

Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов

Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Химический факультет и Факультет наук о материалах

119991 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–0998

Рассмотрены основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов. Отмечено, что некоторые из этих исследований уже проводятся в зарубежных и отечественных лабораториях, а другие — еще предстоит развернуть в ближайшем будущем. Подчеркнуто, что эффективные исследования в рассматриваемой области возможны при оснащении лабораторий современными техническими средствами.

Библиография — 276 ссылок.

Оглавление

I. Введение	867
II. Фундаментальные химические, физические и механические особенности наносостояния	870
III. Исследование взаимодействий в ансамблях нанобъектов	872
IV. Новые подходы в технологии наноматериалов	873
V. Создание новых типов наноматериалов	878
VI. Моделирование наноматериалов и процессов их формирования	879
VII. Разработка методов анализа наносистем и наноматериалов	880
VIII. Заключение	882

I. Введение

В научной литературе такие ключевые термины, как «наноматериалы» и «нанотехнологии», в современном понимании появились лишь немногим более 30 лет назад.¹ Между тем технология получения цветных стекол, окрашенных наночастицами металлов, была известна еще в Древнем Египте, а возраст биологических нанобъектов вообще сопоставим с продолжительностью существования жизни на Земле. Некоторые исследователи^{2,3} связывают появление наноматериалов с коллоидными системами, в изучении которых исключительную роль сыграли Р.Зигмонди и Т.Сведберг, удостоенные Нобелевских премий по химии за 1925 и

1926 гг. соответственно. Однако ближе всего к современному пониманию «нанотехнологий» и «наноматериалов» оказался нобелевский лауреат Р.Фейнман,⁴ предложивший два принципиально разных подхода к созданию нанопроductов: «снизу–вверх» и «сверху–вниз», первый из которых связан с осуществлением процессов атомарной или молекулярной сборки (самосборки), а второй — с процессами механического диспергирования, интенсивных пластических деформаций, распада твердых растворов и др. Примечательно, что предложенные Р.Фейнманом подходы появились задолго до создания сканирующих туннельных атомно-силовых и электронных микроскопов, позволяющих не только исследовать, но и создавать в контролируемых условиях необходимые наноструктуры.

Экспериментальные исследования последнего десятилетия показали, что развитие нанотехнологий, нацеленных на производство и использование твердых нанодисперсных веществ, тормозится из-за недостатка информации о закономерностях их поведения в техногенных и природных системах. Назрела необходимость проведения планомерных фундаментальных исследований, цель которых — установить возможности получения и использования нанодисперсных веществ в технике, медицине и сельском хозяйстве. Тематики необходимых исследований относятся к пограничным областям физики, химии, биологии, медицины и формируют широкий фронт междисциплинарного поиска.

Отсутствие у исследователей консенсуса в понимании того, что такое наноматериалы и нанотехнологии, объяс-

Ю.Д.Третьяков. Академик, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета, декан факультета наук о материалах МГУ. Телефон: (495) 939–2074, e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: неорганическая химия и тонкая химическая технология, оксидные материалы.

Е.А.Гудилин. Член-корреспондент РАН, профессор, заместитель декана факультета наук о материалах МГУ.

Телефон: (495) 939–4729, e-mail: goodilin@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия твердого тела, оксидные материалы.

Дата поступления 29 января 2009 г.

няется различием научных подходов. Поэтому необходимо уточнение соответствующих определений. Нанотехнологии (НТ) — это совокупность процессов, позволяющих создавать материалы, устройства и технические системы, функционирование которых определяется в первую очередь наноструктурой, т.е. фрагментами структуры размером от 1 до 100 нм. Наноматериалы (НМ) — продукты нанотехнологий, их следует характеризовать как материалы, функциональные свойства которых определяются наноуровнем их структуры.

Следует отметить, что большинство материалов независимо от их функционального или конструкционного назначения имеют многоуровневую структуру (рис. 1).[†] Наноуровень структуры существует в любом материале, однако далеко не в каждом из них наноуровень играет определяющую роль в формировании функциональных свойств.⁶ Более того, наноуровень структуры, эволюционирующей в зависимости от условий создания или работы материала, со временем изменяется; сравнительно недавно в результате так называемой инструментальной революции эти изменения научились контролировать.⁷

Существование иерархически структурированных систем — проявление сложности и многообразия взаимодействий на различных уровнях (масштабах) организации

материи. В настоящее время изучение и моделирование поведения различных иерархически структурированных систем приобретают особое фундаментальное значение в связи с интенсивным развитием информационных, энергосберегающих технологий, биохимии и, разумеется, нанотехнологий.

Основной проблемой при этом является создание материалов с элементами наноструктурирования, в которых уникальные функциональные свойства или проявления полифункциональности возникают за счет вклада в «формирование» этих свойств различных уровней структуры — и не только на нано-, но и на микроуровне. Подобная концепция нашла отражение в работе⁸, а позднее — при рассмотрении концепций реальной структуры керамических материалов и эффектов топохимической памяти.^{9, 10}

И.В.Мелихов¹¹ одним из первых поставил вопрос о рациональном соотношении фундаментальных и прикладных знаний при разработке новых наноматериалов и нанотехнологий. В качестве фундаментальных знаний он предложил рассматривать научную информацию о явлениях и процессах в наносистемах, а в качестве прикладных — информацию о том, как эти явления и процессы реализуются в конкретных аппаратах.

В отличие от обычных технологий нанотехнологии характеризуются повышенными «научемкостью» и затратностью, необходимостью высокоинтеллектуальной и экспертной деятельности, и поэтому для них резко снижена вероятность успешного решения проблем методом «проб и

[†] Фотографии нанообъектов, приведенные в обзоре, в основном предоставлены сотрудниками факультета наук о материалах МГУ (ФНМ МГУ).

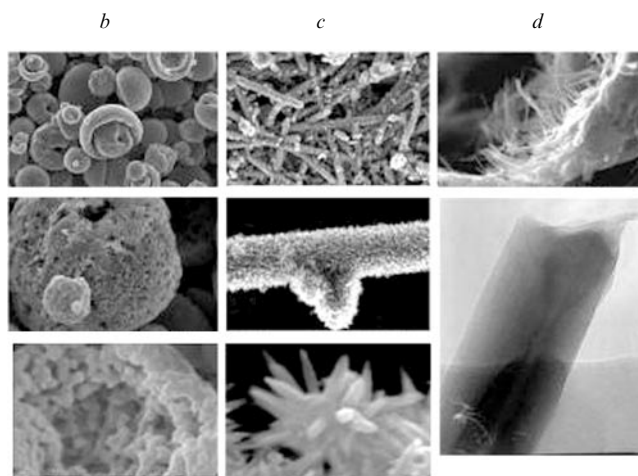
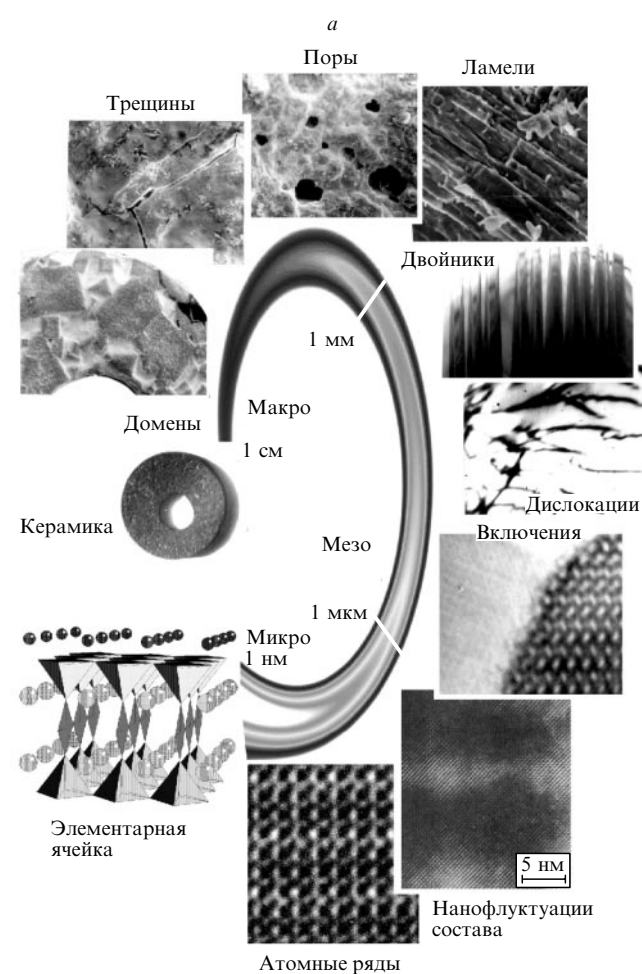


Рис. 1. Иерархия уровней структуры различных функциональных наноматериалов.⁵

a — крупнокристаллическая сверхпроводящая керамика с наноплюсациями состава, выступающими в качестве эффективных центров пиннинга; *b* — наноструктурированные микросферы манганитов, обладающих колоссальным магнетосопротивлением; *c* — поверхностно-декорированные нитевидные кристаллы манганитов с туннельной структурой; *d* — образцы ванадий-кислородных нанотрубок.

ошибок», который традиционно используют во многих прикладных разработках.¹² В случае нанопродуктов путь от лабораторных исследований к наноиндустрии, несомненно, более сложен, чем при выходе на промышленное производство обычных продуктов.

Теснейшая взаимосвязь фундаментальных и прикладных исследований в области НМ и НТ очевидна. Нет сомнений, что основные пути фундаментальных исследований определяются необходимостью создания новых поколений функциональных и конструкционных материалов практически для любых областей деятельности: энергетики, машиностроения, химической промышленности, электроники и информационных технологий, авиации и космоса, авто- и железнодорожного транспорта, судостроения, строительства, медицины и здравоохранения, создания новых лекарственных препаратов и биоматериалов, производства и хранения пищевых продуктов, технологии опреснения воды, изготовления текстиля с улучшенными функциональными свойствами, биотехнологии и сельского хозяйства, в том числе для улучшения качества почв, создания новых бытовых продуктов и ценных бумаг, наконец, для производства многообразных продуктов двойного назначения.

В то же время фундаментальные исследования принципиально отличаются от прикладных тем, что их эффективность, особенно в таких наукоемких направлениях, как создание НМ и НТ, не предопределена заранее и зачастую не ясна даже самим исследователям. Поэтому путь от оригинальной научной идеи к ее практическому воплощению может оказаться исключительно извилистым и далеко не всегда предсказуемым. Именно по этой причине во многих странах фундаментальные науки финансирует государство. Примером могут служить реализуемая в США «Национальная нанотехнологическая инициатива»¹³ и аналогичные программы в Японии¹⁴ и странах Европейского Союза.¹⁵ К сожалению, в силу ряда объективных причин этот путь не был вовремя реализован в России. После распада СССР и мучительных поисков элементарного физического выживания научное сообщество нашей страны потеряло целое десятилетие интенсивной творческой активности. Разумеется, это касалось не только развития нанотехнологий, но прежде всего именно их, поскольку визуализация и контролируемое создание нанопродуктов требовали крайне дорогостоящего оборудования, которым наши исследователи не располагали, а многие не располагают и сейчас.^{16, 17}

Свойства наноматериалов, как и любых других материалов, зависят от их химического состава, структуры, морфологической организации, размера, размерности и степени упорядочения составляющих их нанофрагментов. Естественными способами получения наноматериалов могут быть самосборка и самоорганизация. Самосборка — процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие» как части целого результирующую сложную структуру. Возникновение наноструктурного упорядочения при самосборке контролируется главным образом конкуренцией различных сил, имеющих чаще всего молекулярную природу, наподобие гидрофильно-гидрофобных взаимодействий, сил гравитации, ван-дер-ваальсовых или кулоновских взаимодействий.¹⁸ Самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных

и многовариантных взаимодействий компонентов на более низких уровнях, на которых действуют свои локальные законы, отличные от законов коллективного поведения самой упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергии взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких структурных уровнях.

Все многообразие наноматериалов (рис. 2) целесообразно классифицировать на следующие группы:¹⁹

- объемные (3D) наноструктурированные материалы, формируемые в результате термических, механических воздействий (металлы и сплавы с ультрамикроразмерной структурой), спинодального распада стеклообразных материалов, твердых растворов или спекания предварительно компактированных массивов наночастиц (нанокерамика) (рис. 2,а);

- наноструктурированные планарные (2D) материалы, включая тонкие и толстые пленки и покрытия, продукты нанопечатной литографии и самособирающиеся монослои (рис. 2,б);

- наноструктурированные (1D) материалы, в том числе нанотрубки, нановолокна, наноагрегаты и нанопроволоки, формируемые из пересыщенных паров, растворов или в результате электрохимических и плазмохимических процессов (рис. 2,с);

- нанодисперсные (0D) материалы (нанопорошки, нанокристаллы, квантовые точки), получаемые в результате механического измельчения объемных объектов, путем кристаллизации пересыщенных систем (из пара, жидких фаз — водных и неводных растворов или расплавов), а также нанокластеры, создаваемые самосборкой или стабилизируемые благодаря разнообразным темплатам (рис. 2,д);

- нанокompозиты, состоящие из мезопористой матрицы с 1D-каналами или 2D-слоями, заполненными нанофазой, или из нановискеров, нанотрубок и наночастиц в полимерной, металлической либо керамической матрице (рис. 2,е);

- супрамолекулярные материалы, формируемые из более простых молекул с целью создания молекулярных устройств или машин, имитирующих биологические процессы в живых организмах, нанопористые структуры (рис. 2,ф).

