 нм. Этот способ отличается высокой производительностью, и, кроме того, с его помощью можно получать очень широкий спектр материалов, причем такие, которые по-другому получить просто невозможно, в частности, тугоплавкие металлы и соединения (в том числе твердые сплавы).

Принципиальная схема наиболее широко используемого аппарата с электродуговым генератором плазмы приведена на рисунке 13.

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

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

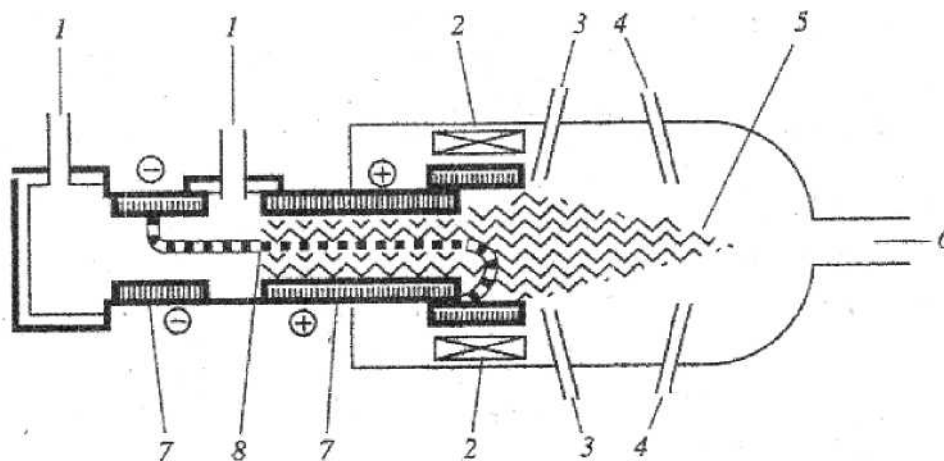


Рисунок 13 – Схема реактора с электродуговым плазмотроном

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

Для напорошков плазмохимического синтеза характерны широкое распределение наночастиц по размерам и, как следствие, наличие довольно крупных (1-5 мкм) частиц, то есть низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке.

Получение наночастиц разложением их химических соединений. В качестве исходных соединений (прекурсоров) в этом методе используют разнообразные металлсодержащие соединения (МСС): карбонилы металлов, металлоорганические соединения, соли карбоновых кислот и т. п. Чаще всего распад МСС осуществляется под действием тепловой энергии или ультрафиолетового (УФ) излучения. Однако есть и другие способы воздействия на МСС, приводящие к получению наночастиц.

Термический распад металлсодержащих соединений в свое время был подробно изучен в связи с созданием научных основ метода химического вакуумного осаждения МСС (МОСVD). Этот опыт с успехом используется для получения наночастиц. В процессах термического разложения обычно используют сложные металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты и амиды металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы.

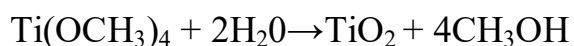
Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или инертном газе при температуре 470-530 К получают дисперсные порошки металлов со средним размером частиц 100-300 нм. Нанокристаллический порошок нитрида алюминия (AlN) со средним размером частиц 8 нм получили разложением полиамида алюминия в аммиаке при 900 К. Бориды переходных металлов можно получать пиролизом борогидридов при 600-700 К, то есть при температуре, которая гораздо ниже обычных температур твердофазного синтеза.

Характерной особенностью термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса, поскольку продукт реакции обычно представ-

ляет собой смесь целевого продукта и других соединений.

Разложение металлсодержащих соединений под действием ультразвука. Чаще всего в качестве МСС в этом случае используют карбонилы металлов или их производные, хотя известны случаи успешного применения для этих целей других металлоорганических соединений. Действие ультразвука на лабильные МСС может служить удобным методом приготовления наночастиц в мягких условиях, что часто важно для получения частиц метастабильного строения; однако пока не разработаны методы, позволяющие тонко регулировать размеры частиц при ультразвуковом разложении МСС.

Метод золь-гель. Одним из часто применяемых для получения наночастиц методов является технология золь-гель. Метод широко используют в ряде процессов создания химических материалов. В нанохимии он наиболее интересен для получения наночастиц оксидов металлов, но может быть также с успехом использован для получения наночастиц металлов и сплавов. При этом выбирают химическую реакцию, в которой реагирующие вещества растворимы в данном растворителе, а продукт их взаимодействия нерастворим. При интенсивном перемешивании растворы реагирующих веществ сливают вместе, и между реагентами начинается реакция, прохождение которой хорошо заметно: прозрачные растворы мутнеют (стадия золя, или коллоидного раствора) и постепенно начинают загустевать (стадия геля). По достижении желаемого загустения реакцию останавливают (изменяя температуру, кислотность или добавляя ингибитор). Методом золь-гель можно получать различные вещества, но чаще всего создают оксиды металлов, например диоксид титана TiO_2 . Обычно диоксид титана получают из алкоксида, например метоксида титана $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$. Метоксид титана растворяют в безводном спирте, добавляя в спирт уксусную или другую кислоту – катализатор реакции гидролиза. Полученный раствор вливают в воду при активном перемешивании. При контакте метоксида титана с водой происходит гидролиз:



Образующийся диоксид титана практически нерастворим ни в воде, ни в спирте и начинает выделяться в отдельную фазу – сначала в виде золя (легкое помутнение), потом в виде геля (студнеобразный осадок). Структура осадка зависит от времени «созревания». Аналогичным образом можно синтезировать многие оксиды (кремния, циркония и др.). Из образующегося осадка сушкой можно получать ксерогель. Ксерогель обжигают при высокой температуре, что дает плотную керамику, которая обладает требуемыми формой и пористостью, и имеет наноструктурное строение, что важно для получения электропроводных и механических свойств. Ксерогель получается очень пористым, создавая идеальную структуру для сорбентов – поглотителей газа, катализаторов, фильтров. В систему часто добавляют ПАВ, которые не дают частицам геля стать слишком крупными. В результате после сушки получается порошок из керамических наночастиц.

Синтез в мицеллах, эмульсиях и дендримерах. Мицеллы, эмульсии и дендримеры можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать наночастицы определенных размеров. В этом методе мицеллы, эмульсии и дендримеры используются в качестве матриц для синтеза наночастиц. Образуются пустоты в макромолекулах. В этих пустотах наночастицы стабилизируются. В последнее время для стабилизации наночастиц металлов активно применяют дендримеры на основе полиамидоаминов и их модификаций. В дендримерах сочетаются высокая молярная масса и низкая вязкость растворов с объемной формой и пространственной структурой. Размеры дендримеров измеряются в пределах 2... 15 нм; они являются естественными реакторами. Размеры получаемых частиц варьируются в пределах 1.. .200 нм.

Обратные мицеллы представляют собой мельчайшие капли воды, стабилизированные в органической среде за счет монослоя амфифильных ПАВ на их поверхности. В последние годы этот метод интенсивно развивается и широко используется; он позволяет регулировать размеры нанореакторов (мицелл) в определенных пределах и, что самое главное, строго дозировать количество МСС в каждой мицелле. Поскольку образование наночастицы в обратной мицелле происходит без подвода вещества извне, метод позволяет не только регулировать состав и размеры частиц, но и получать образцы с достаточно узким распределением частиц по размерам (2...50 нм).

Синтез наночастиц на границе раздела фаз. Наночастицы могут быть синтезированы в результате окислительно-восстановительных реакций на границе раздела двух фаз, одна из которых содержит соединения металла (прекурсор), а другая – восстановитель. Главной идеей данного подхода является синтез наночастиц в мономолекулярном слое на границе раздела фаз жидкость-жидкость и газ-жидкость при отсутствии взаимодействия с твердотельными подложками или матрицами. Подход заключается в формировании ленгмюровского монослоя на границе раздела фаз газ-жидкость (ЛБ-технология), включающего молекулы прекурсора. Монослой также может содержать молекулы ПАВ и других соединений, участвующих в процессах роста и формирования наночастиц. Разложение молекул прекурсора в таком монослое инициирует возникновение активных интермедиатов, процессы нуклеации и двумерного роста наночастиц на поверхности жидкой фазы. При этом молекулы ПАВ в монослое могут взаимодействовать с образующимися кристаллитами и влиять на процессы их роста, тем самым открывая возможности для регулирования размера и формы получаемых наночастиц. На процессы роста и самоорганизации при этом способе можно также влиять путем варьирования химического состава жидкой или газовой фаз, вводя туда соединения, взаимодействующие с поверхностью наночастиц. На процессы роста наночастиц в таких системах можно влиять различными физическими воздействиями, например, варьируя температуру, воздействуя на монослой электрическим и магнитным полями, различными видами излучений, в том числе светом. Разложение молекул прекурсора в монослое на границе раздела фаз может осуществляться с помощью различных физических воздействий, таких как электромагнитные излучения (свет, ультразвук и др.). В случае фотохимического разложения

прекурсора (например, карбонила металла) такая система представляет собой предельно тонкий фоточувствительный слой.

Наноассемблер (от англ. *assembler* – сборщик) – это разрабатываемое наноразмерное устройство, способное собирать из отдельных атомов или молекул сколь угодно сложные конструкции по вводимому в них плану. Первые работы в этом направлении были проведены еще в 1986 г., когда компания IBM с помощью иглы туннельного сканирующего микроскопа выложила на металлической пластине свой логотип отдельными атомами ксенона. Наноассемблер является частным случаем не созданной на данный момент «нанофабрики» – более крупного устройства, предназначенного для сборки объектов из отдельных атомов. Предполагается, что наноассемблер можно запрограммировать как репликатор – устройство, способное производить собственные копии. Более простым, чем наноассемблер, устройством может быть нанофабрикатор, способный создавать наноконструкции под внешним управлением. В качестве такого устройства, позволяющего манипулировать нанообъектами, был использован сканирующий зондовый микроскоп, игла которого может осуществлять захват отдельных атомов и их перенос в новую позицию, осуществлять атомную сборку наноструктур различного рода. В качестве демонстрации такой возможности в компании IBM был создан ее логотип из 65 атомов ксенона на кремниевой подложке (рисунок 14).

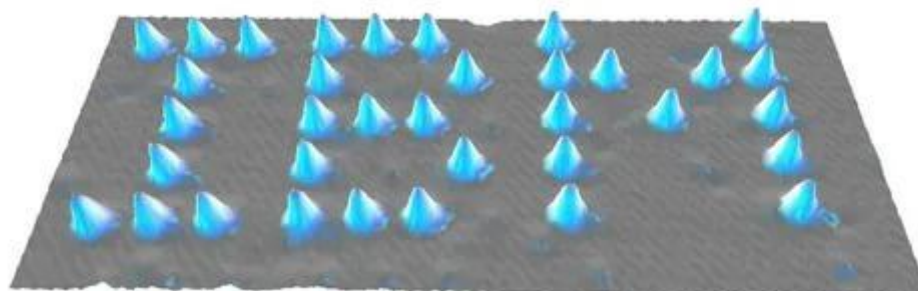


Рисунок 14 – логотип IBM выложенный из атомов ксенона при температуре жидкого гелия

Самоорганизация («самосборка») – процесс упорядочения в системе за счет внутренних факторов, без внешнего специфического воздействия. В зависимости от подхода к описанию самоорганизации в определение включают характеристики системы, тип внутреннего фактора, особенности процесса.

Самосборка широко распространена в природе. Структура всех тканей живых организмов определяется «самосборкой» из клеток, а структура самих клеток создается в результате самоорганизации отдельных биомолекул и органических веществ.

Химическая «самосборка» может быть осуществлена за счет невалентных межмолекулярных взаимодействий, при этом отдельные молекулы и молекулярные «блоки» и наноразмерные объекты (частицы, кластеры и др.) могут быть организованы в единую «супрамолекулярную» структуру, функционирующую на наноуровне.