Выбор важнейших направлений чисто фундаментальных и ориентированных на решение практических проблем фундаментальных исследований в области наноматериалов представляется авторам крайне непростой и вместе с тем исключительно важной задачей. Группа экспертов под руководством академика Е.Н.Каблова сочла возможным выделить в качестве основных рассматриваемые ниже направления исследований, часть из которых уже проводится в зарубежных и отечественных лабораториях, а другие — еще предстоит развернуть в ближайшем будущем.

В настоящем обзоре материал каждого раздела содержит общую часть, предваряющую формулировку направлений фундаментальных исследований, перечень важных направлений исследований, связанных с общей тематикой раздела, а также примеры рассматриваемых объектов и материалов, преимущественно представляющие собой результаты работ, выполненных на факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии химического факультета МГУ. В завершение каждого раздела проводится обсуждение представленных примеров. При этом литературные ссылки подбирались так, чтобы они могли стать своеобразной базой для постановки исследований в сформулированных авторами направлениях.

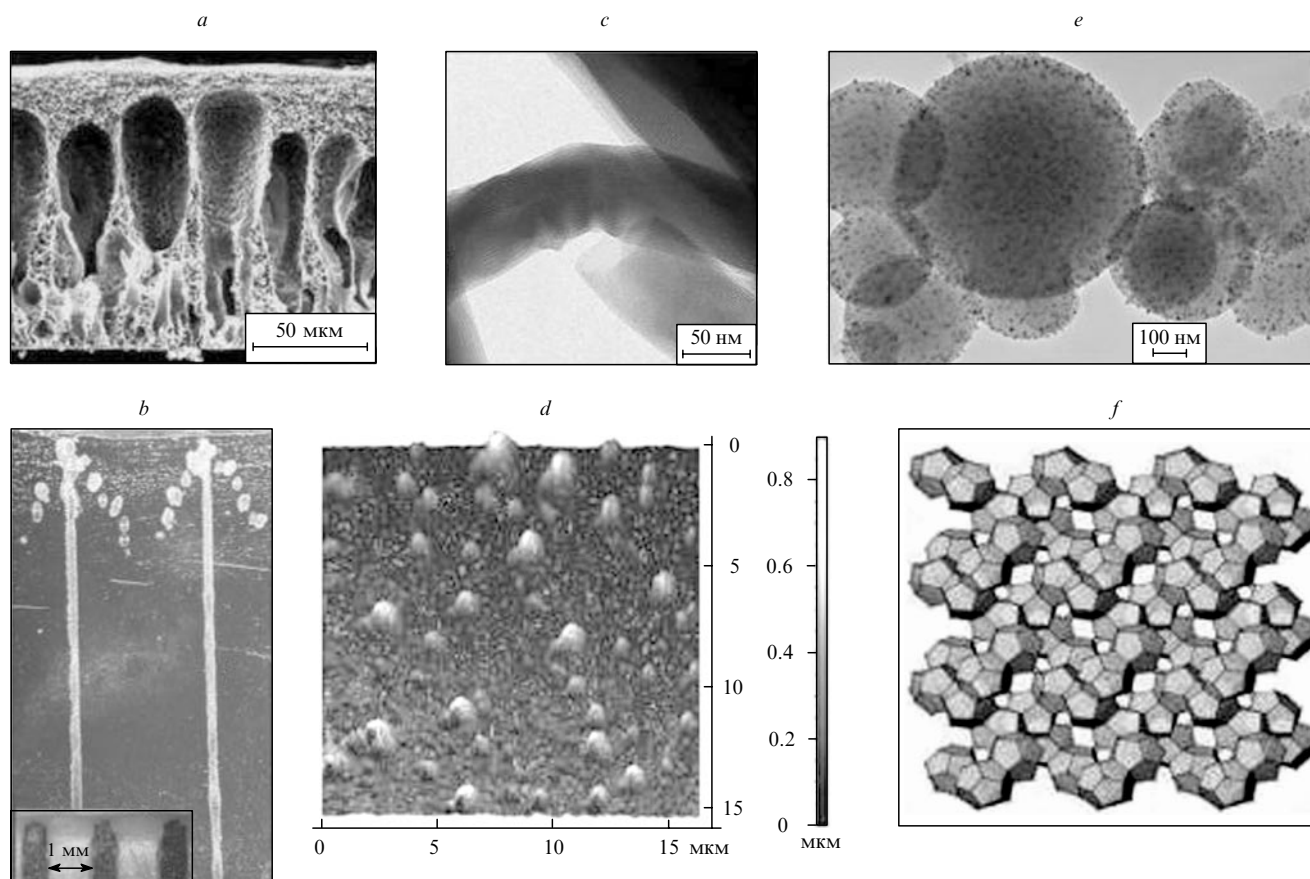


Рис. 2. Классификация наноматериалов по критерию их размерности.¹⁹ Пояснения *a–f* — см. текст.

II. Фундаментальные химические, физические и механические особенности наносостояния

Ключевым вопросом, связанным с исследованием наноматериалов, является возникновение определенных химических, физических и других особенностей при переходе вещества в наносостояние. Изменение химических свойств диктуется наличием достаточно большой доли «поверхностных атомов» и, соответственно, значительным вкладом энергии границы раздела в термодинамические характеристики системы в целом. В ряде случаев происходят изменение относительной стабильности модификаций ультрадисперсных фаз с различной, иногда не существующей в объемном состоянии, кристаллической структурой, формирование агломератов или агрегатов наночастиц, изменение механизма или кинетики реализации топохимических реакций, диффузионного (ионного, электронного) транспорта вещества и переноса заряда через развитые границы раздела. Подобными особенностями обусловлены существенные изменения механизмов формирования наночастиц и их агрегатов, что приводит к морфологическому разнообразию нанообъектов. Большая площадь поверхности и наличие метастабильных фаз с достаточно большим числом потенциально активных центров гетерофазного взаимодействия способствуют существенному повышению каталитической активности таких объектов. Указанные особенности коррелируют с изменением термической стабильности наносистем, изменением параметров теплопроводности, теплоемкости и пр.

На физические свойства большое влияние начинают оказывать «эффекты близости», связанные с перекрыванием зон Ферми при контакте составных частей наноматериала или наноконфигурации, а также окружающей их газовой среды. При этом в существенной степени проявляются также эффекты туннелирования, а квантово-размерный фактор приводит к возникновению новых оптических, электронных и магнитных характеристик, особенно если в системах размер наночастиц сопоставим с размерами «квазичастиц» (в этом случае наблюдаются, например, своеобразное поведение экситонов в квантовых точках, плазмонный резонанс и пр.). Следует также отметить, что в подобных наносистемах специфическим образом реализуются магнитный и другие типы дальнего взаимодействия, которые исключают наличие блоков (доменов) внутри одной наночастицы, однако при этом может происходить взаимодействие в ансамбле наночастиц, конкурирующее с тепловыми флуктуациями их свойств и положений. Таким образом, ансамбли наночастиц могут проявлять новые, коллективные, свойства, чувствительные к внешним условиям. В них возможна реализация кросс-корреляции различных физических характеристик, приводящая к получению полифункциональных (во всех смыслах) материалов с уникальными свойствами. Отдельно следует отметить примерное соответствие размеров нанообъектов, супрамолекулярных ансамблей и объектов биологической (белковой) природы, к тому же во всех этих «ансамблях», как правило, реализуются достаточно слабые связи — водородные, ван-дер-ваальсовы, дисперсионные взаимодействия и пр., существенно отличаю-

щиеся по энергии от взаимодействий, приводящих к формированию собственно самих нанообъектов. Близостью характеристик энергетических воздействий, а также наличием нестандартной координации «ненасыщенных» поверхностных атомов наночастиц обусловлена возможность сопряжения последних с биологическими объектами для реализации нанобиотехнологических подходов в медицине. Причем такие «кентавры» могут достаточно легко «обходить» иммунную систему организма, проникать сквозь клеточные мембраны, гематоэнцефалический и плацентарный барьеры, т.е. открываются возможности для разработки новых средств доставки лекарств для терапевтического воздействия.

Существенный прогресс в понимании фундаментальных особенностей наносостояния материалов может быть достигнут, если удастся выполнить исследования, в результате которых станут известны

- физико-химическая природа морфологического многообразия нанообъектов органической и неорганической природы, включая наночастицы, нанотрубки, нанокластеры, наноленты, нановискеры и тетраподы;^{20, 21}

- природа функционального многообразия свойств гибридных материалов на основе фуллеренов и их производных, одно- и многостенных углеродных нанотрубок, графена и др.;^{22–25}

- механизмы дефектообразования в объемных, планарных и одномерных наноматериалах;²⁶

- влияние дефектов в нанокристаллических полупроводниках на эффективность переноса заряда и генерирование излучения;²⁷

- особенности ионного и электронно-ионного транспорта в наноструктурированных материалах;²⁸

- кросс-корреляции магнитных, электрических и оптических свойств наноматериалов на основе оксидов, халькогенидов, пниктогенидов, галогенидов металлов и др.;²⁹

- закономерности эволюции электрических, магнитных, оптических и теплофизических свойств нанодисперсных веществ и материалов в процессе их формирования из паровых и жидких сред, включая сверхкритические;³⁰

- эволюция структурных и фазовых превращений при переходе от массивных к нанодисперсным образцам материалов тождественного химического состава;^{26, 31}

- влияние природы темплата на формирование наноструктур;^{20, 32–34}

- механизмы деформации разрушения металлических, керамических и полимерных 3D-наноматериалов, обусловленные особенностями наномасштаба их структуры;^{35, 36}

- природа и пути повышения износостойкости и ударной вязкости в наноструктурированных твердых сплавах;³⁷

- возможности создания новых наноструктур и наноматериалов, проявляющих квантовые эффекты при комнатной температуре;¹⁸

- природа люминесценции в нанообъектах;³⁶

- особенности морфологии нановключений в композициях, которые можно использовать для контролируемого изменения их свойств;³⁸

- физико-химическая природа процессов, позволяющих достичь в наноконструкциях высоких значений прочности и пластичности;³⁹

- роль наноструктурирования металлов и сплавов в предотвращении коррозии (коррозионная защита), механизмы антикоррозионного действия покрытий;^{40–42}

- механизмы возникновения уникальной каталитической активности нанодисперсных систем;^{43–46}

- специфика поведения наноструктурированных диэлектриков.⁴⁷

В качестве типичного примера функционального материала можно рассматривать оксид цинка — широкозонный полупроводник общей формулы $A^{II}B^{VI}$. Существенное морфологическое многообразие форм ZnO (рис. 3) определяет перспективы его широкого практического применения.^{48–51} Используя газофазные, гидротермальные, расплавные методики, «мягкую литографию», управляемый гидролиз водных растворов, мицеллярный и темплатный синтезы^{52–56} получают нановискеры, наноленты, тетраподы, одномерные упорядоченные массивы на плоских подложках, сферические частицы оксида цинка, нашедшие применение в оптоэлектронике, для генерирования лазерного излучения, оптической записи информации, в микро- и нанoeлектронике.^{57–60} Оксид цинка — не единственный пример подобного рода. По морфологическому разнообразию к нему близок диоксид титана,^{61–64} получаемый в виде нанопорошков, нанотрубок, вискеро- и дисперсий, аэрогелей, применяющихся для фото- и гетерогенного катализа, в химических источниках тока. Уникальные наноструктурированные материалы на основе оксидов ванадия,^{65–71} существующие в зависимости от предыстории их получения в разных формах (ксерогелей с упорядоченной структурой, многостенных нанотрубок, нитевидных кристаллов, ванадиевых бронз, гибридных органо-неорганических материалов), находят применение в химических источниках тока, сенсорике и в катализе.^{72–76}

Во всех указанных случаях (а также в других, не менее типичных) при постоянстве химического (а иногда и фазового) состава морфологические характеристики, определяющие специфику гетерогенного взаимодействия, дефектность структуры и проявление анизотропии кристаллографических и физических характеристик, могут служить одними из основных факторов, обуславливающих практическое использование той или иной формы в качестве функционального материала.