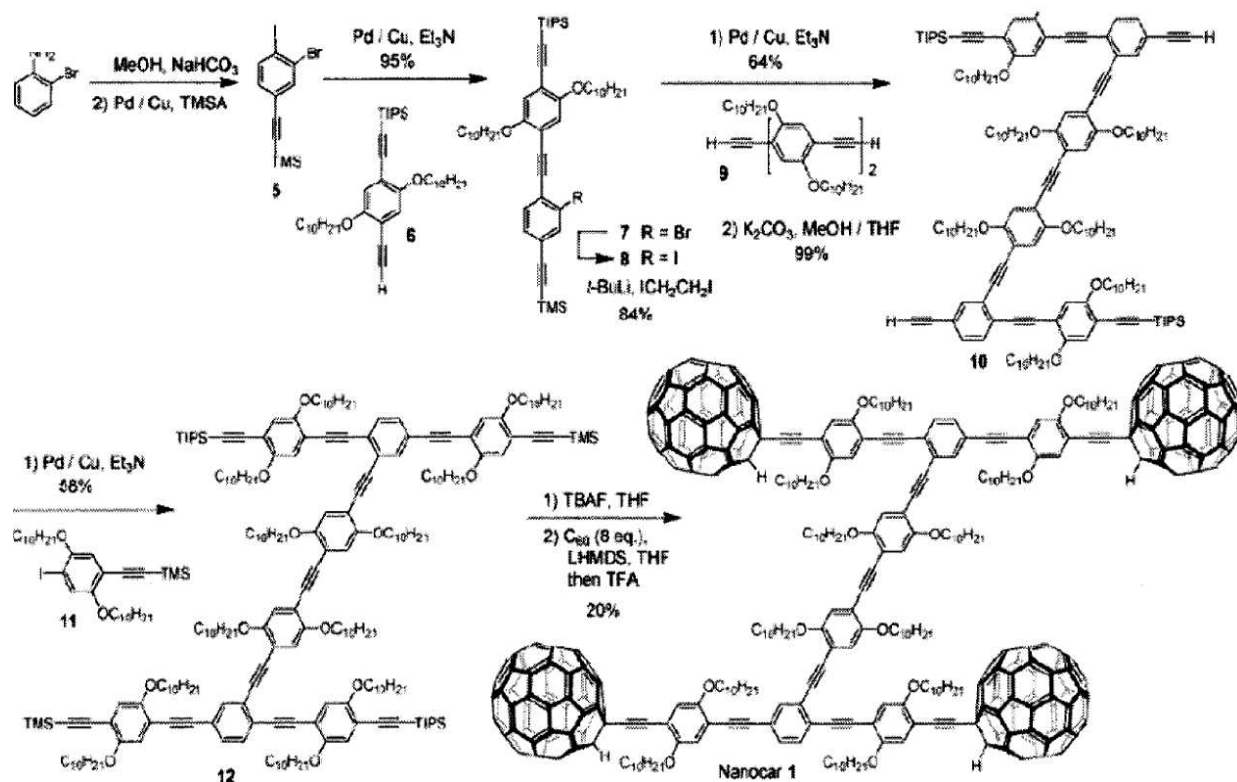


Рисунок 15 – Схема Pd-катализируемого синтеза молекулы — «наноавтомобиля на фуллереновых колесах»

Удивительный пример такой сборки на атомно-молекулярном уровне был реализован химиками, осуществившими синтез наноразмерной машины – автомобиля в виде одной молекулы, включающей четыре фуллереновых фрагмента («колеса») и полиеновые мостики, выполняющие связующие функции (рисунок 15)

Таблица 1 – Сравнение методов получения наночастиц

Метод	Источник металла	Восстановитель	Стабилизатор	Размер наночасти, нм
Химическое восстановление	Соли металлов	Алюмогидриды, боргидриды, гипофосфиты и т. д.	Амины, тиолы, спирты	2-100
Фотолиз и радиолиз	То же	Электроны, радикалы, возбужденные частицы	Тиолы, спирты	2-50
Механохимическое диспергирование	Компактный металл	—	—	Не менее 20 мкм
Криохимический синтез	То же	—	Низкие температуры	2-100
Электрохимическое восстановление	Соли металлов	Катод	Тиолы, спирты	1,5-100
Реакции в мицеллах, эмульсиях и дендримерах	То же	Возбужденные частицы, Неорганические восстановители	Различные макромолекулы	1-200

3 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Минимальные объекты, которые можно разглядеть при помощи человеческого глаза, имеют размер около 0,1 мм, а для разглядывания и изучения более мелких предметов используется очки или лупы, а затем и сложные конструкции из оптических линз, называемые оптическими микроскопами. Независимо от вида используемых линз и способа их соединения разрешающая способность таких приборов ограничивается основным правилом оптической техники, сформулированным еще в 1873 г. (так называемый дифракционный предел разрешения Рэля), в соответствии с которым минимальные размеры различаемых деталей рассматриваемого объекта не могут быть меньше, чем длина света, используемого для освещения. Поскольку самые короткие длины волн диапазона соответствуют примерно 400 нм, разрешающая способность оптических микроскопов принципиально ограничена половиной этой величины, то есть составляет около 200 нм. Единственным выходом из возникшей ситуации стало создание приборов, в которых используются волновые излучения с меньшей длиной волны, то есть излучения не световой природы.

Как известно, электрон можно рассматривать в качестве волны, которую можно преобразовывать с помощью электрических или магнитных линз. На этом основан принцип действия электронных микроскопов, позволяющих значительно расширить возможности исследования веществ на микроскопическом уровне (за счет увеличения разрешающей способности на порядки). В электронном микроскопе вместо света используются сами электроны, представляющие собой в данной ситуации излучение со значительно более короткой длиной волны. В таких устройствах вместо стеклянных линз, естественно, применяются электронные линзы (то есть поля соответствующей конфигурации). Электронные пучки не могут распространяться без рассеяния даже в газовых средах, поэтому внутри электронного микроскопа, вдоль всей траектории электронов, должен поддерживаться высокий вакуум.

История электронной микроскопии, ставшей в настоящее время основным инструментом исследования наноматериалов, берет свое начало с XIX в., когда У.Р. Гамильтоном были установлены аналогии между прохождением световых лучей в оптически неоднородных средах и траекториями частиц в силовых полях, а позднее Л. де Бройлем была создана корпускулярно-волновая теория. Предпосылкой к изобретению электронных микроскопов стала чрезвычайно малая длина волны электронов, что позволило на несколько порядков превысить разрешение и информационный предел, характерный для оптических микроскопов. Так, длина волны электрона, ускоренного в электромагнитных полях (10...300 кВ), составляет 1...100 пм по сравнению с длиной волны видимого света 400 700 нм. Физические основы электронно-лучевых оптических приборов были заложены в 1926 г. Х. Бушем, разработавшим первую электромагнитную линзу и исследовавшим фокусирующие свойства осесимметричных полей. В 1928 г. немецкими учеными М. Кноллем и Э. Руской был начат проект по созданию первого просвечивающего электронного микроскопа, и спустя три года было получено первое изображение объекта, сформированное в электронном пучке. Через 10 лет (1937) М. фон Ар-

денне был создан первый растровый электронный микроскоп, работающий по принципу последовательного сканирования образца тонким электронным пучком. К середине 1960-х гг. электронные микроскопы достигли высокого технического совершенства, что определило их широкое применение в научных исследованиях.

Электронные микроскопы разделяются на два больших класса по методике применения: просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) и сканирующие (СЭМ). Основное различие между ними заключается в том, что в ПЭМ электронный пучок пропускается через очень тонкие слои исследуемого вещества, с толщиной менее 1 мкм (как бы «просвечивая» эти слои насквозь), а в сканирующих микроскопах электронный пучок последовательно отражается от маленьких участков поверхности (структура поверхности и ее характерные особенности могут быть определены при этом регистрацией отраженных электронов или вторичных электронов, возникающих при взаимодействии пучка с поверхностью).

Работа с электронными микроскопами является достаточно сложной, в первую очередь из-за необходимости тщательной подготовки образцов и обеспечения высокого вакуума внутри всей экспериментальной установки. Этих недостатков лишены сканирующие электронно-зондовые микроскопы (СЗМ).

В 1979 году швейцарские ученые Г. Биннинг и Г. Рорер, работающие в лаборатории Цюрихского отделения IBM, предложили новый принцип работы с физическими объектами: сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ). При этом исходная идея была не в создании микроскопа, а в осуществлении спектроскопических исследований участков поверхности размером менее 100 ангстрем. Вскоре исследователи поняли, что могут создать не только локальный спектроскопический зонд, но и получать сканированием спектроскопические и топографические изображения. Дальнейшее развитие зондовой микроскопии показало, что изложенный принцип может быть реализован практически для любого вида взаимодействия острия зонда с поверхностью. Это привело к созданию целого ряда различных подвидов микроскопов, носящих общее название – сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ). Сегодня наиболее известны следующие их разновидности:

- туннельные зонды
- атомно-силовые зонды
- оптические зонды ближнего поля
- магнитные силовые зонды
- электростатические силовые зонды и др.

В конструкции каждого сканирующего зондового микроскопа есть свои особенности. Однако общая схема остается более или менее одинаковой. В состав СЗМ обычно входит компьютер, который управляет работой электромеханической части микроскопа, принимает и записывает регистрируемые зондом данные и производит на их основе построение СЗМ-изображения. Кроме того, специальное программное обеспечение позволяет исследователю, как угодно манипулировать полученным изображением (масштабировать, поворачивать, строить сечения и т.п.), чтобы проанализировать наблюдаемую картину поверхности.

Сегодня СЗМ являются основными инструментами исследований наноматериалов. Благодаря значительным усовершенствованиям, они позволяют изучать не только топологию (геометрические особенности) исследуемых объектов, но и

массу других характеристик: магнитные и электрические свойства, твердость, однородность состава и др. и все это с нанометровым разрешением.

Кроме определения различных параметров, современные СЗМ позволяют манипулировать нанообъектами, обеспечивать захват отдельных атомов и перенос их в новую позицию, производить атомарную сборку проводников шириной в один атом, придавая тем самым поверхностям различных предметов новые нужные качества.

Помимо различных видов микроскопии для исследования нанообъектов используют и многие другие физические методы, такие, как рассеяние рентгеновских лучей, спектроскопия, масс-спектрометрия. Различные методы хорошо дополняют друг друга, и можно утверждать, что в настоящее время существует возможность детально описывать реальную структуру наночастиц с высоким пространственным разрешением.

3.1 Просвечивающий электронный микроскоп

Электрон, ускоренный в поле высокого напряжения, может рассматриваться в качестве волны и ее легко фокусировать, используя осесимметричные электрические или магнитные поля. На этом принципе основано действие просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), конструкция которого похожа на схему обычного оптического микроскопа, где вместо лучей света используются электроны (рисунок 16). Первое устройство было создано в 1932 г. немецкими учеными М.Кноллом и Е.Руска.

В таком микроскопе источник света заменен так называемой электронной пушкой (источник электронов). Известно много конструкций источников высокоэнергетических электронов, наиболее простой и надежной из которых является раскаленная вольфрамовая проволока.

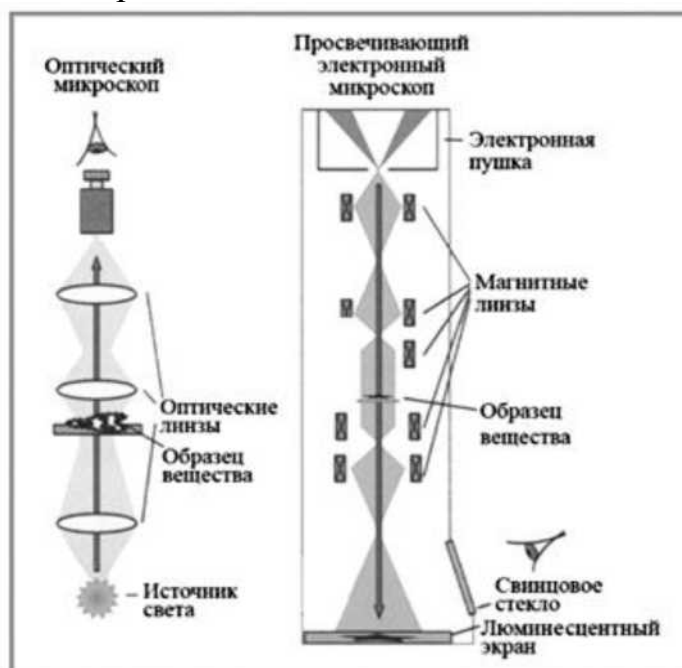


Рисунок 16 – Сравнение оптического и электронного микроскопов

В просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) пучок электронов проходит через очень тонкий (< 100 нм) слой вещества, давая информацию о его внутренней микроструктуре. Микроскоп представляет собой устройство, состоящее из длинной широкой трубы – электронной пушки, конденсора (электронная линза) и люминесцентного экрана, соединенного с фотокамерой или компьютером, на котором и возникает изображение. Электронная пушка содержит вольфрамовую нить, раскаляемую добела электрическим током. При такой температуре атомы вольфрама начинают испускать электроны. Весь путь электронов от пушки до объекта проходит в высоком вакууме, т.к. электроны ионизируют любой газ. В более мощных микроскопах электроны генерируют при помощи кристалла кремния, находящегося в сильном электрическом поле. Объект помещают на предметный столик не в виде куска, а в форме пленки или тонкого среза. При работе микроскопа объект просвечивают пучком электронов. Часть электронов, взаимодействуя с атомами вещества, отклоняется, попадая в системы магнитных линз, которые и формируют на люминесцентном экране изображение внутренней структуры объекта.

Принципиальная оптическая схема ПЭМ показана на рисунке 17.

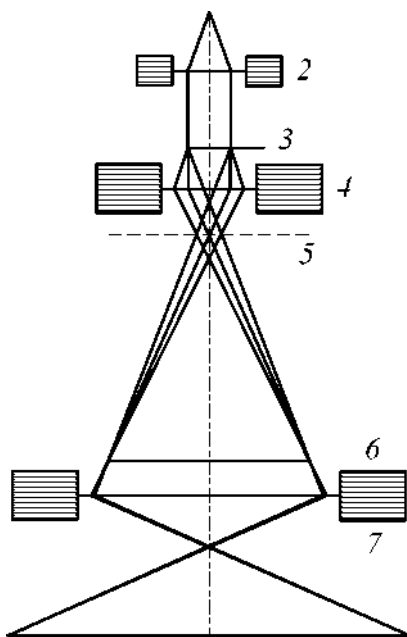


Рисунок 17 – Принципиальная оптическая схема ПЭМ:

- 1 – катод; 2 – двухступенчатая электромагнитная линза (конденсор);
- 3 – объект; 4 – объективная линза; 5 – первичное изображение;
- 6 – промежуточное изображение; 7 – проекционная линза

В электронной пушке катод 1 – раскаленная вольфрамовая нить испускает электроны, которые ускоряются на пути к аноду мощным электрическим полем и проходят через отверстие анода. Полученный узкий интенсивный пучок быстро летящих электронов вводится в систему электромагнитных линз электронного микроскопа. После фокусирования двухступенчатой электромагнитной линзой (конденсором) 2 электронные лучи, проходя через объект 3, рассеиваются и далее фокусируются объективной линзой 4, формирующей первичное изображение 5

просвечиваемой электронами части объекта. Объективная линза дает увеличение примерно в 100 раз. Следующая за объективной промежуточная линза перебрасывает промежуточное изображение с небольшим увеличением (обычно до 10 раз) в предметную плоскость проекционной линзы 7, а проекционная линза формирует окончательное сильно увеличенное изображение (проекционная линза дает увеличение до 100 раз). Таким образом, общее увеличение электронного микроскопа может достигать 100 000 раз.

Рассеянные электроны задерживают при помощи диафрагм, позволяющих регулировать контрастность изображения. Заметим, что все микрофотографии по сути своей черно-белые, они не способны передавать цвет, хотя исследователи часто придают им ту или иную окраску. Поскольку электроны поглощаются молекулами, входящими в состав воздуха, то в пространстве, через которое проходит электронный пучок в микроскопе, создают вакуум. Образец также помещают в отсек, который вакуумируют, т.е. откачивают из него воздух специальным насосом. Исследуемые в ПЭМ образцы должны быть очень тонкими, поскольку именно их толщина определяет размер деталей на изображении. В связи с тем, что обычные микрошлифы для исследования структуры металлов и сплавов с помощью просвечивающего электронного микроскопа непригодны, необходимо готовить специальные очень тонкие, прозрачные для электронов, объекты. Такими объектами являются реплики (слепок) с поверхности хорошо отполированных и протравленных микрошлифов (косвенный метод электронномикроскопических исследований металлов и сплавов) или металлические фольги, полученные путем утонения исследуемых массивных образцов (прямой метод электронномикроскопических исследований). Реплика должна полностью воспроизводить рельеф поверхности микрошлифа. Требуемые сверхтонкие пластины вырезают по довольно сложным методикам либо изготавливают другими, специальными методами (ионное фрезерование и т.п.).

Электронный микроскоп – очень дорогое оборудование, он доступен лишь крупным исследовательским лабораториям.

Недостатки ПЭМ. Материалам требуется особая подготовка перед непосредственными исследованиями, поскольку необходимо изготавливать образец такой толщины, чтобы электроны в достаточной степени проходили сквозь него. Исследуемые образцы могут быть расположены только на графене – углеродном наноматериале в один атом толщиной, что обеспечит достаточную пропускную способность. Поле зрения ПЭМ является ограниченным, что не позволяет сделать оценку всей поверхности образца. В случае с биоматериалами велика вероятность нанесения повреждений образцу.

Ограничения по разрешению. Разрешение ПЭМ зачастую ограничивается сферическими и хроматическими аберрациями. Новое поколение корректоров уже позволяет преодолеть значительную часть сферических аберраций. Программное обеспечение для коррекции сферических аберраций позволило получить изображение атома углерода в алмазе с достаточно высоким разрешением. Раньше этого сделать не удавалось, поскольку межатомное расстояние составляло 0,89 ангстрем (89 пикаметров, 1 ангстрем = 100 пикаметров = 10^{-10} м). Увеличение в этом

случае составляло 50 миллионов раз. Способность определять расположение атомов в материалах сделал ПЭМ незаменимым инструментом для нанотехнологий, для научных исследований и разработок во многих областях, в том числе и в области гетерогенного катализа, а также в области разработки полупроводниковых приборов для электроники и фотоники.

Особенности применения ПЭМ. Если растровая электронная микроскопия может объяснить, как произошло разрушение в исследуемом материале изделия, как металлическая поверхность детали откликается на термопластическое воздействие внешней среды, то просвечивающая электронная микроскопия может объяснить, почему это происходит, как этому способствует структурно-фазовое состояние материала.

3.2 Сканирующие электронные микроскопы

Следующим поколением электронных микроскопов стали сканирующие (растровые) электронные микроскопы (СЭМ), похожие по принципу действия на обычный телевизор. Первоначально СЭМ сильно отставали в развитии от описанных просвечивающих электронных микроскопов (несмотря на то, что идея сканирования электронных микроскопов была предложена М. Кноллом еще в 1935 г., а первая действующая установка данного типа была создана М. фон Арденне в 1936 г., т.е. практически одновременно с ПЭМ). Несмотря на это, по разным техническим причинам именно ПЭМ стали основным направлением развития электронных микроскопов.

Интерес к сканирующей электронной микроскопии возродился лишь к началу 60-х годов. Метод состоит в том, что поверхность тела сканируется электронным пучком, создаваемым внешним источником под напряжением порядка нескольких десятков киловольт.

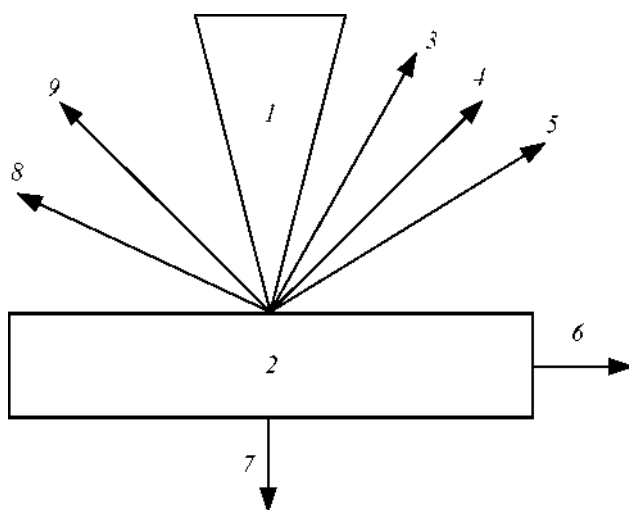


Рисунок 18 – Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом:

- 1 – электронный луч; 2 – объект; 3 – отраженные электроны; 4 – вторичные электроны;
- 5 – Оже-электроны; 6 – ток поглощенных электронов; 7 – прошедшие электроны;
- 8 – катодолуминесцентное излучение; 9 – рентгеновское излучение

Как показано на рисунке 18, в результате взаимодействия электронов 1 с образцом (веществом) 2 генерируются различные сигналы. Основными из них являются поток электронов: отраженных 3, вторичных 4, Оже-электронов 5, поглощенных 6, прошедших через образец 7, а также излучений: катодолуминесцентного 8 и рентгеновского 9. Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны. Остальные излучения применяются как дополнительные источники информации, которые регистрируются, усиливаются, преобразуются по интенсивности и т.п., после чего подаются на экран электронно-лучевой трубки, создавая видимое изображение поверхности.

Схема сканирующего (растрового) электронного микроскопа приведена на рисунке 19.