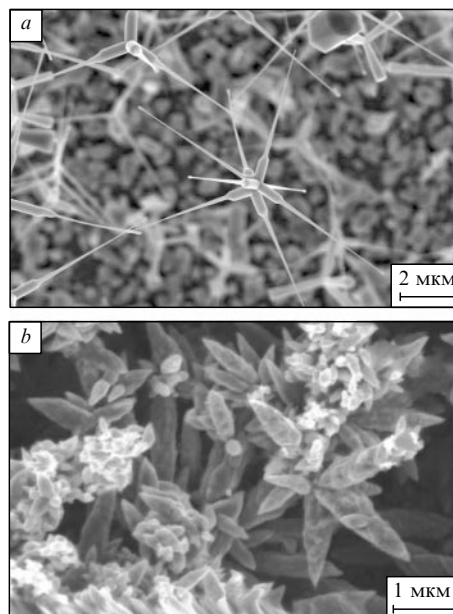


Рис. 3. Тетраподы и наноструктуры оксида цинка, полученные из газовой фазы (а) и электрохимическим методом (б).^{48–51}

III. Исследование взаимодействий в ансамблях нанообъектов

Добиться формирования дезагрегированных наночастиц, стабильных суспензий, эмульсий и других коллоидных систем без существенной доли межчастичного взаимодействия и образования агрегатов часто бывает достаточно сложно (а в ряде случаев и нецелесообразно). Поэтому при исследовании природы различных явлений в наносистемах и процессов, происходящих при получении и функционировании наноматериалов, следует проводить детальный анализ взаимодействий в ансамблях нанообъектов. Указанные взаимодействия могут реализоваться за счет формирования новых химических связей в ансамблях наночастиц, их физического агрегирования, процессов обмена веществом или энергией. Особую роль приобретает рассмотрение специфических, различных по природе, энергии и дальности действия, взаимодействий на существующих иерархических уровнях структуры. Только такой подход способен предсказательно объяснить поведение реальных систем.

Другая важная составляющая, от которой зависит ряд важнейших функциональных характеристик, — динамика и направленность различных транспортных явлений, включая перенос как вещества, так и энергии, заряда и т.д., через развитые гетерогенные границы. Очевидно, что кроме размерных эффектов, в существенной степени модифицирующих свойства ансамбля нанообъектов по отношению к свойствам объемного образца, в наносистемах будут сказываться эффекты размерности (в контексте морфологии, а также анизотропии физических характеристик) и упорядочения составляющих систему элементов, что должно приводить к существенному изменению интегральных характеристик ансамбля упорядоченных и взаимодействующих друг с другом нанообъектов.

Для создания упорядоченных (наноструктурированных) систем одними из наиболее эффективных являются подходы, основанные на самосборке и самоорганизации. Исследования взаимодействий ансамблей нанообъектов как между собой, так и с макрообъектами (подложками, матрицами и т.д.), несомненно, — одна из важнейших теоретических и практических задач. Для ее решения должны быть разработаны следующие темы:

- особенности термодинамики нанодисперсных систем, включая коллоидные растворы и супрамолекулярные структуры;^{2, 77–79}

- механизмы нековалентных взаимодействий и самоорганизации молекул в супрамолекулярных системах;⁸⁰

- эволюция наносистем под воздействием градиентов температуры, давления и других внешних полей;^{77, 81, 82}

- иерархия и взаимосвязь нано-, мезо-, микро- и макроуровней структуры в наноматериалах;^{83, 84}

- закономерности формирования и свойства «наножидкостей»;⁸⁵

- природа синергизма свойств составных частей наноконструктов на основе металлических, полимерных и керамических матриц и наполнителей, а также углеродных нанотрубок;^{86, 87}

- принципы функционализации текстильных тканей с защитными свойствами по отношению к термическим, химическим, световым и биологическим воздействиям;⁸⁸

- механизмы химических и структурных превращений веществ в нанореакторах;^{89, 90}

- механизм взаимодействий на поверхности твердых тел, покрытых наночастицами;⁹¹

- физикохимия взаимодействий металлических, магнитных и полупроводниковых наночастиц с компонентами биоактивных жидкостей и клеточными мембранами;⁹²

- явления нанофрагментации кристаллов при интенсивной пластической деформации металлов;⁹³

- механизмы организации вещества в процессах компактирования и спекания с целью формирования нанокерамики;^{94–96}

- миграция нанодисперсных веществ в природных и техногенных средах;⁹⁷

- формирование супрамолекулярных материалов, предназначенных для создания химических и биологических сенсоров и активных элементов микро- и оптоэлектроники;^{29, 98, 99}

- механизмы процессов агрегирования и агломерации наночастиц при формировании нанодисперсных продуктов;^{100, 101}

- явление тиксотропного восстановления структуры в нанодисперсных системах;¹⁰²

- структурные превращения в металлических и неметаллических нанокластерах;²⁶

- функционирование элементов молекулярной электроники и наноэлектроники, молекулярных устройств и машин.¹⁰³

Типичные примеры нано- и микроструктурированных материалов, полученных в результате самосборки, представлены на рис. 4, 5. В первом случае речь идет о коллоидных кристаллах, состоящих из квантовых точек, формирующих плотнейшую шаровую упаковку и приводящих к образованию размером 10–30 мкм. Их внутренняя структура подтверждена методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции на синхротронном излучении.¹⁰⁴ Во втором случае формируется трехмерная дифракционная решетка — фотонный кристалл, состоящий из монодисперсных микросфер, образующих подобную структуру.^{105–107} К настоящему времени известны организованные массивы нанокристаллов Pt, Pd, Ag, Au, Fe, Co, FePt, Fe₃O₄, Co₃O₄, CoO, CdS, CdSe, CdTe, PbSe, сплавов Fe–Pt, Au–Ag, наноструктур «ядро в оболочке» CdS/CdSe, CdSe/CdTe, Pt/Fe, Pd/Ni и т.д.^{108–110}

Размер современных микроэлектронных устройств вплотную приближается к пределу, который можно получить, используя процессы литографии. Поэтому перспективно развитие областей нанотехнологии, связанных с объединением отдельных нанокристаллов в функциональные сети.

Действительно, коллоидные системы можно рассматривать как наноразмерные структурные элементы или взаимозаменяемые блоки для создания различных наномеханизмов и наноустройств. К сожалению, возможность манипуляции одиночными наночастицами принципиально ограничена, а следовательно, ограничен и круг получаемых объектов. Именно поэтому альтернативным подходом к организации сложных систем из отдельных элементарных блоков может служить самоорганизация или самосборка. С одной стороны, контроль процессов самоорганизации — сложная задача, требующая понимания не только межчастичных взаимодействий, но и знания таких физико-химических характеристик, как конфигурация электронной плотности на поверхности кристаллита, параметры упругости и деформируемости частицы, кинетические факторы и т.д. С другой стороны, управление процессами самосборки обеспечит мощный инструмент для создания наноструктурированных систем.

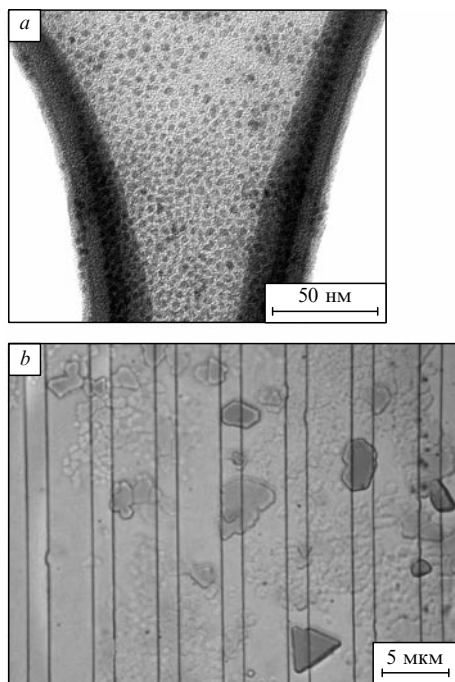


Рис. 4. Квантовые точки оксида цинка (а) и коллоидные кристаллы из упорядоченных квантовых точек халькогенидов селена на графозэпитаксиальной кремниевой подложке (b).

Наряду с эффектами самоорганизации в наноструктурах могут проявляться эффекты самоподобия. Так, если рассматривать наночастицу в качестве элементарного структурного блока, можно ожидать образования «сверхкластеров», состоящих из нескольких наночастиц.¹¹¹ Рассматривая такой агрегат в качестве «очередного» структурного блока,

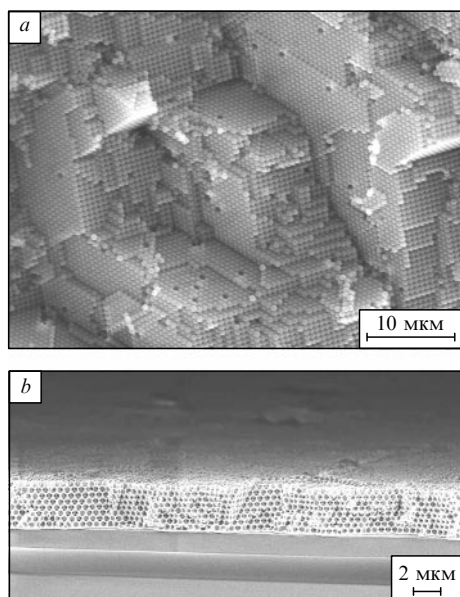


Рис. 5. Фотонно-кристаллическая структура из упорядоченных монодисперсных полистирольных микросфер (а) и металлический фотонный кристалл (b) со структурой инвертированного опала на проводящей стеклянной подложке.^{105, 106}

можно перейти на следующий уровень организации системы и т.д. Полученная таким образом модель будет самоподобной и ее описание возможно в рамках фрактальной геометрии. Вероятность формирования самоподобных ансамблей на наноуровне приписывают влиянию лигандной оболочки, формируемой вокруг кластеров или наночастиц при их стабилизации в коллоидных растворах.

Другими типичными наносистемами, приводящими к упорядоченным структурам, могут служить самособирающиеся монослои, пленки Лэнгмюра–Блоджетт,^{112–115} жидкокристаллические материалы, полимеры и композиты на их основе.^{116, 117}

IV. Новые подходы в технологии наноматериалов

Целенаправленное получение наноматериалов с воспроизводимыми заранее заданными свойствами — очень сложная задача, при решении которой должны учитываться как указанная выше фундаментальная специфика наноматериалов, так и особенности взаимодействий в ансамблях нанообъектов и иерархия их структуры. Получение наноматериалов означает создание метастабильных систем с заданной иерархической пространственной организацией, при которой реализуются требуемые уникальные физические, физико-химические и биологические свойства. Очевидно, что далеко не все традиционные методы получения наноматериалов при таких исходных предпосылках способны привести к требуемому результату. Следовательно, необходима разработка уникальных методик для конкретных классов наноматериалов.

У большинства исследователей не вызывает сомнений, что «поатомная» сборка наноматериалов — научная утопия, а основные методики их получения должны быть основаны на принципах самосборки, самоорганизации и использования темплатов. Наибольший эффект возможен при сочетании таких методик с химическими методами гомогенизации исходных предшественников, методами «мягкой химии» и др. Эволюция наносистемы на различных стадиях получения целевого наноматериала реализуется в температурно-временных превращениях (ТТТ-диаграммы) и включает важнейший параметр — время. Для повышения степени воспроизводимости процесса получения наноматериала в целом требуется анализ влияния условий синтеза на иерархическую организацию структуры конечного ансамбля нанообъектов. Такое влияние проявляется через известные эффекты «предыстории» и «топохимической памяти». Если для системы известны условия реализации процессов самосборки либо самоорганизации, то это можно использовать для разработки эффективных методов получения наноматериалов с требуемыми характеристиками.

Введение в систему структурообразующих темплатов (в том числе поверхностно-активных веществ, полидентатных лигандов, жидкокристаллических матриц, дендримеров, одно- и двумерных нанореакторов) — частей сложной системы, принадлежащих тому или иному уровню пространственной организации, — обеспечивает доминирование некоторых взаимодействий из всего набора возможных вариантов или же способствует возникновению пространственных ограничений при формировании наноструктур. Темплатный метод синтеза, в силу своей специфики, является одним из наиболее эффективных и предсказуемых, позволяет получать наноструктурированные материалы с высокой вос-

производительностью и высокими выходами целевых продуктов.