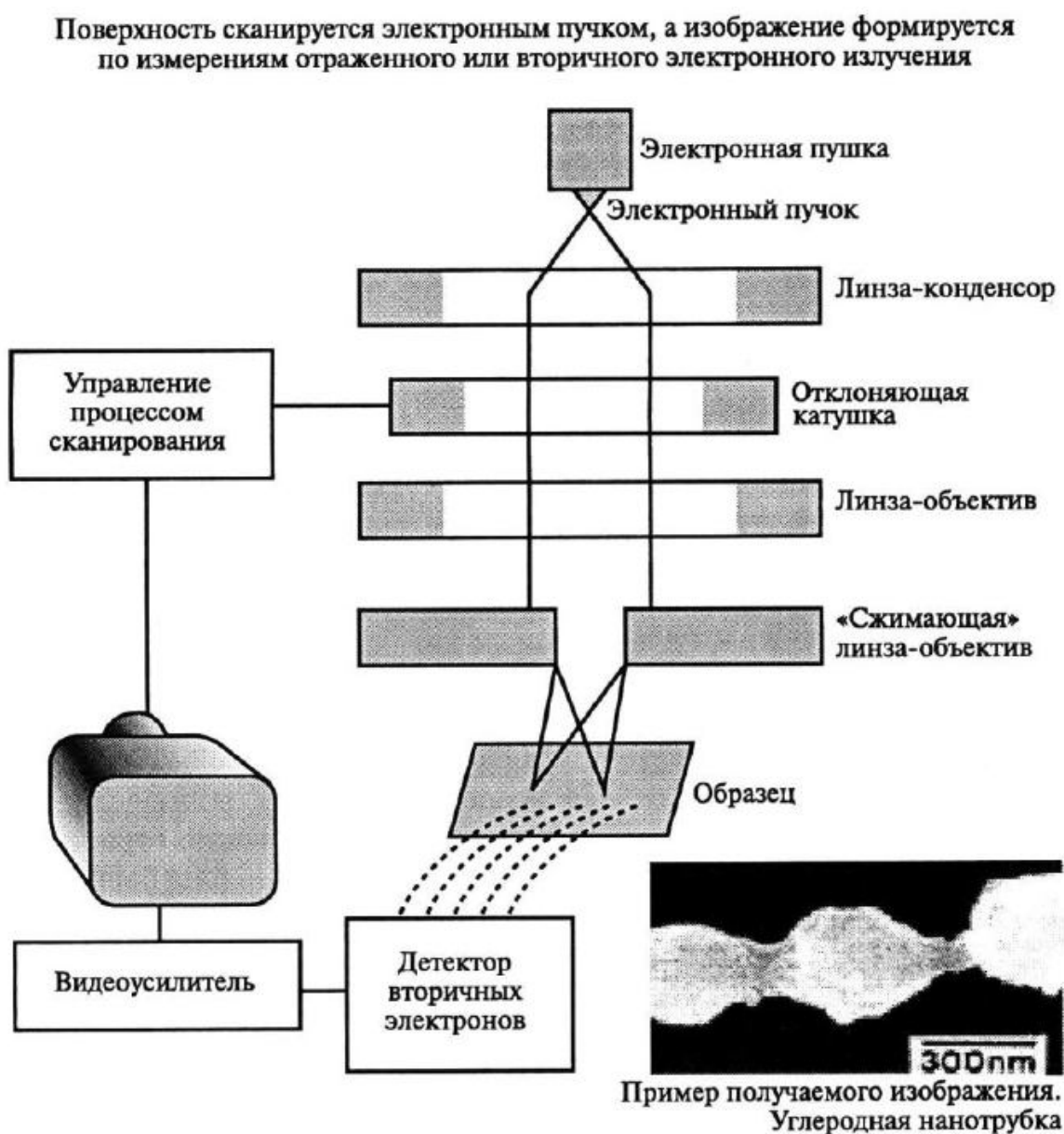


Рисунок 19 – Принцип работы сканирующего (растрового) электронного микроскопа

Он состоит из следующих основных узлов: электронной пушки, эмиттирующей электроны; электроннооптической системы, формирующей электронный зонд и обеспечивающей его сканирование на поверхности образца; системы, формирующей изображение. Составными частями микроскопа являются механические узлы (шлюзы, гониометрический стол и т. д.), обеспечивающие установку и перемещение образца. Электронная пушка состоит из катода, цилиндра Венельта и анода. Обычно в качестве катода используется вольфрамовая V-образная проволока, согнутая под углом. При нагреве катода прямым пропусканием тока происходит термоэмиссия электронов. Электроны ускоряются напряжением, приложенным между катодом и анодом, которое можно изменять от 1 до 50 кВ. Цилиндр Венельта имеет высокий отрицательный потенциал и служит для регулирования потока электронов. Пучок электронов от пушки проходит через три электромагнитные линзы. Фокусировка потока электронов осуществляется магнитным полем, имеющим осевую симметрию. Оно создается электромагнитной линзой, которая представляет собой соленоид. Магнитное поле возникает при пропускании электрического тока через обмотку соленоида, концентрируется с помощью так называемого полюсного наконечника и воздействует на проходящий через него поток электронов. Фокусное расстояние линзы можно плавно регулировать путем изменения силы тока в обмотке соленоида. В системе имеются две диафрагмы, ограничивающие расходимость пучка электронов.

Методы получения увеличенного изображения в сканирующих электронных микроскопах значительно отличаются от методов, используемых в оптической и просвечивающей электронной микроскопии. Как показано на рисунке 19, сканируя изучаемую поверхность тонким, но достаточно интенсивным пучком электронов, и подавая сигналы от детектора вторичных электронов на осциллограф, можно получать на экране увеличенное изображение поверхности. При этом необходимо согласовывать скорость сканирования поверхности и скорость сканирования экрана осциллографа. Облучающий пучок электронов, проходя последовательно управляющую линзу-конденсатор, отклоняющую катушку, линзу-объектив, создает на поверхности образца небольшое освещенное пятно, размеры которого можно регулировать управляющей системой. При этом число возникающих вторичных и отраженных электронов зависит от интересующих нас характеристик поверхности (шероховатость, атомный состав, электрический потенциал освещаемого участка кристалла и т.п.). Замеряя и анализируя интенсивность таких электронов, можно получить на мониторе увеличенную картину конкретного участка поверхности и перевести его в фотографическое изображение. Аналогично для просвечивающих электронных микроскопов, внутри СЭМ тоже необходимо поддерживать высокий вакуум. СЭМ имеет вакуумную камеру, которая служит для создания необходимого разряжения ($\sim 10^{-3}$ Па) в рабочем объеме электронной пушки и электронно-оптической системы.

Хотя развитие техники сканирующих электронных микроскопов долгое время отставало от развития просвечивающих, за последние годы техника СЭМ достигла высоких результатов. Были созданы новые типы специализированных СЭМ (высокого разрешения для исследования полупроводников, с повышенной точностью контроля длины волны и т.д.), а их разрешающая способность уже достигла

0,5 нм. Примером возможностей современных СЭМ может служить приведенная в правой нижней части рисунка 19 микрофотография углеродной нанотрубки.

3.3 Сканирующие зондовые микроскопы

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) – один из важнейших современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. Однако применительно к наночастицам термин «микроскопия» не отражает сущности процесса, и следует говорить о «наноскопии». Являясь не только измерительными приборами, но и инструментами, с помощью которых можно формировать и исследовать наноструктуры, зондовые микроскопы призваны стать базовыми физическими метрологическими инструментами XXI века. Характерной особенностью этих микроскопов является то, что они сканируют поверхность исследуемого образца при помощи зонда или щупа в виде крошечной металлической иглы.

Основой всех типов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) является взаимодействие зонда с исследуемой поверхностью (рисунок 20). Отклик системы может быть обусловлен механическими, электрическими или магнитными взаимодействиями зонда с поверхностью образца. Так, для *сканирующей туннельной микроскопии* откликом системы является туннельный ток, протекающий между зондом и сканируемой поверхностью, для *атомно-силовой микроскопии* – вандер-ваальсовы силы отталкивания зонда от поверхности, в случае *магнитно-силовой микроскопии* зонд реагирует на изменение магнитного поля над образцом, в *микроскопии ближнего поля* оптические свойства образца детектируются через диафрагму, находящуюся в ближней зоне источника фотонов и т.д. В общем случае взаимодействие зонда со сканируемой поверхностью носит сложный характер. Обычно для исследования конкретного образца выбирается какое-либо одно рабочее взаимодействие. Природа этого выбранного взаимодействия и определяет принадлежность прибора к тому или иному типу в рамках семейства зондовых микроскопов.

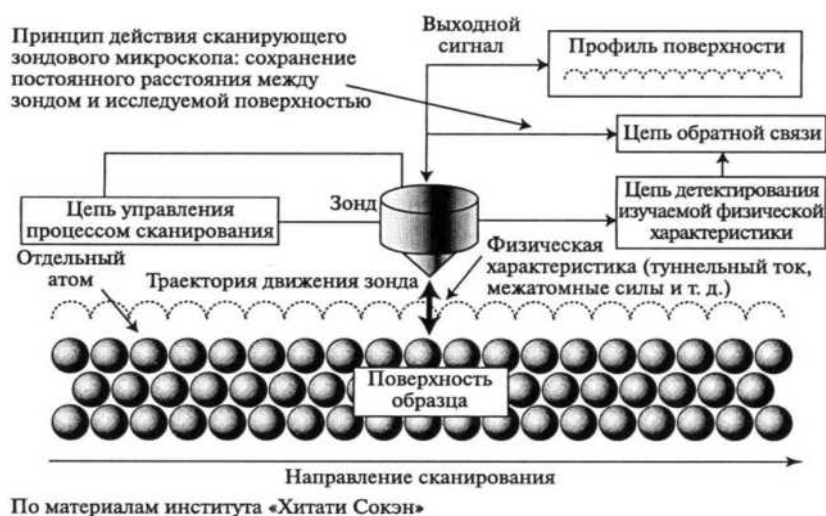


Рисунок 20 – Принципы работы сканирующего зондового микроскопа

Процесс сканирования осуществляется с помощью системы пьезодвигателей. Обычно проводится линейная (построчная) развертка прямоугольного или квадратного участка поверхности по координатам x и y . Положение иглы в каждой точке описывается двумя координатами x_i , y_j , тогда как измеряемый сигнал соответствует положению зонда над образцом с координатой z_k .

В зависимости от принципа измерения сигнала различают два способа исследования поверхности методом СЗМ (рисунок 21).

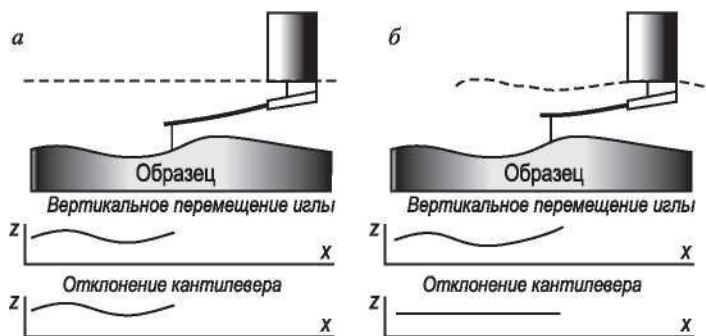


Рисунок 21 – Разновидности контактной атомно-силовой микроскопии:
 а – метод постоянной высоты; б – метод постоянного взаимодействия

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

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

Методы зондовой микроскопии позволяют обследовать рельеф, состав и структуру поверхности с разрешением в доли ангстрема, «видеть» и перемещать единичные атомы и молекулы. Такие микроскопы обладают повышенной разрешающей способностью (по сравнению с обычными электронными микроскопами) по отношению к вертикальной координате излучаемого объекта. В частности, они могут создавать изображение профиля поверхности твердого тела с точностью до размеров отдельного атома или молекулы. За последнее десятилетие применение зондовой микроскопии позволило значительно расширить познания в различных областях физики, химии и биологии. Например, уже самый первый сканирующий туннельный микроскоп, позволил фиксировать положения конкретных атомов. Поскольку в этом методе измеряется электрический ток, его

можно применить только для исследования электропроводящих материалов и поверхностей, что существенно ограничивает возможности исследований. Однако уже в 1986 г. была разработана конструкция атомарно-силового микроскопа (АСМ), который позволяет получать изображения как материалов-проводников, так и материалов-изоляторов. Дальнейшим развитием идеи СЭМ стали сканирующие оптические микроскопы ближнего поля.

Сканирующие зондовые микроскопы могут использоваться не только для изучения поверхностей с атомарной точностью, но и для работы в других режимах (например, для измерения электрического или магнитного полей, распределения электростатического потенциала поверхности и т.п.). Их применение уже стимулировало значительный прогресс в исследованиях разнообразных полупроводниковых, металлических и биологических материалов. Помимо этого, в последнее время технику СЭМ стали использовать и для гораздо более важных целей, а именно, для сверхточной обработки поверхностей материалов и для целенаправленной манипуляции отдельными атомами и молекулами. Это открывает исключительно заманчивые перспективы и в научных, и в технологических исследованиях (совершенно новые возможности обработки вещества, модификация свойств поверхности, повышение точности обработки и многое другое).

3.3.1 Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа

Самый первый сканирующий туннельный микроскоп был создан в 1981 г. сотрудниками лаборатории фирмы ИБМ (IBM) в Цюрихе (Швейцария) Г. Бинингом и Г. Рорером. Принцип его действия основан на «туннельном эффекте», позволяющим наблюдать и даже контролировать положение отдельных атомов, то есть работать с точностью до нескольких ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), которая на сегодняшний день является максимальной для всех существующих научных и технических методов. Главным элементом сканирующих туннельных микроскопов выступает очень тонкий металлический зонд (щуп или просто игла),двигающийся вдоль поверхности (рисунок 22).

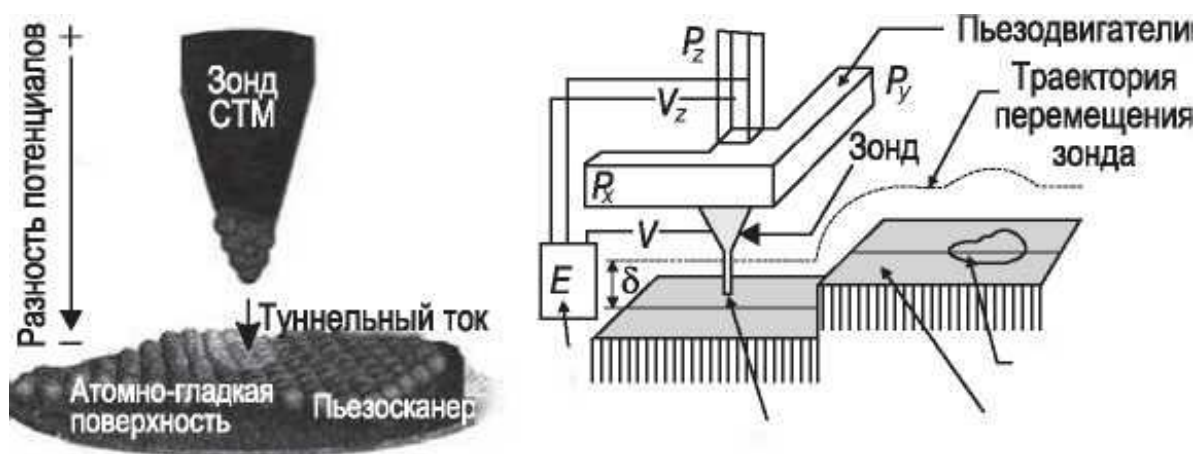


Рисунок 22 – Принципиальная схема работы сканирующего туннельного микроскопа

В сканирующем туннельном микроскопе пьезодвигатели приближают атомно-острую металлическую иглу к проводящей поверхности образца. Между зондом и поверхностью приложено электрическое напряжение от десятых долей до единиц вольта, в результате чего возникает туннельный ток. На расстоянии порядка 1 нм между атомами иглы и образца начинается протекание туннельного тока. При этом зонд должен находиться на расстоянии 1 мкм (10^{-6} м) от образца, что является условием возникновения и поддержания туннельного тока. Туннельный ток имеет квантовую природу, а его величина существенно зависит от расстояния между иглой и поверхностью образца: так, при напряжении между иглой и образцом около 1 В и сближении зонда с поверхностью с 1,5 до 0,8 нм (примерно в 2 раза) ток изменяется от единиц пикоампер до десятков наноампер (в 10 тыс. раз).

Туннельный ток с помощью предусилителя и аналого-цифрового преобразователя регистрируется компьютером, который, в свою очередь, позиционирует зонд на высоте, соответствующей протеканию туннельного тока заданной величины.

Рабочие значения тока обычно выбираются в пределах нескольких наноампер для металлических и полупроводниковых образцов и порядка 1...100 нА для органических пленок (чтобы избежать разрушения структуры образца). Шаг сканирования стандартного сканирующего туннельного микроскопа может достигать до десятых долей ангстрема. Для устранения возможного контакта иглы с поверхностью образца или ее ухода из области протекания туннельного тока (~ 10 А) используют систему обратной связи. Данная система постоянно регистрирует туннельный ток и корректирует высоту зависания зонда в соответствии с заданной величиной туннельного тока в каждой точке сканирования. При этом зонд остается на одном и том же расстоянии от поверхности, что позволяет установить распределение электронной плотности над образцом, а траектория зонда отражает рельеф поверхности образца. При идеальной остроте зонда (когда на его острие будет находиться только один атом) точность описания будет соответствовать отдельным атомам. Небольшие изменения величины туннельного тока могут означать, например, изменения ориентации атома на поверхности и т.п. В реальных установках нет возможности использовать столь тонкие, атомарные зонды, применяются пьезоэлементы из специальной керамики, в которой изменения приложенного электрического напряжения вызывают механическое сжатие. Такие пьезоэлементы уже широко применяются и в бытовой технике, когда необходимо перевести электрические сигналы в механические колебания (например, для подачи звуковых сигналов в электронных часах и других устройствах).

Метод сканирующей туннельной микроскопии широко используется для изучения тонких пленок, квантовых точек, углеродных НТ и т.д. С помощью туннельного микроскопа удастся перемещать отдельные атомы и даже выстраивать сложные квантовые структуры. Развитие метода вакуумного СТМ позволило определить атомную структуру поверхностей монокристаллов, пленок Лэнгмюра-Блоджетт, самособирающихся монослоев (рисунок 23), а спинполяризационная туннельная микроскопия позволила отследить направления магнитных моментов отдельных атомов.

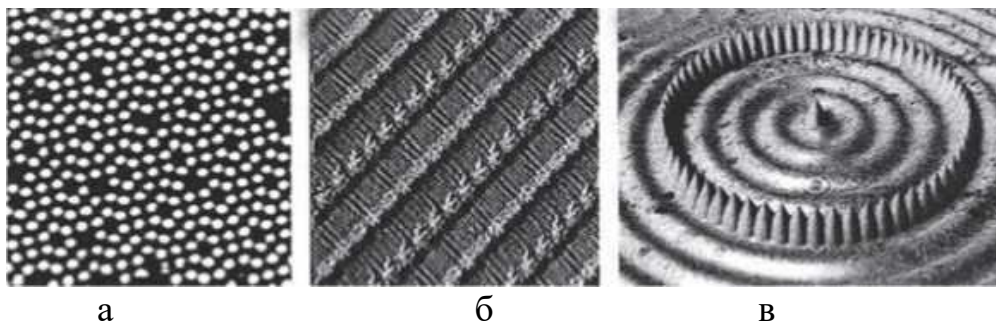


Рисунок 23 – СТМ-изображение поверхности Si(111) 7x7 (а, Omicron); монослоя 1,3-динонадекан-бензена (б, К. Kim, A. Matzger, Veeco); квантового коралла 48 атомов Fe на поверхности Si(111) (в, IBM Almaden Research Center)

Туннельный микроскоп позволил ученым исследовать поверхности на атомном уровне. Однако этот прибор имеет и ряд ограничений. Основанный на туннельном эффекте, он может применяться только для изучения материалов, хорошо проводящих электрический ток.

3.3.2 Принцип работы атомно-силового микроскопа

Одной из наиболее распространенных разновидностей СЗМ является атомно-силовая микроскопия (АСМ). В 1985 г. Г. Бинниг, оценив соотношение межатомных сил отталкивания на поверхности твердого тела и давления со стороны зонда, показал возможность неразрушающего контакта зонда с поверхностью, а в 1986 г. Г. Биннигом, Х. Гербером и С. Квайтом одновременно в двух исследовательских центрах: в цюрихской лаборатории фирмы ИБМ и в Стэнфордском университете в США был создан первый вариант атомно-силового микроскопа, позволяющий изучать поверхность изоляторов.

В этом приборе в качестве зонда использовалась острая игла, закрепленная на конце плоской пружины, а вертикальное перемещение пружины детектировалось с помощью датчика туннельного тока, размещенного над кантилевером (англ. – консоль). При этом чувствительность прибора определялась чувствительностью туннельного микроскопа. Кантилевер изготавливали из тонкой платиновой фольги, к которой приклеивали иглку кристаллического сапфира. В настоящее время иглу изготавливают из алмаза, кремния или нитрида кремния, используя покрытия из TiN, W₂C, Pt, Au, магнитных материалов Fe-Ni/Cr, Co/Cr, CoSm/Cr.

При подводе зонда к образцу на расстоянии нескольких ангстрем на иглу действует ван-дер-ваальсова сила притяжения, а при дальнейшем приближении зонда к поверхности за счет перекрытия электронных орбиталей атомов возникает сила отталкивания. Когда сила отталкивающего взаимодействия превышает силу притяжения, консоль отклоняется в обратную сторону до тех пор, пока давление со стороны зонда (определяемое силой упругости пружины) не окажется больше предела упругой деформации материала образца или иглы (рисунок 24).

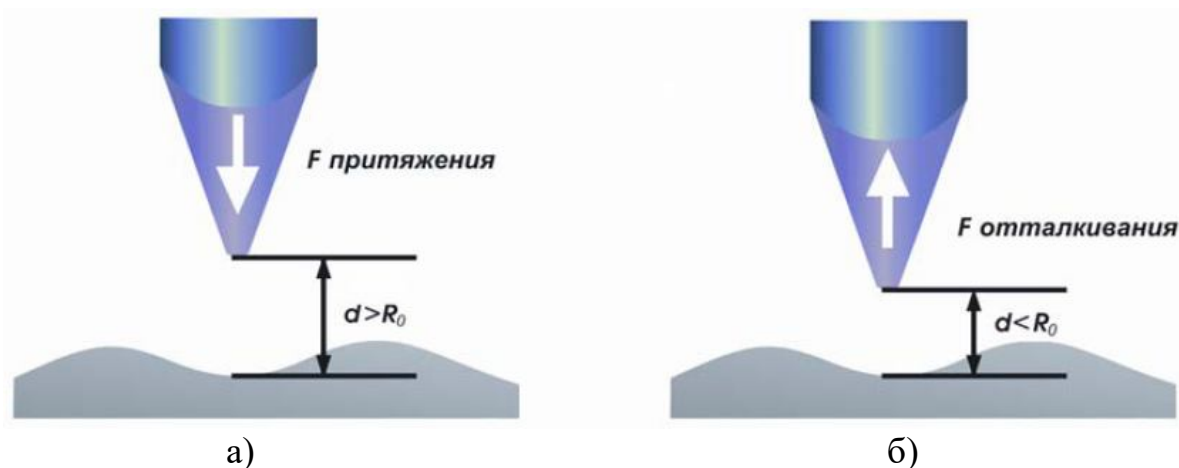


Рисунок 24 – Принцип действия АСМ: а) притяжение; б) отталкивание.

Перемещаясь над поверхностью, консоль изгибается, отслеживая рельеф поверхности. Угол изгиба консоли несет информацию о рельефе исследуемой поверхности. Для регистрации отклонения кантилевера были предложены системы, основанные на использовании емкостных датчиков, интерферометров, систем отклонения светового луча, пьезоэлектрических датчиков, устанавливаемых на консоли, и т.д. Современным способом регистрации угла изгиба консоли является применение луча лазера, который отражается от обратной стороны консоли и падает на фотодиодный секторный датчик, чувствительный к смещению пятна лазерного луча (рисунок 25). Система обратной связи отслеживает изменение сигнала на фотодетекторе и управляет пьезоэлектрическим преобразователем, поддерживая таким образом высоту, на которой находится игла, постоянной. По информации, полученной с фотодетектора, выстраивается массив данных. По нему восстанавливается изображение поверхности исследуемого образца.

Подобно СТМ в АСМ сканирование поверхности может происходить двумя способами: сканирование кантилевером (держатель зонда) и сканирование подложкой. В первом случае вдоль исследуемой поверхности движется кантилевер, во втором относительно неподвижного кантилевера движется сама подложка.

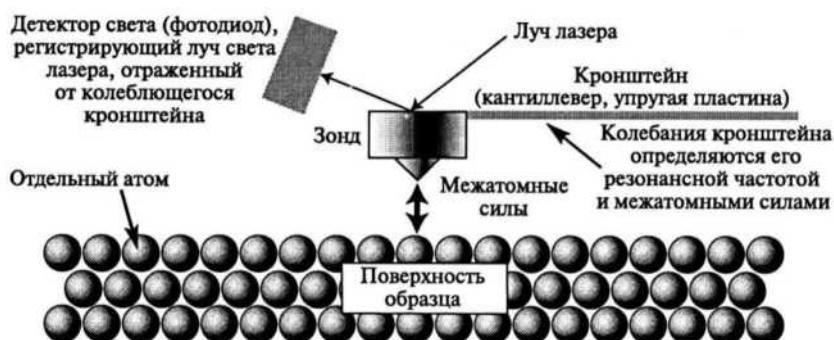


Рисунок 25 – Принципы работы атомно-силового микроскопа

Помимо непосредственного исследования топографии поверхности методом контактной АСМ последняя позволяет регистрировать силы трения, магнитные, электростатические и адгезионные силы, распределения поверхностного потенциала и электрической емкости и т.д.