Для создания новых методов в технологии наноматериалов, включающих процессы самосборки и самоорганизации, необходимы исследования по следующим направлениям:

— механизмы формирования наноматериалов за счет консервативной и диссипативной самоорганизации;^{5, 118, 119}

— особенности темплатного синтеза одно-, двух- и трехмерных наноматериалов с функциональными и полифункциональными свойствами;^{20, 33, 120, 121}

— синергизм физико-химических воздействий — путь к созданию новых поколений наноматериалов;¹²²

— процессы формирования объемных и планарных наноструктурированных материалов в результате интенсивной пластической деформации металлов и сплавов, спинодального распада твердых растворов и кристаллизации аморфных фаз;^{101, 123}

— закономерности формирования пространственно-упорядоченных массивов наночастиц с использованием нанореакторов различной природы и размерности;^{124, 125}

— физико-химические методы создания искусственных наноструктур в пространственно-ограниченных коллоидных системах, основанные на опыте функционирования живых систем;^{119, 126}

— механизмы поверхностной функционализации нульмерных (квантовые точки), одномерных (нанотрубки) материалов и монослоевых дисперсий;^{83, 127–129}

— возможности формирование наносистем, нанокомпозигов и наноустройств на основе краун-эфиров, криптанов, порфиринов, фталоцианинов;^{130, 131}

— создание наноматериалов, способных реагировать на магнитные, оптические, термические, химические и механические воздействия;^{29, 132, 133}

— перспективы использования координационных соединений как предшественников наноструктурированных материалов с различной размерностью;^{83, 134, 135}

— механизмы кластерообразования в жидких, твердых и парообразных системах;^{136–138}

— возможности использования сверхкритических сред для создания уникальных наноструктур и наноматериалов;¹³⁵

— механизмы сборки индивидуальных наночастиц в планарные и объемные наноматериалы, включая коллоидные и фотонные кристаллы;⁸³

— лазерные воздействия как путь к созданию новых наноструктур и наноматериалов;^{139, 140}

— объединенные процессы синтеза и сборки наночастиц в объемные или планарные макроскопические структуры;^{27, 141}

— использование методов сканирующей зондовой микроскопии для сборки сложных наноструктур на основе графена, фуллеренов, металлических кластеров, полупроводниковых нанокристаллов;^{27, 142}

— перспективы развития белковой инженерии в создании трехмерных наноматериалов, сочетающих биологические и небелковые функциональные фрагменты;^{27, 143}

— процессы поверхностной адсорбции как эффективное средство воздействия на оптические свойства нанокристаллических материалов;²⁶

— возможности диверсификации структуры и свойств нанодисперсных функциональных материалов при использовании плазмохимических и гидротермальных процессов;^{144, 145}

— перспективы развития «мягкой» нанотехнологии, основанной на применении «умных» полимеров как нанораз-

мерных актуаторов, использующих энергию химических превращений для механических деформаций;^{146–149}

— процессы планарной или трехмерной микропечати интегрированных устройств (солнечных элементов, гибких дисплеев, радиочастотных меток, сенсоров и пр.);^{150–152}

— процессы создания термически стабильных аэрогелей и аэрогелей со специальными функциональными свойствами;¹⁵³

— особенности получения наноматериалов для химических источников тока, топливных элементов, газовых и биологических сенсоров с «молекулярным распознаванием»;^{154, 155}

— способы получения эффективных катализаторов фотолитической воды для водородной энергетики и фотодegradации промышленных отходов в экологии;^{156, 157}

— способы осаждения функционализированных слоев на поверхность керамических и металлических микрофильтров и пен для создания мезопористых фильтрующих мембран для химической технологии, экологии и медицины;¹⁵⁸

— эффективные способы изготовления энергонезависимых устройств долговременного хранения информации сверхвысокой емкости;¹⁵⁹

— процессы создания новых материалов с высокой диэлектрической проницаемостью на основе сверхтонких ($\sim 3–5$ нм) слоев оксидов металлов для нанoeлектроники.¹⁶⁰

Различные морфологические производные (наноматериалы) на основе диоксида титана показаны на рис. 6. Диоксид титана, полученный с использованием сферических микрочастиц, подвергнутых гидротермальной обработке (рис. 6,а), демонстрирует пример микро-нанокомпозита, в котором во внутренних радиальных порах исходной микрочастицы образовались нанотрубки диоксида титана. Нанотрубки TiO_2 , изображенные на рис. 6,б,с, внешне схожи, однако получены различными методами. Первые из них — продукт анодирования титана с образованием пористой пленки на его поверхности, состоящей из цилиндрических образований (рис. 6,д), геометрические размеры которых определяются условиями синтеза, а близость геометрических параметров — результат самоорганизации, протекающей в результате конкуренции многих процессов и явлений при анодировании. Нанотрубки, представленные на рис. 6,с, — продукт «сворачивания» слоистого предшественника в условиях гидротермального синтеза. Такое сворачивание — проявление общего принципа пониженной стабильности плоских (слоистых) (нано)систем, стремящихся уменьшить энергию краевых «ненасыщенных» атомов за счет замыкания плоскости. На рис. 6,е,ф изображены аэрогели — продукты сверхкритической сушки гелей титановых кислот. Фактически за счет выбора весьма специфических условий синтеза выше критической точки растворителя (или его замены в этих условиях) удается во многом сохранить трехмерную структуру неорганического каркаса исходного геля после удаления из него молекул растворителя. Полученные уникальные ультралегкие материалы характеризуются высокой пористостью, а следовательно, большой площадью поверхности. Фактически они получают за счет топотактического физико-химического процесса, реализуемого в очень ограниченном диапазоне условий.

Диоксид олова для сенсорных и электрохимических применений (рис. 7) может быть получен с использованием специфических методов,^{161–163} которые можно считать типичными и для других систем и наноматериалов. Так, нитевидные кристаллы и ажурные ленточные наноструктуры диоксида олова формируются по механизму пар-жид-

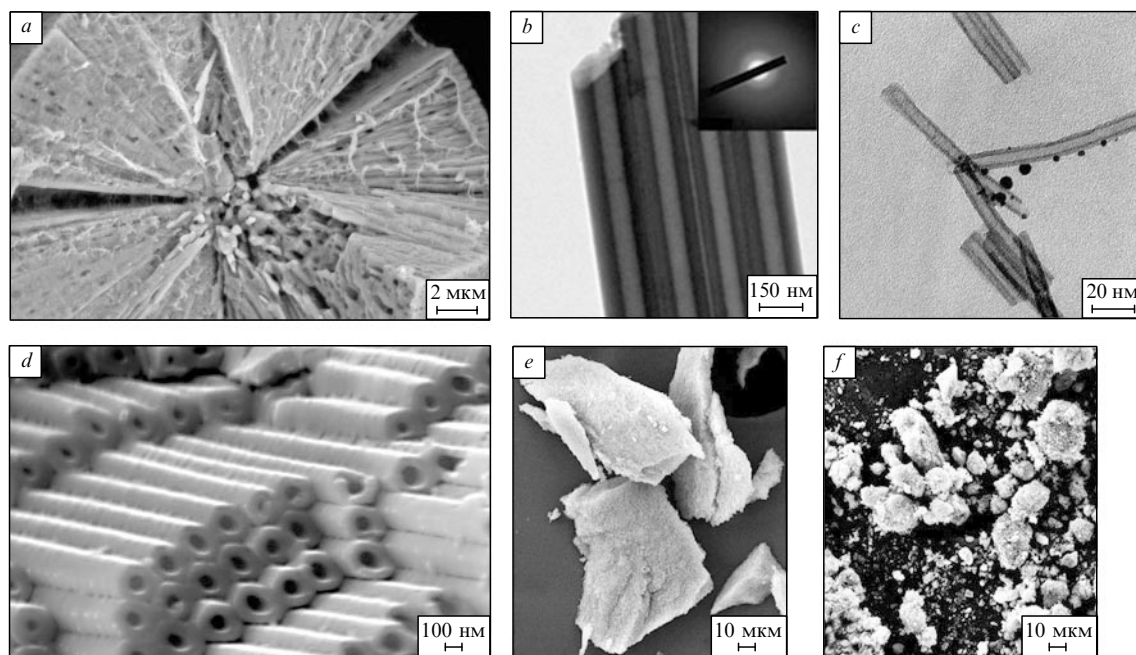


Рис. 6. Наноструктурированные образцы диоксида титана, полученные гидротермальной обработкой (а) и анодным окислением титана (b), наноккомпозит нанотрубок диоксида титана и нанокластеров металлической платины для каталитических применений (с), нанотрубки диоксида титана, полученные методом анодирования (d), аэрогели диоксида титана (e, f).

кость — кристалл при диспропорционировании летучего монооксида олова в газовой фазе при высоких температурах, в то же время проводящие частицы SnO_2 , легированного оксидом сурьмы или индия, образуются при гидротермальной обработке соосажденных гидроксидов.

Достаточно легко формируются не только наноструктуры пентаоксида ванадия, но и гибридные материалы на его основе, в том числе и в гидротермальных условиях синтеза. В частности, нитевидные нанокристаллы ванадиевых бронз (рис. 8) являются в той или иной степени производными от предшественника — ксерогеля, сформированного упорядоченными ленточными образованиями на основе поливанадиевых кислот. Нанотрубки (см. рис. 6, b) — пример гибридного органо-неорганического наноматериала, для которого «наносвитки» формируются за счет связывания длинноцепочечного амина — темплата — кислотными протонами ванадий-оксидного слоя и свертывания подобного «сэндвича»; средние межплоскостные расстояния в такой

структуре во многом определяются длиной алифатической цепи поверхностно-активного вещества.

В результате двухстадийного синтеза получены поверхностно-декорированные нитевидные кристаллы сложного оксида марганца и бария с туннельной структурой (рис. 9).^{164–166} На первой стадии такие кристаллы могут быть сформированы при изотермическом испарении хлоридных флюсов. Относительно недавно установлено, что данный тип манганитов при обработке в растворах окисляющих сильных минеральных кислот (например, азотной) подвергается химической и морфологической модификации, при которой он расщепляется на пучок нановискеров. При удалении части бария и диспропорционировании части Mn(III) рассматриваемые нитевидные кристаллы приобретают свойства одномерного протонного проводника. В процессе взаимодействия азотной кислоты с нитевидными кристаллами при наличии Mn(II) в растворе на поверхности таких модифицированных вискеров формируется слой нанокристаллов гидратированного диоксида марганца, который

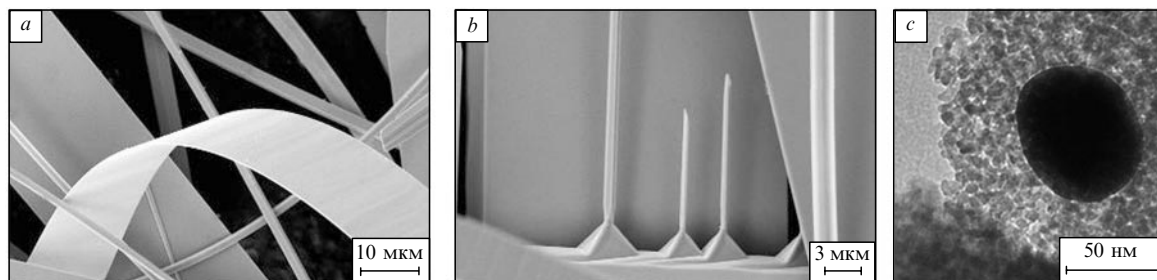


Рис. 7. Диоксид олова — материал для сенсорных и электрохимических применений.

а — ленточные кристаллы, b — «усы», c — наночастицы легированного сурьмой диоксида олова для создания стабильных суспензий — «чернил» для микропечати электропроводящих структур.

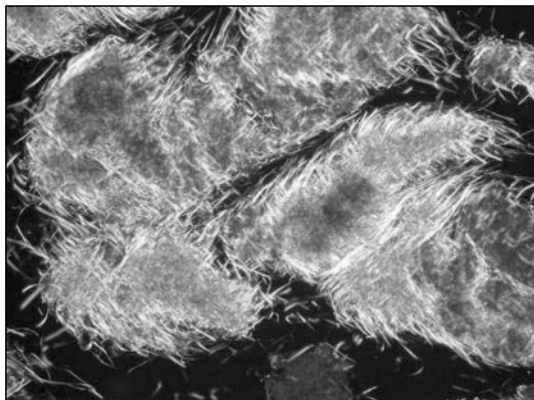


Рис. 8. Нановискеры на основе пентаоксида ванадия для каталитических и электрохимических применений, полученные гидротермальным методом.

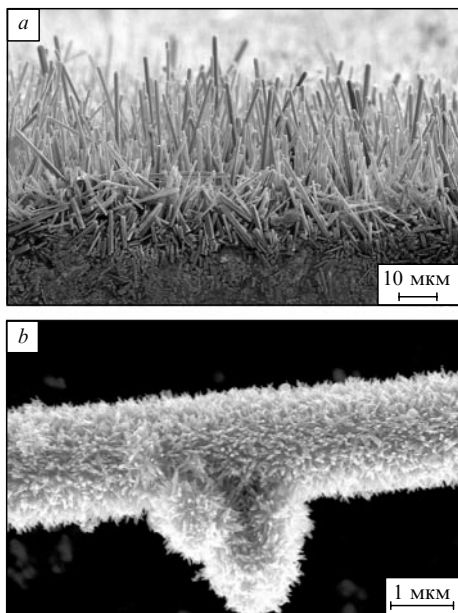


Рис. 9. Нитевидные кристаллы (a) и их наноструктурированные аналоги (b) манганита $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ с туннельной кристаллической структурой для каталитических применений.^{164–166}

также может иметь туннельную структуру. Эту структуру, учитывая темплатирующий эффект различных катионов при формировании кристаллической структуры диоксида марганца, можно задавать, подбирая состав раствора электролита.¹⁶⁷

Результаты реализации новых процессов получения поверхностно-модифицированных нетоксичных магнитных наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ иллюстрирует рис. 10. Авторами публикаций^{168–170} разработана методика и оптимизированы параметры синтеза магнитных наночастиц оксидов железа в водорастворимых соляных гранулах с использованием пиролиза аэрозолей. Таким методом удалось получить ферромагнитные и суперпарамагнитные частицы в диапазоне размеров 5–100 нм в виде водных суспензий, а также изучить физико-химические характеристики новых образцов магнитных наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, стабилизированных гуминовыми

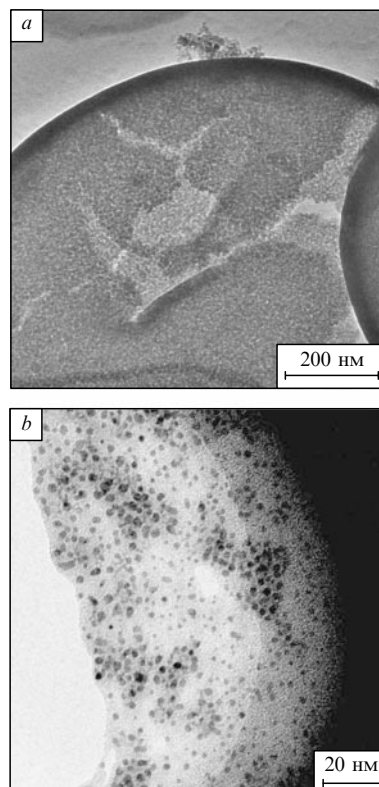


Рис. 10. Магнитные наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в составе полых водорастворимых солевых микросфер (a) и нанокompозит этих частиц после их связывания гуминовыми кислотами (b).^{168–170}

кислотами (ГК), которые образуют суспензии, устойчивые в течение 10–100 ч. Следует отметить, что использование нового типа органических «модификаторов» для наночастиц в виде гуминовых веществ позволяет решить несколько проблем. Гуминовые кислоты — полиэлектролиты природного происхождения с разветвленной молекулярной структурой и большим количеством функциональных групп, координирующих ионы Fe^{3+} . Наночастицы оксида железа могут внедряться в их структуру и формировать распределенный ассоциат наночастиц, по размеру примерно соответствующий размеру исходного «клубка» гуминовых кислот. Дополнительными преимуществами ГК является отсутствие явно выраженной цитотоксичности для них в исходном состоянии, а также после образования нанокompозита с магнитными наночастицами; возможность варьирования размера «клубков» ГК, содержащих ассоциаты наночастиц, за счет изменения молекулярной массы ГК; возможность их легкой химической модификации и, соответственно, модификации магнитных нанокompозитов за счет разнообразных функциональных групп, присутствующих в ГК. Следует также отметить, что ГК — дешевые вещества природного происхождения, поэтому с прагматической точки зрения получение новых магнитоактивных препаратов на основе ГК и магнитных наночастиц оксида железа целесообразно.