Существуют различные режимы сканирования.

К контактным относят режимы сканирования, при которых электронные оболочки поверхностных атомов образца и зонда перекрываются во время сканирования, т.е. атомы на острие зонда постоянно находятся в потенциале сил отталкивания. Традиционное использование контактной АСМ заключается в исследовании топографии образца. В то же время использование специальных контактных методик позволяет регистрировать силы трения и адгезионные силы.

Разработка *методов полуконтактного* (кантилевер, колеблющийся на некоторой частоте в полосе резонансных колебаний, входит в состояние контакта только в нижней точке траектории колебания) или *бесконтактного* (электронные оболочки поверхностных атомов образца и зонда не входят в состояние перекрытия ни в одной точке траектории колебаний) *сканирования* позволила значительно снизить давление со стороны зонда в процессе измерения топографии, а следовательно, увеличить разрешение СЗМ.

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

АСМ позволяет получать изображение поверхности с очень высокой точностью (вплоть до ангстремов), превышающей точность сканирующих туннельных микроскопов. Это объясняется тем, что в АСМ нет ограничений на близость острия зонда к исследуемой поверхности, так как АСМ применяют для изучения материалов-диэлектриков, в которых токи не возникают. Кроме того, точность АСМ может быть повышена за счет улучшения характеристик материала кронштейна. Возникающие в кронштейне слабые упругие напряжения регистрируются с достаточно высокой точностью (около 1 нН), что соответствует атомарному уровню разрешения для структуры. Информация о поверхности проводящих материалов, получаемая с помощью АСМ, может рассматриваться как дополнительная по отношению к результатам измерений сканирующим зондовым микроскопом, что создает дополнительные возможности для анализа и сравнения данных.

Поскольку АСМ не требует, чтобы образцы были проводящими, он позволяет исследовать свойства проводников и изоляторов, молекул ДНК и других мягких материалов.

3.3.3 Принцип работы сканирующего оптического микроскопа ближнего поля

Еще одной модификацией СЗМ явилась ближкопольная оптическая микроскопия (СОМБП), основанная на взаимодействии оптического излучения с электронной структурой образца.

История развития сканирующих оптических микроскопов ближнего поля является достаточно длительной, поскольку теоретически основной принцип их действия был разработан еще в 1928 г. Первые конструкции устройств таких типов были предложены в 1956 г. Однако из-за технических сложностей (связанных, главным образом, с использованием микроволновой техники с длинами волн около 3 см), первые практические испытания и эксперименты по методике ближнего поля были проведены лишь в 1972 г.

С 1981 г. фактически началась эпоха бурного развития зондовых электронных микроскопов (СТМ, АСМ, СЗМ), что еще на какое-то время отвлекло внимание от оптических микроскопов ближнего поля и задержало их развитие, однако позднее, в начале 90-х годов интерес к СОМБП возродился, что можно (по крайней мере, частично) связать с заметным прогрессом в технике изготовления и обработки оптических волокон. В 1992 г. на СОМБП была получена пространственная разрешающая способность в $1/40$ от длины волны падающего света, и в настоящее время, применяя для заострения концов оптических волокон сложную технику травления, эту величину можно довести до 20 нм.

В качестве зонда в этом методе используют волновод (оптоволокно), сужающийся на конце, обращенном к исследуемому образцу. При этом минимальный диаметр кончика оптоволокна должен быть меньше длины волны светового излучения. В этих условиях световая волна не выходит из волновода на большое расстояние, а лишь слегка «выглядывает» из его кончика. На другом конце волновода располагаются лазер и чувствительный фотоприемник отраженного от свободного торца волновода света. С учетом малого расстояния между исследуемой поверхностью и кончиком зонда сигналом, используемым для построения трехмерного изображения поверхности, являются амплитуда и фаза отраженной световой волны. При этом синхронно регистрируются как топография поверхности, так и ее оптические свойства: отражение и пропускание света, люминесценция, спектральные характеристики излучения, что позволяет говорить о качественном составе поверхности. Разрешение метода определяется не длиной волны оптического излучения, а радиусом кривизны острия зонда и может достигать 10 нм. В ряде приборов самого последнего поколения с использованием нанотехнологий лазер и фотоприемник стали располагать на кончике иглы атомно-силового микроскопа, что позволяет объединять возможности обоих методов.

Принцип работы СОМБП связан с тем, что на очень близких расстояниях от поверхности зеркала (то есть на расстояниях много меньших длины волны падающего света) в области ближнего поля возникают «постоянно рождающиеся» волны, обусловленные полным отражением света от облучаемой поверхности.

Интенсивность такого излучения ближнего поля резко падает с увеличением

расстояния от поверхности, однако длина его волны при этом не изменяется. Такое излучение можно рассматривать в качестве независимого отраженного луча, пользуясь обычными приемами (например, при помощи собирающей линзы и фотоэлектронного умножителя). Метод позволяет сканировать поверхность образца, аналогично туннельному и атомарно-силовому микроскопу, а его разрешающая способность при этом соответствует длинам «порождаемых» волн.

СОМБП позволяет получать оптическую информацию о строении поверхности образца в нанометровом масштабе и поэтому представляется весьма перспективным для исследований и применения в области оптических запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи, а также для технологий оптической микрообработки поверхностей.

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

3.4 Рентгеновские микроскопы

Рентгеновское излучение было открыто Вильгельмом Конрадом Рентгеном. Он был первым, кто опубликовал статью о рентгеновских лучах, которые назвал Х-лучами. Статья Рентгена под названием «О новом типе лучей» была опубликована 28 декабря 1895 года в журнале Вюрцбургского физико-медицинского общества. Благодаря высокой проникающей способности рентгеновского излучения, для исследователей стал возможен неразрушающий контроль изучаемых объектов. В настоящее время множество научных групп во всем мире занимается развитием методов рентгеновской микроскопии. После создания в середине прошлого века источников синхротронного излучения, многие эксперименты проводятся с их применением. Используются и традиционные рентгеновские трубки.

С развитием современной микроэлектроники были созданы цифровые детекторы с высоким пространственным разрешением, позволяющие получать изображение в течение нескольких секунд. Новейшие достижения в областях материаловедения, микроэлектроники и нанотехнологий способствуют развитию технологий производства рентгенооптических элементов, позволяющих улучшить качество и значительно увеличить информативность получаемых изображений, повышая их пространственное разрешение.

Разработка рентгеновских микроскопов сопряжена с рядом серьёзных трудностей. Рентгеновские лучи практически невозможно фокусировать обычными линзами. Дело в том, что показатель преломления рентгеновских лучей в различных

прозрачных для них средах примерно одинаков и очень мало отличается от единицы. Колебания составляют порядка 10^{-4} - 10^{-5} . Для сравнения, показатель преломления видимого света в воде при 20 °С примерно равен 1,33. Рентгеновские лучи также не отклоняются электрическими и магнитными полями, что не позволяет использовать для фокусировки электрические или магнитные линзы.

Преломление рентгеновских лучей при скользющем падении было впервые сформулировано М.А.Кумаковым, разработавшим рентгеновское зеркало, и теоретически обосновано Артуром Комптоном в 1923 году (рисунок 26). Эти работы стали для физиков стимулом для исследования применимости изогнутых зеркал и др. оптических элементов для фокусировки рентгеновского излучения, и для получения изображений. Именно полное отражение на границе вакуум-иная среда при скользющем падении легло в основу создания оптических систем с применением рентгеновской оптики.

В современной рентгеновской оптике в последнее время появились и уже нашли большое применение линзы, действующие на основе эффекта обратного лучепреломления, основано на различии коэффициентов преломления в конденсированном веществе по отношению к воздуху. Функцию линзы выполняет линзообразная полость внутри материала, получившие название линзы Снигирёва.

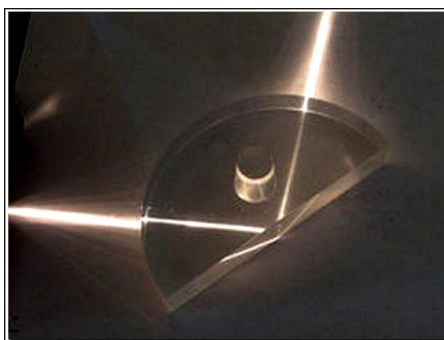


Рисунок 26 – Преломление рентгеновских лучей

Благодаря высокой проникающей способности, простоте линейчатой структуры спектра и резкой зависимости коэффициента поглощения рентгеновского излучения от атомного номера элемента по методу проекции в расходящемся пучке лучей, испускаемых «точечным» источником, осуществляется проекционная, или теневая, рентгеномикрокопия.

Рентгеновские лучи напрямую не воспринимаются человеческим глазом. Поэтому для наблюдения и фиксации результатов приходится применять технические средства фототехнику или электронно-оптические преобразователи.

Первый коммерческий рентгеновский микроскоп был создан в 50 годах XX века американским инженером Стерлингом Ньюбери, сотрудником General Electric. Он представлял собой проекционный микроскоп, для получения изображения в нём применялись фотопластинки.

Рентгеновский микроскоп – устройство для исследования очень малых объектов, размеры которых сопоставимы с длиной рентгеновской волны. Основан на

использовании рентгеновского излучения с длиной волны от 0.01 до 10 нанометров. В длинноволновой части диапазона наиболее используется участок длин волн 2,3-4,4 нм, соответствующий т. н. «окну прозрачности воды», в котором проводятся исследования биологических образцов. В коротковолновой части диапазона рентгеновские микроскопы применяют для исследований структуры различных конструкционных материалов, содержащих элементы с большим атомным номером.

Рентгеновские микроскопы по разрешающей способности находятся между электронными и оптическими микроскопами. Теоретическая разрешающая способность рентгеновского микроскопа достигает 2-20 нанометров, что на порядок больше разрешающей способности оптического микроскопа до 150 нанометров. В настоящее время существуют рентгеновские микроскопы с разрешающей способностью около 5 нанометров.

Виды рентгеновских микроскопов

Существуют два типа рентгеновских микроскопов – отражательные и проекционные.

В **отражательных микроскопах** используется явление преломления рентгеновских лучей при скользющем падении. Рентгеновский отражательный микроскоп содержит микрофокусный источник рентгеновского излучения, фокусирующее X-лучи оптическое устройство (Объектив) со спрофилированными зеркалами-отражателями (рисунок 27).

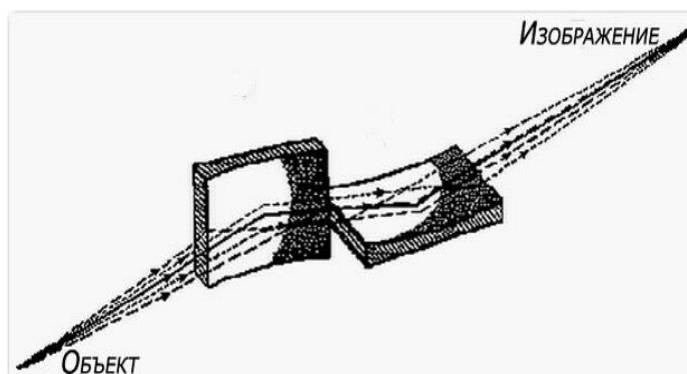


Рисунок 27 – Схема работы рентгеновской зеркальной оптической системы рентгеновского отражательного микроскопа

Которые состоят из оптических материалов: монокристаллов кварца с нанесенных на его полированную слоя золота или из изогнутых монокристаллов с более 100 слоями и детектор изображения (фотодатчик). Увеличение у них доходит до 100 000 крат, разрешение = 0,1-0,5 мкм. Изображения, создаваемые отражательными рентгеновскими микроскопами даже при точном выполнении профиля их зеркал, применения сложных оптических систем настройки сжатия или расхождения X-лучей искажаются различными аберрациями этих лучей, что в итоге имеется: астигматизм, величина брэгговских углов дифракций.