Одним из способов получения материалов с порами заданного размера и формы является темплатный синтез. Темплат (или шаблон) служит центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы, и формируется каркас. В качестве темплата могут быть использованы мицеллы, образованные молекулами поверх-

ностно-активных веществ в растворах.^{171, 172} При удалении темплата должна появиться полость такого же размера и формы, как и мицелла. Точность, с которой форма пор повторяет форму темплата, зависит от трех факторов: природы сил взаимодействия темплата и матрицы, в которую он заключен; способности матрицы повторить форму темплата; соотношения размеров темплата и «строительных блоков» матрицы. Так, оксидные мезопористые материалы получают путем гидролиза предшественников (органических, комплексных или неорганических соединений, содержащих целые атомы металлов и неметаллов), в растворах, содержащих молекулы темплатов. Для формирования мезопористых структур с однородными по размерам порами в качестве темплатов используют надмолекулярные структуры — мицеллы, состоящие из молекул органических веществ. Они образуются в растворах при взаимодействии между отдельными молекулами и между «строительными блоками» матрицы — олигомерными полигидроксикомплексами. К настоящему времени наиболее полно изучен синтез мезопористого SiO_2 , который впервые был получен в 1992 г.

Темплаты можно условно разделить на две большие группы: ковалентно-связанные и нековалентно-связанные. К первой группе темплатов относят кремний-органические соединения, содержащие объемные органические группы, например октадецилтриметоксисилан. Такие темплаты используют для синтеза мезопористого оксида кремния с функционализированными стенками пор. Ко второй группе темплатов относят органические молекулы, которые взаимодействуют с полигидроксикомплексами и матрицей посредством электростатических и ван-дер-ваальсовых сил, а также водородных связей. В зависимости от природы молекул их подразделяют на следующие группы: анионные, например, сульфокислоты ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3\text{H}$), фосфорные ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OPO}_3\text{H}_2$) и карбоновые ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$) кислоты; катионные, например, различные соли алкиламмония или алкилпиридиния; неионные, например, первичные амины в щелочной или нейтральной среде, блок-сополимеры, эфиры.

Авторами работ^{171, 172} полученная по описанной выше методике мезопористая матрица была использована для формирования в упорядоченной системе пор ферромагнитных нанонитей на основе различных фаз, включая гексаферриты, оксиды железа и металлическое железо (рис. 11). Подобный наноккомпозит — перспективная среда для магнитной записи информации со сверхвысокой плотностью. При получении пористого оксида алюминия путем анодирования формируется система вертикальных упорядоченных пор варьируемого диаметра, причем за счет выбора условий электрохимического осаждения после стадии формирования пористой оксидной пленки можно получить массив не только ферромагнитных нитей (рис. 12, *a*), но и наноструктурированных металлических наностержней с сопряжением ферромагнетик — антиферромагнетик (рис. 12, *b*). Это не только яркая демонстрация возможностей метода, но и пример целенаправленного создания уникального материала нового типа. Пример использования классической керамической технологии для создания микропористого (макропористого) костного имплантата иллюстрирует рис. 13. Биосовместимость такого имплантата повышена за счет использования наночастиц гидроксилатапата (ГАП) с размером и фактором, близкими к аналогичным характеристикам частиц природного ГАП, входящих в состав костей орга-

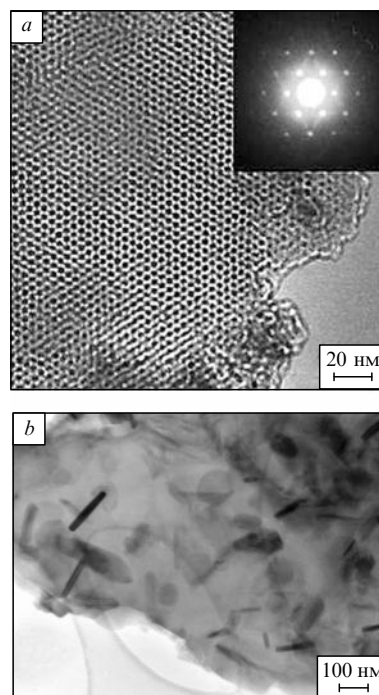


Рис. 11. Магнитные наноккомпозиты.^{171, 172}

a — нанонити железа в мезопористой структуре диоксида кремния, полученного с использованием жидкокристаллических матриц; *b* — однодоменные нанокристаллы гексаферрита стронция в стеклообразной матрице.

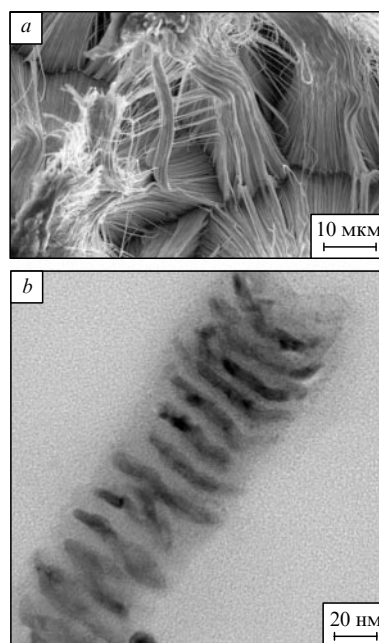


Рис. 12. Магнитная нанопроволока никеля, полученная электрохимическим осаждением металла в пористую структуру анодированного алюминия и растворением матрицы в щелочи (*a*), и сэндвичевая одномерная структура с сопряжением ферромагнетик — антиферромагнетик, полученная аналогично (*b*).^{171, 172}

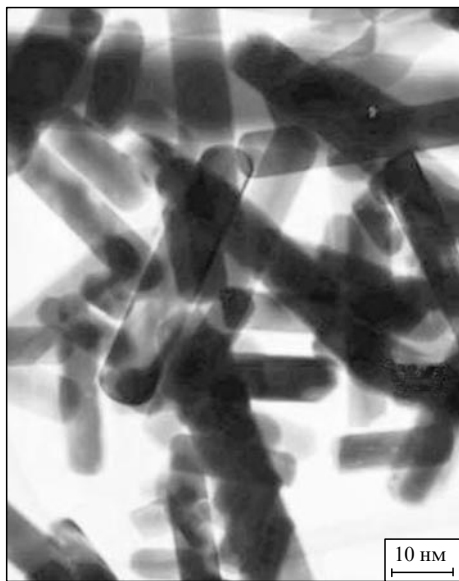


Рис. 13. Наночастицы ГАП, используемые для создания биокерамики.

низма человека. В данном случае фактически реализуется принцип целенаправленного создания многоуровневой иерархической структуры искусственного биоматериала, имитирующего природный, начиная с дизайна исходных элементов керамической структуры — нанопластин ГАП с требуемыми микроморфологией и химическим составом, — формирования пористой структуры для пролиферации остеобластов за счет использования полимерного темплата, а также контроля керамической структуры и механических свойств материала в целом путем спекания.

V. Создание новых типов наноматериалов

Разработка новых типов наноматериалов — прямой индикатор эффективности фундаментальных исследований в области создания принципиальных основ новых нанотехнологий. Разработка проводится практико-целевым образом. Последнее означает выбор наиболее адекватных методов получения и соответствующего технологического регламента в зависимости от требуемых параметров конечного продукта. Очевидно, что понимание процессов, лежащих в основе современных и будущих методов получения наноматериалов, — важнейшее условие появления их новых типов. Существуют две основные причины, определяющие целесообразность проведения синтеза новых наноматериалов. Первая связана с ожиданиями того, что использование более дорогостоящих и трудоемких методов получения и хранения наноматериалов вместо «обычных» приведет к существенному улучшению существующих или к появлению новых уникальных свойств, оправдывающих дополнительные затраты на реализацию «нанотехнологического подхода». Вторая причина связана с необходимостью многопараметрической миниатюризации устройств, использующихся в быту и технике, уменьшения их энергоемкости и энергопотребления, увеличения эффективности использования. Миниатюризация, особенно в таких областях, как медицина, наноэлектроника, экология и пр., может стать ключевым условием, выполнение которого открывает возможно-

сти для создания новых поколений материалов и устройств. Для создания новых типов наноматериалов необходимы исследования по следующим направлениям:

- структурный дизайн наноматериалов;¹⁷³
- синтез новых полифункциональных наноматериалов с кросс-корреляцией магнитных, электрических и оптических свойств;²⁹

- поиск новых материалов с контролируемой запрещенной фотонной полосой;^{27, 174}

- разработка фундаментальных основ создания новых поколений термоэлектрических и магнитокалорических материалов на основе «наноблочных» и «наноклеточных» структур и супрамолекулярных соединений;^{175–177}

- изучение механизмов образования магнитных наноструктурированных материалов из стеклообразных предшественников;¹⁷⁸

- создание тонкопленочных пьезоэлектрических покрытий и гетероструктур для преобразования механической энергии в электрическую;^{27, 29}

- создание наноструктурированных покрытий с максимальным светопоглощением для прямого преобразования электромагнитного излучения в тепловую энергию²⁷ или обладающих фотоэлектрическим эффектом;¹⁷⁹

- разработка фундаментальных основ создания наноструктур с большим сенсорным сигналом, чувствительностью и селективностью;²⁹

- изучение механизмов формирования нанокompозитов, устойчивых в экстремальных условиях эксплуатации (авиация, космос, атомные реакторы);^{123, 180}

- создание термо- и коррозионно-стойких нанопокровов;^{181, 182}

- синтез мезопористых гибридных материалов с высокой аккумулирующей способностью энергоносителей (водорода, метана и т.д.);^{183–185}

- разработка высокоселективных мембранных наноматериалов для фильтрации воды и использования в добывающей и нефтехимической отраслях промышленности;¹⁸⁶

- синтез новых наноматериалов, инспирированных живыми системами;^{187–190}

- создание дендримерных наноструктур, обладающих биоподобием;^{27, 123}

- синтез наноматериалов с фрактальной структурой;^{191, 192}

- синтез объемных биоматериалов путем сборки молекул нуклеиновых кислот;¹⁴³

- создание биоинспирируемых супергидрофобных нанопокровов как средства улучшения функциональных свойств текстильных, полимерных, строительных материалов и стекол;^{101, 193}

- разработка принципов инженерии заменителей костных тканей и кожных покровов, основанной на создании новых типов гибридных наноматериалов;^{194–196}

- разработка фундаментальных основ создания нанокompозитов, включающих термопластичные полимеры;¹⁹⁷

- поиск новых полимерных материалов для нанопечатной литографии;¹⁹⁸

- разработка процессов крейзинга полимеров в жидких средах как путь к созданию новых типов углеродных наноматериалов и нанокompозитов;¹⁹⁹

- разработка металлокомплексных наноразмерных катализаторов, предназначенных для создания перспективных полимерных материалов и тонкого органического синтеза;²⁰⁰

— создание высокоэффективных нанопористых сорбентов экологически вредных веществ (тяжелых металлов, радионуклидов), поиски новых поколений наноматериалов, предназначенных для решения проблем «экологической безопасности»;^{27, 123, 177}

— создание наноматериалов для генерирования, преобразования, обработки электромагнитного излучения терагерцового диапазона;²⁰¹

— поиск новых наноматериалов для «белых» светоизлучающих диодов высокой яркости и эффективности;^{179, 202}

— разработка материалов на основе наноструктур, поглощающих электромагнитное излучение в широком интервале частот;²⁰³

— создание метаматериалов на основе нанокompозитов для оптоэлектроники, сенсорной техники, магнитной томографии, микроскопии сверхвысокого разрешения;^{204, 205}