Также применение для фокусировки рентгеновского излучения изогнутых монокристаллов помимо геометрических искажений на качестве изображения

сказываются структурные несовершенства монокристаллов. Рентгеновские микроскопы отражательные в силу этого, а также из-за технических сложностей их изготовления и эксплуатации не получили широкого распространения.

Проекционные микроскопы используют высокую проникающую способность рентгеновских лучей. В них изучаемый объект помещается перед источником излучения, просвечивается рентгеновскими лучами. Благодаря тому, что коэффициент поглощения рентгеновских лучей зависит от размеров атомов, через которые они проходят, такой метод позволяет получать информацию не только о структуре, но и о химическом составе изучаемого объекта.

Проекционные рентгеновские микроскопы представляют собой камеру, в противоположных концах которой располагаются источник излучения и регистрирующее устройство. Для получения чёткого изображения необходимо, чтобы угловая апертура источника была как можно меньше (рисунок 28).

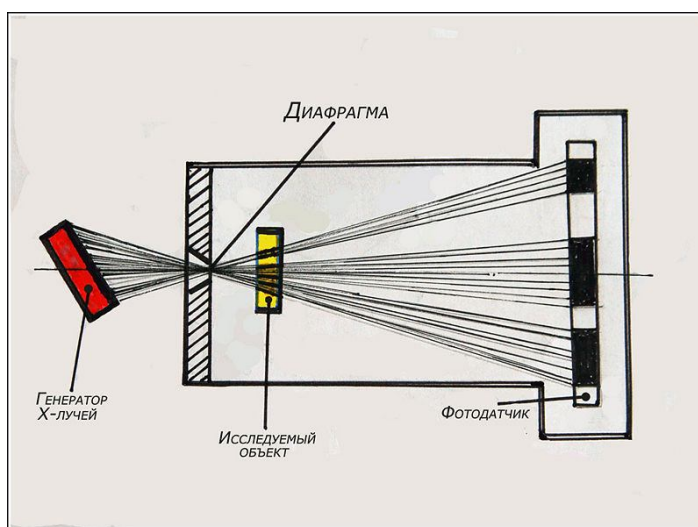


Рисунок 28 – Схема рентгеновского микроскопа проекционного

Рентгеновские микроскопы проекционные состоят из сверхмикрофокусного источника рентгеновских лучей с фокусом 0,1-1 мкм в диаметре, (специальной микрофокусной рентгеновской трубки или камеры-обскуры, (диафрагмы) в сочетании с обычной широкофокусной рентгеновской трубкой), камеры для размещения исследуемого объекта и регистрирующего устройства. Увеличение M в методе рентгеновской проекционной микроскопии определяется отношением расстояний от источника рентгеновского излучения до объекта (a) и до детектора (b):

$$M = b/a.$$

Объект должен находиться на малых расстояниях от источника рентгеновского излучения. В микроскопах такого типа до недавнего времени не использовались дополнительные оптические приборы. Основным способом получить максимальное увеличение является размещение объекта на минимально возможном расстоянии от источника рентгеновского излучения. Для этого фокус трубки рас-

полагается непосредственно на окне рентгеновской трубки либо на вершине иглы анода, помещенной вблизи окна трубки. В последнее время ведутся разработки микроскопов, использующих зонные пластинки Френеля для фокусировки изображения. Такие микроскопы имеют разрешающую способность до 30 нанометров.

Область применения

Рентгеновские микроскопы предназначены для осуществления неразрушающего контроля с целью обнаружения скрытых дефектов и получения увеличенного изображения объекта путем просвечивания его рентгеновскими лучами и наблюдения теневого изображения на экране или фотографии. Вследствие большой проникающей способности рентгеновских лучей дефекты можно регистрировать даже у относительно толстых объектов, например, для объектов из алюминия – до 30 мм, из стали – до 2 мм.

Проекционные микроскопы получили широкое применение в различных сферах науки, включая медицину, минералогию, металловедение. При работе с рентгеновским проекционным микроскопом исследуемые образцы не надо помещать в вакуум, как в электронном микроскопе, и очень важно, что они не подвергаются разрушающему действию электронов.

При помощи рентгеновского проекционного микроскопа можно:

- получить микрорентгенографии биологических и ботанических срезов толщиной до 200 мкм;
- применить для анализа смеси порошков лёгких и тяжёлых металлов, при изучении внутреннего строения объектов, непрозрачных для световых лучей и электронов;
- оценить качество тонких покрытий;
- внутренние дефекты корпуса полупроводниковых приборов и микросхем (поры, трещины, посторонние включения);
- пустоты или полости в паянном соединении кристалла с основанием корпуса;
- обрывы проводников внутри корпуса;
- дефекты монтажа навесных элементов в гибридных микросхемах и т. д.

Важным достоинством рентгеновских микроскопов является то, что с их помощью можно наблюдать непрепарированные живые клетки.

По способу регистрации информации рентгеновские теневые методы делятся на рентгенографические, рентгеноскопические, рентгеностробоскопические и рентгенотелевизионные. В рентгеноскопических микроскопах изображение регистрируется на специальной рентгеночувствительной пленке или пластине, в рентгеноскопических – на флюоресцентном экране. В рентгеностробоскопических микроскопах теневая картина фиксируется с помощью стробоскопического эффекта. Это позволяет наблюдать «поведение» объекта при вибрации или других видах движения, позволяет обнаруживать и оценивать резонансные характеристики элементов конструкции непрозрачных корпусов, выявлять узлы конструкции интегральных микросхем с недостаточным

или излишне жесткими связями, определять пределы прочности конструкции в условиях вибрации. Рентгенотелевизионная микроскопия основана на том, что теньевое изображение попадает на мишень рентгеночувствительного видикона, а для наблюдения получаемого изображения используется телевизионная система, что обеспечивает высокую производительность и оперативность контроля.

Схема рентгенотелевизионного микроскопа представлена на рисунке 29.

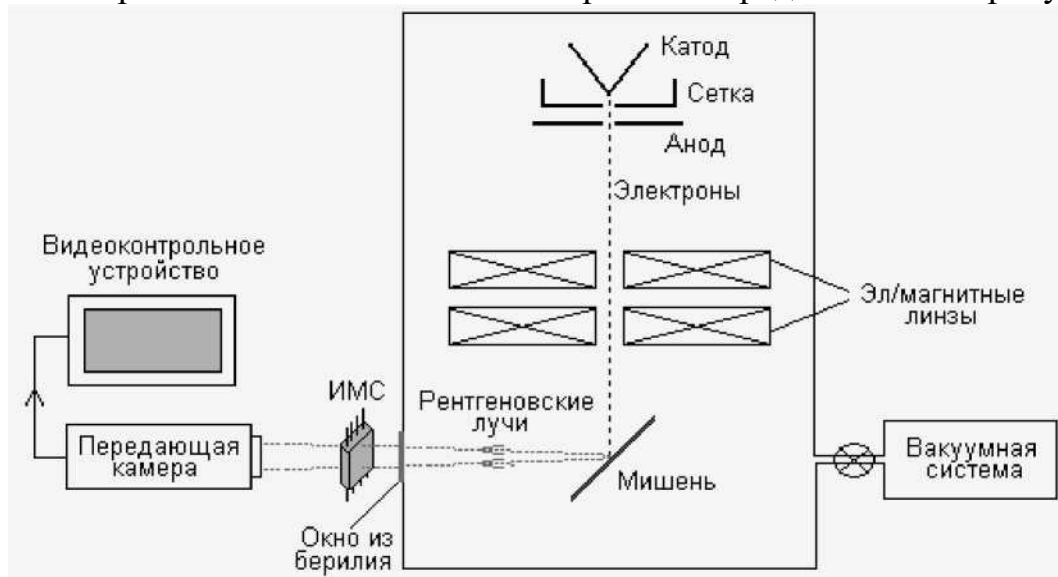


Рисунок 29 – Схема рентгеновского телевизионного микроскопа

В колонне, где создан высокий вакуум, формируется пучок ускоренных электронов, направляемых на мишень. Источником электронов является специальный катод, испускающий электроны либо в результате термоэмиссии, либо в результате холодной эмиссии (эмиссии за счет внешнего электрического поля). Рентгеновское излучение формируется при торможении ускоренных электронов мишенью и выводится наружу через окно из бериллия, который слабо поглощает электромагнитное излучение в рентгеновском диапазоне. Пройдя через объект, например интегральную микросхему, оно попадает на рентгеновский видикон и формирует в передающей камере теньевое изображение объекта, которое затем передается на монитор видеоконтрольного устройства.

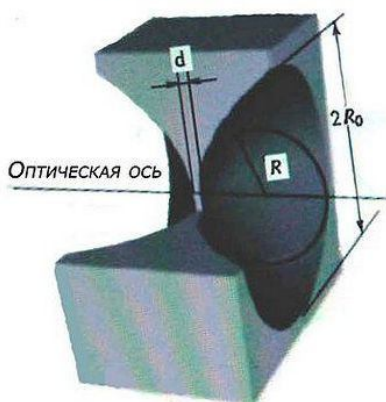
Увеличение достигается за счет телевизионного тракта, определяемого отношением размеров раstra монитора и видикона, а также за счет проекционного увеличения в расходящемся рентгеновском пучке. Основные характеристики рентгеновских микроскопов: увеличение от 20 до 500; разрешающая способность на уровне 5 нм; контрастная чувствительность порядка 2-3 %.

В настоящее время на основе оптических материалов монокристаллического кремния исследованы и созданы линзы и призмы, преломляющие X-лучи. Это аналоги оптических устройств (тонких линз), используемых в диапазоне видимых лучей света. До последнего времени считались невозможными использовать преломляющие системы для рентгеновского излучения (рисунок 30).

Как известно, показатель преломления X-лучей мало отличается от единицы. Рентгеновская оптика являлась предметом постоянных оценок и рассуждений.

Получение и появление составных рентгеновских линз и призм – начало новых шагов во всём мире в деле создания новых оптических устройств микроскопов, телескопов с использованием диапазона спектра длин волн жёстких X-лучей, способных их преломлять и фокусировать с разрешением 5-10 нм.

Линза из кремния



Линза двояковогнутая для преломления X-лучей

Рисунок 30 – Планарные параболические линзы

Лазерный рентгеновский микроскоп – прибор для получения увеличенных изображений малых объектов с возможностью фотографировать непрозрачные элементы благодаря образцам дифракции, получаемым в результате взрыва частиц фотонами рентгеновского лазера с диаметром луча в 0,1 нм.

Лазерный рентгеновский микроскоп (ЛРМ) (рисунок 31) использует принцип лазерного луча на свободных электронах установки (FEL), которая генерирует инфракрасный луч мощностью 14,2 киловатта с сечением в 0,1 нанометра. Мощность генерируемого луча образует плазменное облачко частиц (при взрыве) при встрече луча с микрочастицей. Фиксируемые изображения возбуждённых наночастиц имеют разрешение в 1,61 мкм. В 2004 году Американский национальный центр ускорителей — лаборатория Джефферсона (Thomas Jefferson Lab, National Accelerator Facility) на установке FEL лазерный луч формировала в вигглере.