— разработка новых подходов к созданию наноматериалов спинтроники;^{206, 207}

— поиски новых наноматериалов для альтернативных источников энергии, включая гибкие солнечные батареи; портативные топливные элементы, аккумуляторы водорода, электрохимические источники тока, термоэлектрические источники тока, суперконденсаторы;^{184, 208–210}

— разработка наноматериалов для устройств памяти, переключателей, записи информации, детекторов, дисплеев, фильтров (оптических, мультиплицирующих, голографических), изоляторов, молекулярных устройств и микромашин;^{211, 212}

— создание хемосенсорных наноматериалов и микронаочипов для устройств неинвазивного контроля состояния человека;^{213, 214}

— разработка конструкционных и жаропрочных сплавов, упрочненных нанообъектами;²⁰⁷

— исследование возможностей создания новых многофункциональных нанокompозитов и гибридных органо-неорганических материалов;^{208, 215}

— создание разноразмерных нанокompозитов со свойствами мультиферроиков, включая магнитоэлектрические материалы;^{121, 216}

VI. Моделирование наноматериалов и процессов их формирования

Моделирование — важнейшая стадия и в то же время важнейшая независимая составляющая исследований в области наносистем, наноматериалов и нанотехнологий, результаты которой подтверждают или опровергают существующие интерпретации полученных экспериментальных данных, а в ряде случаев дают уникальные прогнозы, существенно сокращающие и упрощающие разработку и внедрение новых наноматериалов. Для адекватного моделирования объектов и процессов нанотехнологий^{217–220} необходимы фундаментальные знания, в том числе «из первых принципов», надежные базы данных справочных величин, концептуальные теории строения и поведения сложных систем, а также разработка перспективных программных кодов для реализации параллельных вычислений. Последний процесс чрезвычайно трудоемкий — необходимо обрабатывать (часто в режиме реального времени) огромные массивы данных с использованием эвристических и других численных методов, дополняющих математическое моделирование ключевых явлений и объектов. Кроме того, процесс моделирования НМ и НТ является комплексным и многомасштабным, объединяющим воедино различные по своей сути алгоритмы, которые

отражают поведение системы на различных иерархических уровнях — от нано- и мезо- до макроуровня. Только такое моделирование может дать выход на прогностическое описание ожидаемых функциональных характеристик всей системы (наноматериала) в целом. Очевидно, что моделирование наноматериалов, процессов их получения, предсказания свойств и поведения в требуемых условиях эксплуатации возможно при использовании лишь мощных вычислительных комплексов, в том числе супер-ЭВМ с алгоритмами параллельных вычислений. К важнейшим направлениям моделирования наноматериалов и процессов их формирования можно отнести следующие:

— моделирование процессов формирования различных типов наноструктур и наноматериалов в квазиравновесных и сильно неравновесных условиях;²²¹

— дизайн и математическое моделирование наноструктурированных конструкционных материалов с рекордными механическими параметрами, в том числе с использованием суперкомпьютеров;²²²

— моделирование процессов самовосстановления металлических, керамических и полимерных материалов, осуществляемого путем их наноструктурирования;²²³

— моделирование *ab initio* процессов деформации и разрушения конструкционных наноструктурированных полимерных материалов, металлов и сплавов;^{224, 225}

— компьютерное моделирование процессов спинодального распада в металлических, керамических и полимерных системах;²²⁶

— моделирование процессов формирования дислокационных структур в объемных и планарных материалах;²²⁷

— математическое моделирование процессов самоорганизации в наносистемах и наноматериалах;²²⁸

— математическое моделирование транспортных явлений в наноструктурированных материалах;²²⁹

— развитие методов физического моделирования для выявления возможностей создания принципиально новых наноматериалов;²⁷

— молекулярное моделирование наносистем на основе эмпирических (10^6 атомов), полуэмпирических ($< 10^6$ атомов), *ab initio* (> 100 атомов) методов и теории функционала плотности (≥ 100 атомов);²⁷

— моделирование процессов формирования нанокластеров в аморфных и стеклообразных системах;¹⁴⁰

— компьютерное моделирование эволюции фрактальных наноструктур в золь-гель-процессах;¹⁹¹

— моделирование процессов формирования углеродных наночастиц и нанотрубок;²³⁰

— развитие методов комбинаторной химии в применении к разработке новых наноматериалов;²³¹

— моделирование диаграмм фазового состояния нанодисперсных веществ;²³²

— моделирование социальных последствий и экологических рисков от внедрения нанотехнологий;^{233, 234}

— развитие grid-технологии в наноиндустрии;²³⁵

— моделирование элементарных операций с квантовыми битами (кубитами);²³⁶

— математическое моделирование функциональных свойств наноматериалов;^{237–240}

— молекулярное моделирование белков, биомолекул и наноматериалов, компьютерное моделирование взаимодействия наноматериалов с клеточной мембраной, клеточными компартаментами, биомолекулами и белками.²⁴¹

Компания «Т-Платформы» в 2008 г. провела опрос исследователей о необходимости использования компьютер-

ного моделирования и высокопроизводительных расчетов для изучения нанообъектов и разработок в области нанотехнологий, в котором принимали участие студенты, аспиранты и молодые ученые ФНМ МГУ. Согласно данным опроса, наибольшее число респондентов считает, что использование высокопроизводительных вычислений может быть полезным в ходе исследований объектов наноуровня для получения фундаментальных знаний о структуре и наблюдающихся явлениях (25% опрошенных), для сокращения продолжительности практических разработок (16%), для получения еще не существующих перспективных наноматериалов и устройств (9%), для построения виртуальных моделей в режиме реального времени (16%). В то же время около трети опрошенных (31%) с осторожностью относятся к использованию «супервычислителей» в нанотехнологиях, считая, что этот подход не более полезен, чем использование обычных компьютеров. Почти половина (49%) опрошенных не применяют методы компьютерного моделирования, а те, кто их использует, нацеливают свои усилия на решение проблем нанохимии (11% опрошенных), физики наносистем (14%), нанoeлектроники и наноинженерии (13%), на разработку новых материалов (6%) и развитие нанобиотехнологий (3%). Очевидно, что в России для изучения наносистем, наноматериалов, нанотехнологий и нанобиотехнологий супервычислительные системы только начинают применять.

Поскольку супер-ЭВМ доступны далеко не каждому научному коллективу, для повышения эффективности их использования в последнее время предпринимаются попытки обеспечить удаленный доступ к ним или, в более общем плане, имеет место развитие grid-систем. Примером реализации эффективного доступа по сети Интернет к современному научному оборудованию может служить использование сканирующих зондовых микроскопов.²⁴² Это позволяет не только получать и обрабатывать экспериментальные данные, но и служит прямой возможностью реализации одного из важнейших практических элементов нанотехнологического образования.

Квантовые и когерентные эффекты, сильные электрические поля, которые вызывают лавинные пробои, проблема отвода тепла от плотно упакованных структур и влияние точечных дефектов — все это серьезные преграды на пути миниатюризации. Понимание механизма транспорта в наномасштабе и возможность надежного предсказания поведения наноустройств требуют принципиально новых методов моделирования, поскольку стоимость чипов от поколения к поколению возрастает, и любая ошибка, особенно на стадии проектирования, будет стоить очень дорого. Не менее дорого могут стоить ошибки, связанные с недооценкой риска взаимодействия нанообъектов с биологическими структурами (рис. 14). Выше было отмечено, что отличие наночастиц и многих других нанообъектов от объектов микромира состоит в том, что нанообъекты могут быть нераспознаны иммунной системой человека, они могут легко проникать в организм, распространяться в нем не только по кровеносной системе. Наночастицы могут легко преодолевать гематоэнцефалический и плацентарный барьеры и накапливаться в клетках различных органов. В данной ситуации ключевым является моделирование процессов проникновения нанообъектов через клеточную мембрану²⁴³ (см. рис. 14), которое проводится рядом отечественных и зарубежных исследовательских групп. Предпринимаются успешные попытки прогнозирования необходимого состава, структуры, а также стратегии синтеза фармацевтических препаратов, содержащих нанообъекты.

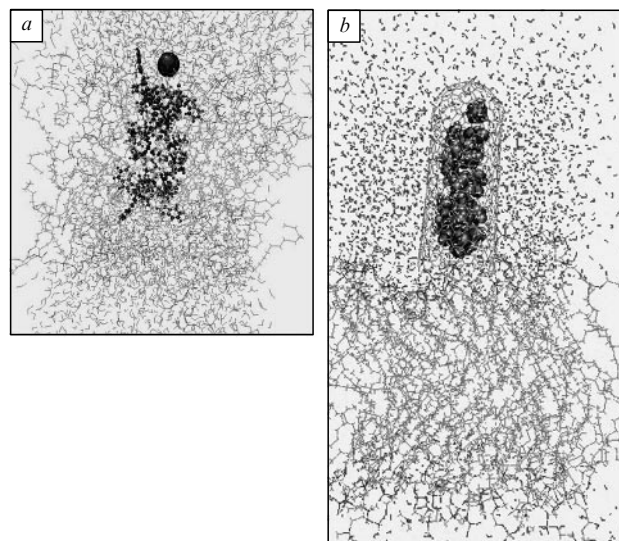


Рис. 14. Результаты моделирования взаимодействия нанообъектов с биологическими объектами с использованием высокопроизводительных вычислений на суперкомпьютере.²⁴³
a, b — разные стадии взаимодействия.

VII. Разработка методов анализа наносистем и наноматериалов

Роль методов анализа наносистем и наноматериалов^{244–251} трудно переоценить. Разработка все более совершенных методов анализа, особенно методов визуализации (рис. 15–18), таких как сканирующая зондовая (СЗМ) и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, инициировала появление интереса к наносистемам, наноматериалам и нанотехнологиям. С точки зрения практического применения продуктов нанотехнологий надежное подтверждение результатов является основанием для таких юридических процедур, как аттестация и сертификация «нанопродуктов», их лицензирование и т.д. Очевидно, что разработка новых и использование существующих аналитических методов и методик анализа наноматериалов тесно сопряжены с успехами в моделировании поведения наносистем, что наиболее ярко проявляется при разработке современного программного обеспечения, без которого невозможно функционирование ни одной аналитической методики. При использовании аналитических методов в повседневной научно-исследовательской практике возможно не только получение текущей экспериментальной информации, но и научное планирование и эффективная реализация серий экспериментов. К одной из особенностей исследования наносистем относится то, что их анализ во многих случаях проводится на пределе теоретической разрешающей способности аналитических комплексов. Поэтому при исследовании наноматериалов необходимо применять комплекс взаимодополняющих методик анализа. Чрезвычайно важной является также разработка методологических подходов, связанных с развитием метрологии и стандартизации. В целом, к важнейшим направлениям исследований в этой области относятся следующие:

— разработка методик визуализации наносистем и оперирования нанообъектами, создание микро- и нанoeлектромеханических устройств;²¹⁷

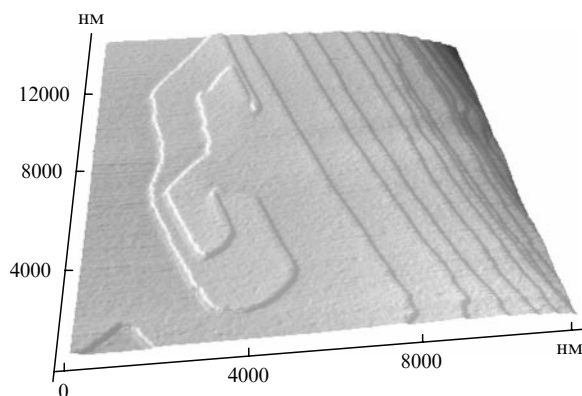


Рис. 15. Исследование кристалл лизоцима с помощью СЗМ.²⁸² Фотография предоставлена профессором И.В.Яминским, физический факультет МГУ.

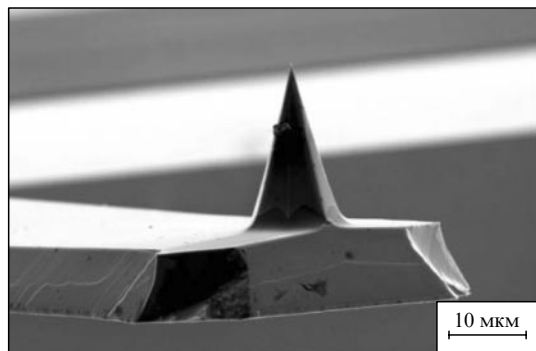


Рис. 16. Игла атомно-силового микроскопа.