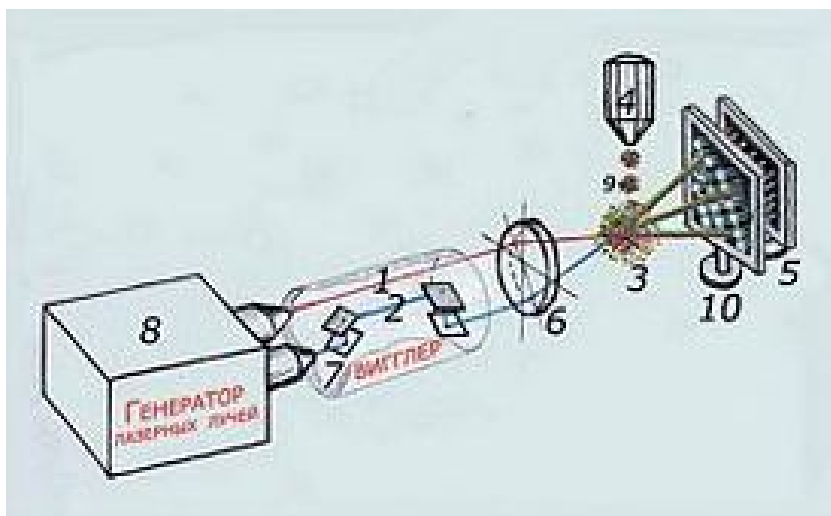


Рисунок 31 – Принципиальная схема работы Лазерного рентгеновского микроскопа

1 – ультрафиолетовое излучение или инфракрасное излучение лазерные; 2 – вынужденное излучение; 3 – зона встречи лазерного импульса с частицей материи; 4 – генератор частиц; 5 – фотосенсор – приёмник спектра электромагнитных излучений возбужденных элементов плазменного облака; 6 – рентгеновская оптика; 7 – вигглер; 8 – линейный источник когерентного света linac coherent light source – lcls; 9 – частица до взрыва; 10 – единичная параболическая кремниевая х-линза.

Вигглер – установка, состоящая из длинного ряда мощных электромагнитов или постоянных магнитов, полюса которых чередуются (рисунок 32). Через него пропускается пучок электронов с околосветовой скоростью, которые направляются с установки – ускорителя, расположенного рядом. В магнитных полях вигглера электроны заставляют двигаться по синусоиде. Теряя энергию, она преобразуется в поток фотонов. Лазерный луч, как и в других лазерах, собирается и усиливается системой из обычных и полупрозрачных зеркал, установленных на концах вигглера. То есть изменение энергии лазерного пучка и параметров вигглера (например, расстояние между магнитами) дает возможность получать в широких пределах частоту лазерного луча.

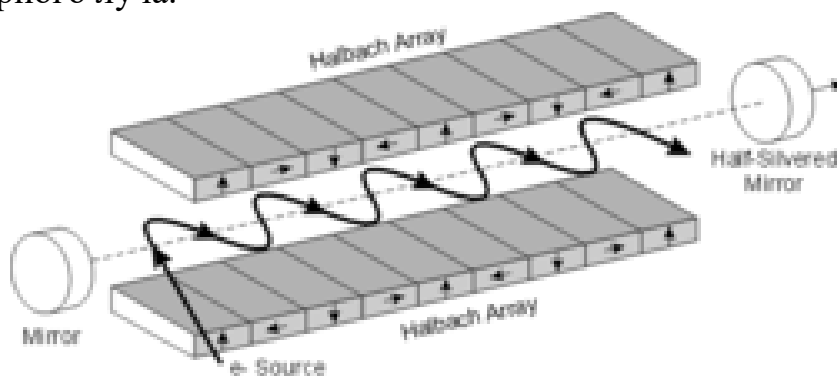


Рисунок 32 – Вигглер Хальбаха

Другие системы: твердотельные или газовые лазеры с накачкой мощных ламп и с химической этого обеспечить не могут. Как известно, спектр электромагнитного излучения содержит разные лучи, в том числе и рентгеновские, сила которых зависит от частоты или длины волны луча. Чем короче длина волны излучения, тем она мощнее и ее проникающая способность выше. Это напрямую связано с разрешающей способностью микроскопов (изображение получается с разрешением в 1,61 мкм).

Будущее лазерной рентгеноסקопии связано с возможностью настройки сжатия и получения «жестких» рентгеновских лучей, применяемых в диапазоне разных длин волн включая длину волны 0,1 нм. Применение лазерной X-микроскопии позволяет фотографировать непрозрачные элементы благодаря образцам дифракции, получаемым в результате взрыва частиц фотонами рентгеновского лазера с диаметром луча в 0,1 нм. Получаемое при взрыве облачко частиц в возбужденном плазменном (мгновенном) состоянии успевает фиксироваться детектором в виде дифракционных картинок, принявшим поток электромагнитных волн взорванной частицы. Попадая в аналого-цифровой преобразователь (АЦП), с помощью гидродинамической модели вычислений получают оцифрованное изображение, на-

пример, молекулы, которое в виде файла передается в компьютер и на экран монитора (рисунок 33).

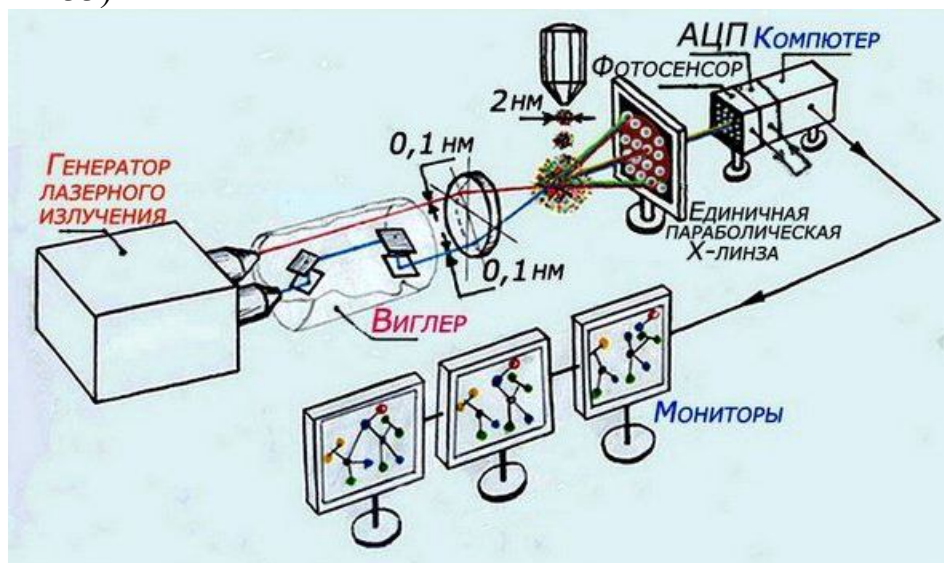


Рисунок 33 – Схема Лазерного рентгеновского микроскопа будущего

При этом белок с поперечником в 2 нанометра взрывался после того, как его облучили 20-фемтосекундным лазерным рентгеновским импульсом мощностью 12-килоэлектронвольт. Кроме того, достижения в области разработок и создания линз фокусировки и преломления X-лучей позволит повысить разрешение микроскопов с уменьшением длины волны опорного излучения менее 0,1 нм.

3.5 Автоионный микроскоп

Еще одним методом микроскопии, позволяющим достичь атомного разрешения, является метод автоионной (полевой) микроскопии (АИМ), разработанный в 1951 г. Э. Мюллером. По принципу действия ионный микроскоп аналогичен электронному микроскопу. Проходя через объект и испытывая в различных его участках рассеяние и поглощение, ионный пучок фокусируется системой электростатических или магнитных линз и дает на экране или фотослое увеличенное изображение объекта. Для построения изображения используются ионы так называемого изображающего газа. Для получения ионов изображающего газа используется явление ионизации на поверхности металла молекул или газа в сильном электрическом поле за счет «туннелирования» электронов в металл. В качестве изображающего газа обычно используется гелий и другие инертные газы. Современной модификацией данного метода является так называемый атомный зонд, представляющий собой комбинацию автоионного микроскопа и масс-спектрометра с чувствительностью на уровне единичных ионов. В АИМ образец изготавливают в виде иглы с радиусом кривизны 50... 100 нм и крепят на некотором расстоянии (~ 50 мм) от экрана (рисунок 34).

Образец поддерживают при температуре 2,77 К на изолирующей подложке, так что к нему может быть приложен высокий положительный потенциал

(3,30 кВ). В камеру микроскопа напускают изображающий газ (He или Ne). При увеличении потенциала атомы изображающего газа поляризуются вблизи острия и, теряя кинетическую энергию, адсорбируются на поверхности.

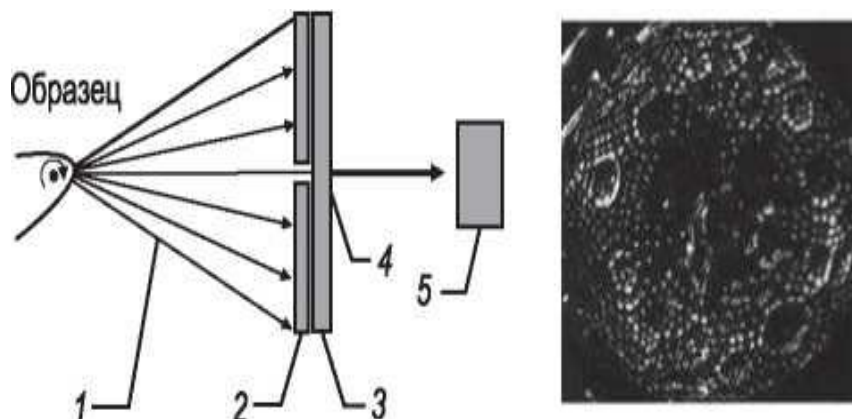


Рисунок 34 – Принципиальная схема автоионного микроскопа:

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

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

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

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

Список литературы

1. Спиридонова М.П., Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Лапин С.В. Нано-микрорегетерогенные эластомерные материалы: Сборник "Учебные пособия". Выпуск 2, Волгоград: ВолгГТУ, 2015
2. Каблов, В.Ф. Проблемы современной технологии полимеров : монография / В.Ф. Каблов ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2019 – 325 с.
3. Каблов, В.Ф. Физика и механика армированных пластиков и резинотканых композитов: монография / В.Ф. Каблов, Ю.А. Гамлицкий, В.Н. Тышкевич; ВПИ ВолгГТУ – Волгоград, 2020 – 472 с
4. Балабанов В. Нанотехнологии. Наука будущего (Открытия, которые потрясли мир) – М.: Эксмо, 2009. – 256 с.
5. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
6. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию. - М. : Машиностроение, 2003. – 112 с.
7. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. – М.: ИКЦ Академкнига, 2007. – 397с.
8. Фахльман Б. Химия новых материалов и нанотехнологии. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011 – 464 с.
9. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007 – 134 с.
10. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 год: сб. / Под ред. д-ра техн. наук, проф. П. П. Мальцева. — М.: Техносфера, 2006. – 152 с.
11. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. М. – СПб. – Киев: Издательский Дом «Вильямс», 2004 – 240 с.
12. Черненко Г.Т.. Нанотехнологии: настоящее и будущее. СПб.: «БКК», 2012 – 80 с.
13. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое – в малом – М.: Nanotechnology News Network, 2005. – 434с.
14. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2004. –144 с.
15. Бахтизин Р. З. Сканирующая туннельная микроскопия - новый метод изучения поверхности твердых тел // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 11.
16. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М. : Мир, 1989.
17. Неволин В. К. Зондовые нанотехнологии в электронике / В. К. Неволин. – М.: Техносфера, 2005.
18. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар. – М. : Мир, 1989. – 564 с.
19. Марголин, В. И. Физические основы микроэлектроники / В. И. Марголин, В. А. Жабреев, В. А. Тупик. – М. : Академия, 2009. – 400 с.
20. Перспективные материалы. Структура и методы исследования / Учебное пособие/ Под ред. Д. Л. Меерсона. ТГУ, МИСиС, 2006. –536с.

Электронное учебное издание

Виктор Федорович **Каблоа**
Тамара Викторовна **Крекалева**

Введение в нанотехнологию

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2020 г. Поз. № 7.

Подписано к использованию 19.11.2020. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л 3,69.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.