— развитие методов диагностики наноматериалов (электронная, сканирующая зондовая и ближнепольная микроскопия, оптическая спектроскопия, мёсбауэровская спектроскопия, радиоспектроскопия, SQUID — магнетометрия, анализ поверхностных явлений и определение площади поверхности и пр.);^{244–250}

— разработка методик стандартизации наносистем и наноматериалов;²⁵¹

— исследование геологических сред и объектов, наночастиц в осадочных породах, создание геохимических барьеров для контроля за состоянием окружающей среды;²⁵²

— разработка физико-химических методов исследования, диагностики, метрологии и сертификации качества наноматериалов и наносистем;²⁵¹

— развитие современных методов диагностики наноструктур и наноматериалов с использованием синхротронного излучения (фотоэлектронная спектроскопия, малоугловое рассеяние, XAFS-спектроскопия, резонансная фотоэмиссия и др.);²⁵³

— получение и применение наночастиц для диагностики и визуализации опухолей и других патологических образований;²⁵⁴

— изучение взаимодействия наноматериалов с биомолекулами и клеточными структурами, влияния на активность ферментов, перекисидное окисление липидов;²⁵⁵

— изучение биодеструкции наноматериалов в различных средах;²⁵⁶

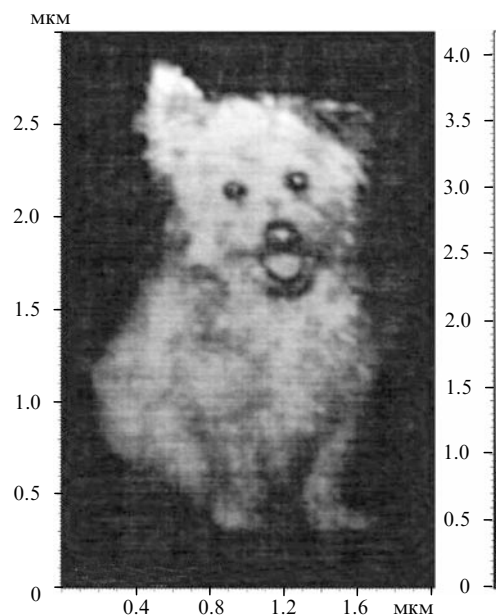


Рис. 17. Нанолитография с использованием СЗМ-комплекса. Фотография предоставлена В.А.Смирновым, Технологический институт Южного федерального университета, Таганрог.

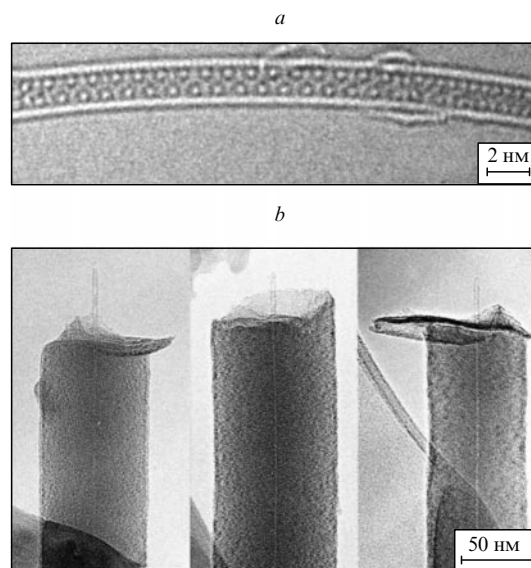


Рис. 18. Микрофотографии углеродных нанотрубок, заполненных нанокристаллами (а) и находящихся в защитной аморфной оболочке (b), полученных с помощью просвечивающего микроскопа.

Фотографии предоставлены Н.А.Киселевым, Институт кристаллографии РАН, Москва.

— разработка методов отбора проб для идентификации и количественного анализа наноматериалов и разработка методов выделения наноматериалов из объектов окружающей среды, пищевых продуктов, упаковочных материалов, парфюмерно-косметической продукции, биологических сред;²⁵⁷

— развитие фото-, электро-, рентгенолитографических способов формирования гетероструктур;²⁵⁸

— разработка методов СЗМ-литографии с пределом разрешения > 10 нм.⁸³

В последнее время все большее значение приобретают инструментальные методы исследования *in situ* процессов формирования наноматериалов. Так, в работах^{259–261} методами дифракции на синхротронном излучении и малоугловой дифракции поляризованных нейтронов исследованы процессы образования пористой оксидной пленки анодированного алюминия, а также темплатированных мезопористых образцов диоксида кремния с упорядоченной системой ферромагнитных нитей, находящихся в порах. Большое значение имеют спектральные методы анализа, в частности спектроскопия комбинационного рассеяния, активно используемая для анализа углеродных и неуглеродных нанотрубок (см. рис. 18), сверхрешеток квантовых точек.^{262–264} В ряде случаев метод динамического светорассеяния и измерение ζ -потенциала позволил проследить эволюцию коллоидных систем,^{168–170} а мессбауэровская спектроскопия оказалась особенно эффективной в анализе изменений свойств и предполагаемой магнитной структуры наночастиц.^{265–268} Визуализация эволюции магнитных структур в нанокompозитах^{268, 269} и процессов переноса заряда^{270–272} позволяет разработать реалистичные модели коллективного поведения наносистем и структурных элементов нанокompозитов, что может существенно повысить перспективы их дальнейшего практического использования. Совершенствование технологий сканирующей (см. рис. 15, 16) и просвечивающей электронной микроскопии (см. рис. 18) дает возможность наблюдать динамическое поведение объектов в поле электронного микроскопа, а совмещение электронной и сканирующей зондовой микроскопии позволяет манипулировать нанообъектами, проводить СЗМ-литографию (см. рис. 16, 17) и наноиндентирование.^{273, 274}

Только имея полную информацию о структуре материала, можно предсказывать его свойства. Поэтому эти сведения очень важны при создании новых и использовании уже существующих материалов. Для обычных материалов известно множество методов определения их структуры и свойств. Однако для наноструктурированных материалов этими методами нельзя определить атомный порядок с высокой точностью («наноструктурная проблема»)²⁷⁵ и, соответственно, структурно-чувствительные характеристики материала, а также классические корреляции состав–структура–свойство. Решение этих вопросов, связанных как с существующими проблемами невоспроизводимости свойств наноматериалов, так и с трудностями их сертификации, возможно, будет найдено с развитием нанометрологии. В последнее время из-за резкого увеличения нанотехнологических исследований и внедрения их результатов в промышленные разработки проблема развития нанометрологии стала одной из актуальных.²⁷⁶

VIII. Заключение

Указанные выше направления фундаментальных исследований в области наноматериалов призваны в конечном счете привести к созданию нового поколения нанотехнологий, необходимых обществу в более или менее отдаленной перспективе.²⁷ Последнее тесно связано с развитием нанотехнологического форсайта (foresight — предвидение), ведущего

начало с создания Э.Дрекслером и К.Петерсон (США) Форсайт-института, преобразованного три года назад в Институт нанотехнологического форсайта. Деятельность этого института направлена на поиск таких путей развития нанотехнологий и наноматериалов, которые должны способствовать решению следующих глобальных проблем:

- создание новых экологически чистых источников энергии;
- улучшение здоровья и увеличение продолжительности жизни человека;
- максимальное увеличение продуктивности сельскохозяйственного производства;
- обеспечение потребностей человека в чистой воде и воздухе;
- прогресс в освоении космоса;
- разработка и массовое применение новых информационных технологий.

Деятельность, связанная с развитием форсайта, развернулась в последние годы и в нашей стране. Достаточно назвать научно-технологический прогноз развития России на долгосрочную (до 2030 г.) перспективу, создаваемый в настоящее время Российской академии наук. Вместе с тем, учитывая опыт прошлого, можно утверждать, что существует очень немного примеров удачного прогноза технологического развития; нередко ошибочными являются краткосрочные прогнозы, не говоря уже о долгосрочных и, наконец, иногда справедливыми оказываются самые фантастические прогнозы. Все эти соображения еще в большей степени касаются прогнозов будущего долгосрочного развития нанотехнологий, поскольку последние, как уже отмечалось, характеризуются чрезвычайно высокой наукоемкостью и междисциплинарностью.

Тем не менее можно утверждать, что если удастся реализовать программу фундаментальных и ориентированных фундаментальных исследований в области наноматериалов, обозначенную выше, то к 2030 г., а возможно, и раньше, удастся решить многие проблемы, например:

- разработать высокоэффективные альтернативные источники энергии, включая солнечные батареи, водородные двигатели, и благодаря этому существенно (в 2–3 раза) снизить потребление нефти и газа;
- создать двигатели внутреннего сгорания с КПД, превышающим 70%, благодаря использованию высокотемпературных композитов на основе боридов и карбидов циркония, гафния и тантала;
- существенно (в 2–3 раза) повысить продолжительность эксплуатации атомных станций путем улучшения качества материалов, используемых для постройки ядерных реакторов и для иммобилизации ядерных отходов;
- создать системы генерирования, аккумулирования и транспортировки энергии, ключевым элементом которых должны стать наноструктурированные материалы на основе высокотемпературных сверхпроводников;
- создать достаточно дешевые биodeградируемые полимеры массового назначения;
- создать эффективные системы экономии бытовой энергии.

Все это позволит почти вдвое снизить газовую эмиссию и отодвинуть угрозу глобального потепления на планете.

Улучшение качества и продолжительности жизни в пределах, близких к биологическим, будет достигнуто, если удастся:

— разработать и внедрить кардиостимуляторы с несъемными на протяжении всей жизни пациента автономными источниками энергии;

— создать биосовместимые и биорезорбируемые имплантаты, не уступающие по своим свойствам природной костной ткани;

— разработать и внедрить высокоэффективные методы доставки лекарств к органам, пораженным злокачественными опухолями, с использованием магнитных наночастиц и квантовых точек;

— создать многофункциональные наноматериалы, предназначенные для эффективной медицинской диагностики;

— разработать и внедрить биосенсоры на основе так называемых «умных» материалов с нелинейными магнитными, оптическими и электрическими параметрами.

Существенное увеличение продуктивности сельскохозяйственного производства станет возможным благодаря

— разработке массового производства неорганических удобрений и микроудобрений пролонгированного действия на основе использования биodeградируемых полимерных контейнеров;

— разработке эффективных средств обессоливания и структурирования почв с применением мембранных технологий;

— созданию новых поколений пестицидов — инсектицидов, гербицидов и фунгицидов на основе гибридных наноматериалов.

Потребности человечества в пресной воде и чистом воздухе будут удовлетворены, если удастся

— внедрить разрабатываемые в настоящее время фотокатализаторы на основе наноструктурированных металлооксидов (например, TiO_2 , ZnO , CeO_2 и др.), позволяющие эффективно осуществлять процессы разложения органических примесей в воде и убивающие бактерии, а также обладающие эффектом супергидрофобности, используемым для самоочистки различных поверхностей (тканей, зданий, автомобилей и т.д.);

— широко использовать создаваемые сейчас катализаторы процессов окисления продуктов неполного сгорания топлива (в первую очередь CO) на основе мезопористых оксидных структур, содержащих нанокластеры платины и других каталитически активных нанообъектов;

— внедрить мембранные технологии, основанные на использовании полимерных, керамических и металлических наноструктурированных мембран;

— полностью отказаться от традиционных тепловых электростанций в пользу атомных станций и(или) возобновляемых источников энергии (солнце, ветер, вода).

Существенный прогресс в освоении космоса также тесно связан с развитием нанотехнологий и наноматериалов, активное использование которых позволит

— завершить создание полноценной и постоянно функционирующей системы ГЛОНАСС двойного назначения;

— создать глобальную систему спутников для получения информации о природных и техногенных явлениях, происходящих в различных точках земного шара с целью предсказания и предотвращения чрезвычайных ситуаций (землетрясений, пожаров, тайфунов) и получения достоверных метеопрогнозов;

— разработать высокоэффективные процессы получения водорода;

— создать управляемые мини-роботами космические корабли весом, не превышающим нескольких килограммов, для изучения и освоения солнечной системы.

Разработка и массовое применение новых информационных технологий требует создания

— новых поколений полупроводниковых устройств, основанных на конвергенции кремниевых и химически сложных наноструктурированных полупроводников (типа GaAs) и применении новых барьерных материалов на основе гетероструктур, включающих HfO_2 , TiN и NiSi_2 ;

— ярких светоизлучающих при длине волны ~ 200 нм устройств на основе широкозонных полупроводников типа h-BN;

— прозрачных тонкопленочных транзисторов для оптоэлектроники на основе металлооксидов;

— нелинейно-оптических устройств для преобразования световых частот на основе ниобатов и танталатов лития;

— оптических систем на основе фотонных и коллоидных кристаллов с периодическим распределением квантовых точек;

— систем магнитной записи (> 10 Тб на 1 кв. дюйм) с использованием наногранулированных магнитных композитов и мультиферроиков, а также не содержащих диспрозия анизотропных магнитных материалов с рекордно высокой магнитной энергией;

— полевых транзисторов на основе одностенных углеродных нанотрубок;

— нанoeлектромеханических систем, обладающих исключительно низким энергопотреблением, сверхвысокой чувствительностью и предназначенных для развития электроники и сенсорики.

Данные области соответствуют приоритетным направлениям развития науки и техники в нашей стране и, по всей видимости, должны учитываться при проведении фундаментальных исследований в области наносистем, наноматериалов и нанотехнологий.

Авторы благодарны В.М.Иевлеву за полезную дискуссию, А.В.Лукашину, А.А.Елисееву, А.Н.Баранову, В.И.Путляеву, Д.М.Иткису за предоставленные материалы.

Литература

1. N.Taniguchi. In *Proceedings of the International Conference on Production Engineering. Pt 2*. Jpn. Soc. Press (Eng.), Tokyo, 1974
2. А.И.Русанов. *Журн. общ. химии*, **72**, 532 (2002)
3. *The Best of Colloid Science*. (Eds D.Platikanov, D.Exerova). Wiley-VCH, Weinheim, 2009
4. R.P.Feynmann. *Miniaturization*. Reinhold, New York, 1961
5. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 731 (2003)
6. G.M.Whitesides. *Small*, **1**, 172 (2005)
7. В.Я.Шевченко, В.Е.Шудегов, Н.А.Плате. В кн. *Белая книга по нанотехнологиям*. Изд-во ЛКИ, Москва, 2008. С. 28
8. В.А.Легасов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **31**, 1637 (1986)
9. Н.Н.Олейников, Е.А.Гудилин, Ю.Д.Третьяков. В кн. *Российская наука: выстоять и возродиться*. Наука; Физматлит, Москва, 1997. С. 167
10. Yu.D.Tretyakov, N.N.Oleynikov, E.A.Goodilin. *Z. Metallkd.*, **92** (2), 121 (2001)
11. И.В.Мелихов. *Вестн. РАН*, **77**, 987 (2007)
12. И.В.Мелихов. *Альтернативная энергетика и экология*, (1/45), 20 (2007)
13. *NSTC'2003. National Nanotechnology Initiative: Supplement to the President's FY 2004 Budget*. (Eds M.C.Roco, R.S.Williams, P.Elvisatos). Washington, DC, 2000
14. Y.Yamaguchi, H.Komiyama. *J. Nanopart. Res.*, **3**, 105 (2001)
15. M.C.Roco. *J. Nanopart. Res.*, **3**, 353 (2001)
16. Ю.Д.Третьяков. *Вестн. РАН*, **77**, 3 (2007)
17. Ю.Д.Третьяков. *Вестн. РАН*, **79**, 3 (2009)

18. P.S.Weiss. *ACS Nano*, **1**, 73 (2007)
19. Е.А.Гудилин, Ю.Д.Третьяков. *Альтернативная энергетика и экология*, (1/57), 9 (2008)
20. Y.Vasquez, A.E.Henkes, J.C.Baner, R.E.Schaak. *J. Solid State Chem.*, **181**, 1509 (2008)
21. G.Garnweitner, M.Niederberger. *J. Mater. Chem.*, **18**, 1171 (2007)
22. A.Mateo-Alonso, N.Tagmatarchis, M.Prato. In *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Y.Gogotsi). CRC Press; Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2006. P. 29
23. П.Н.Дьячков. *Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения*. Бином, Москва, 2006
24. В.В.Покропивный, А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **77**, 899 (2008)
25. J.Yan, H.J.Zhou, P.Yu, L.Su, L.Q.Mao. *Adv. Mater.*, **20**, 2899 (2008)
26. J.Hodes. *Adv. Mater.*, **19**, 639 (2007)
27. *Productive Nanosystems. A Technology Roadmap*. (Eds K.E.Drexler, J.Randall, S.Corchnoy, A.Kawczak, L.Michael). Battelle Memorial Institute and Foresight Nanotech. Institute, Steve, 2007
28. J.Maier. *Solid State Ionics*, **175**, 7 (2004)
29. S.A.Wilson, R.P.J.Jourdain, Q.Zhang, R.A.Dorey, C.R.Bowen, M.Willander, Q.U.Wahab, S.M.Al-hilli, O.Nur, E.Quandt, C.Johansson, E.Pagounis, M.Kohl, J.Matovic, B.Samel, W.Wijngaart, E.W.H.Jager, D.Carlsson, Z.Djinovic, M.Wegener, C.Moldovan, R.Iosub, E.Abad, M.Wendlandt, C.Rusu, K.Persson. *Mater. Sci. Eng.*, **56**, 1 (2007)
30. C.N.Rao, A.K.Cheetham. In *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Y.Gogotsi). CRC Press; Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2006. P. 1
31. Q.S.Mai, K.Lu. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 1175 (2007)
32. Z.-Y.Yuan, B.-L.Su. *J. Mater. Chem.*, **16**, 663 (2006)
33. H.C.Zeng. *J. Mater. Chem.*, **16**, 649 (2006)
34. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. *Успехи химии*, **77**, 619 (2008)
35. I.A.Ovid'ko. *J. Mater. Sci.*, **42**, 1694 (2007)
36. M.J.Buehler, T.Ackbarow. *Mater. Today*, **10** (9), 46 (2007)
37. В.А.Жабров, Г.Н.Лукиянов, В.И.Марголин, В.В.Рыбалко, В.А.Тупик. В кн. *Введение в нанотехнологию*. Изд-во МИЭМ, Москва, 2007. С. 13
38. J.S.Moya, S.Loper-Esterblan, C.Pecharroman. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 1017 (2007)
39. J.N.Coleman, U.Khan, W.J.Blau, Y.K.Gun'ko. *Carbon*, **44** (9) 1624 (2006)
40. S.S.Ushkov, V.V.Rybin, I.N.Razuvaeva, E.V.Nesterova, O.A.Gubina. *Phys. Met. Metallogr.*, **79** (6), 690 (1995)
41. F.Presuel-Morano, M.A.Jakab, N.Tailleart, M. Goldman, R.Scully. *Mater. Today*, **11** (10), 14 (2007)
42. D.V.Andreeva, D.J.Schukin. *Mater. Today*, **11** (10), 24 (2007)
43. E.Kockrick, Ch.Schrage, A.Grigas, D.Geiger, S.Kaskel. *J. Solid State Chem.*, **181**, 1614 (2008)
44. B.Hvolback, T.V.W.Janssens, B.S.Clausen, H.Falsig, C.H.Christensen, J.K.Norskov. *Nano Today*, **2** (4), 14 (2007)
45. G.Rupprechter, C.Weilach. *Nano Today*, **2** (4), 20 (2007)
46. F.Besenbacher, J.Lauritsen, S.Wendt. *Nano Today*, **2** (4), 30 (2007)
47. Y.Cao, P.C.Irwin, K.Younsi. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **11**, 797 (2004)
48. А.Н.Баранов, О.О.Капитанова, Г.Н.Панин, Т.В.Канг. *Журн. неорг. химии*, **53**, 1464 (2008)
49. А.Н.Баранов, Р.С.Соколов, О.О.Куракевич, В.А.Тafeenko, D.Trots, V.L.Solozhenko. *High Pres. Res.*, **28**, 483 (2008)
50. G.N.Panin, A.N.Baranov, O.O.Kapitanova, T.W.Kang. *Thin Solid Films*, **155**, 517 (2008)
51. G.N.Panin, A.N.Baranov, T.W.Kang, S.K.Min, H.J.Kim. *J. Korean Phys. Soc.*, **50**, 1711 (2007)
52. A.N.Baranov, Y.-J.Oh, G.N.Panin, T.W.Kang. *J. Electroceram.*, **17** (2), 36 (2006)
53. V.L.Solozhenko, A.N.Baranov, V.Z.Turkevich. *Solid State Commun.*, **138**, 534 (2006)
54. П.С.Соколов, А.Н.Баранов, А.С.Алиханян, М.И.Никитин, Ж.В.Доброхотова. *Журн. неорг. химии*, **52**, 2080 (2007)
55. О.А.Ляпина, А.Н.Баранов, Г.Н.Панин, А.В.Кнотько, О.В.Кононенко. *Неорг. матер.*, **44**, 958 (2008)
56. Yu.V.Kolen'ko, K.A.Kovnir, A.I.Gavrilov, A.V.Garshev, J.Frantti, O.I.Lebedev, B.R.Churagulov, G.Van Tendeloo, M.Yoshimura. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 4030 (2006)
57. Ю.Д.Третьяков, А.Н.Баранов, О.В.Кононенко, Г.Н.Панин, П.С.Соколов, О.А.Ляпина, А.А.Коваленко, О.О.Капитанова, М.В.Шестаков. *Рос. нанотехнол.*, **3** (5–6), 33 (2008)
58. П.С.Соколов, А.Н.Баранов, И.Ю.Пинус, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **52**, 1105 (2007)
59. L.I.Burova, D.I.Petukhov, A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, Yu.D.Tretyakov. *Superlat. Microstruct.*, **39**, 257 (2006)
60. А.С.Шаповрев, В.К.Иванов, А.Е.Баранчиков, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **51**, 1621 (2006)
61. П.Е.Мескин, А.И.Гаврилов, В.Д.Максимов, В.К.Иванов, Б.Р.Чурагулов. *Журн. неорг. химии*, **52**, 1648 (2007)
62. D.I.Petukhov, A.A.Eliseev, I.V.Kolesnik, K.S.Napolskii, A.V.Lukashin, Yu.D.Tretyakov, S.V.Grigoriev, N.A.Grigorieva, H.Eckerlebe. *Microporous Mesoporous Mater.*, **114**, 440 (2008)
63. М.В.Харламова, И.В.Колесник, А.С.Шаповрев, А.В.Гаршев, А.С.Вячеславов, А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Ю.Д.Третьяков. *Альтернативная энергетика и экология*, (1/57), 43 (2008)
64. Д.И.Петухов, И.В.Колесник, А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Ю.Д.Третьяков. *Альтернативная энергетика и экология*, (1/45), 65 (2007)
65. D.A.Semenenko, E.A.Goodilin, E.A.Pomerantseva, A.G.Veresov, Yu.D.Tretyakov. *Mendeleev Commun.*, **17**, 255 (2007)
66. Д.А.Семенов, Т.Л.Кулова, А.М.Скундин, М.Г.Козлова, Е.А.Померанцева, А.В.Григорьева, Е.А.Гудилин, Ю.Д.Третьяков. *Альтернативная энергетика и экология*, (3/48), 83 (2007)
67. A.V.Grigorieva, A.B.Tarasov, E.A.Goodilin, S.M.Badalyan, M.N.Rumyantseva, A.M.Gaskov, A.Birkner, Yu.D.Tretyakov. *Mendeleev Commun.*, **18**, 6 (2008)
68. A.V.Grigorieva, E.A.Goodilin, A.V.Anikina, I.V.Kolesnik, Yu.D.Tretyakov. *Mendeleev Commun.*, **18**, 71 (2008)
69. S.V.Demishev, A.L.Chernobrovkin, E.A.Goodilin, V.V.Glushkov, A.V.Grigorieva, N.A.Samarin, N.E.Sluchanko, A.V.Semenov, Yu.D.Tretyakov. *Phys. Stat. Sol.*, (5), 221 (2008)
70. А.В.Григорьева, Т.Л.Кулова, А.М.Скундин, Е.А.Гудилин, А.В.Гаршев. *Альтернативная энергетика и экология*, (1/57), 86 (2008)
71. А.В.Григорьева, А.Б.Тарасов, Т.А.Ануфриева, Л.Е.Дерлюкова, А.С.Вячеславов, Е.А.Гудилин. *Вестн. МИТХТ*, **3** (1), 59 (2008)
72. А.В.Григорьева, А.Б.Тарасов, Е.А.Гудилин, В.В.Волков, Ю.Д.Третьяков. *Физика и химия стекла*, **33**, 232 (2007)
73. Т.Л.Кулова, А.М.Скундин, С.В.Балахонов, Д.А.Семенов, Е.А.Померанцева, А.Г.Вересов, Е.А.Гудилин, Б.Р.Чурагулов, Ю.Д.Третьяков. *Защита металлов*, **44** (1), 1 (2008)
74. Е.А.Гудилин, Е.А.Померанцева, Д.А.Семенов, П.Б.Кочергинская, Д.М.Иткис, Т.Л.Кулова, А.М.Скундин, Л.С.Леонova, Ю.А.Добровольский, М.Н.Румянцев, А.М.Гаськов, С.В.Балахонов, Б.Р.Чурагулов, Ю.Д.Третьяков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1023 (2008)
75. Г.С.Захарова, В.Л.Волков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **74**, 651 (2005)

76. B.Li, Y.Xu, G.Rong, M.Jing, Y.Xie. *Nanotechnology*, **17**, 2560 (2006)
77. A.van Blaaderen. *MRS Bull.*, **29**, 85 (2004)
78. Г.П.Гладышев. *Супрамолекулярная термодинамика — ключ к осознанию явления жизни*. Институт комплексных исследований, Москва; Ижевск, 2003
79. H.Hasegawa. *Prog. Mater.*, **52**, 333 (2007)
80. J.M.Lehn. *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 151 (2007)
81. В.К.Иванов, А.Е.Баранчиков, А.С.Ванецев, А.С.Шапорев, О.С.Полежаева, Ю.Д.Третьяков, П.П.Федоров, В.В.Осико. *Журн. неорг. химии*, **52**, 1413 (2007)
82. И.В.Мелихов. *Физико-химическая эволюция твердого вещества*. Бином, Москва, 2006
83. B.D.Fahleman. In *Materials Chemistry. Ch. 6*. Springer-Verlag, Dordrecht, 2007. P. 275
84. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 731 (2003)
85. Л.Б.Бойнович. *Успехи химии*, **76**, 510 (2007)
86. В.С.Иванова, А.С.Баланкин, Н.З.Бунин, А.А.Оксогоев. *Синтетика и фракталы в материаловедении*. Наука, Москва, 1994
87. D.C.Wei, Y.Q.Liu. *Adv. Mater.*, **20**, 2815 (2008)
88. B.Mahltig, H.Haufe, H.Böttcher. *J. Mater. Chem.*, **15**, 4385
89. М.В.Чернышева. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2008
90. A.V.Lukashin, A.A.Vertegel, A.A.Eliseev, M.P.Nikiforov, P.Gornert, Yu.D.Tretyakov. *J. Nanoparticle Res.*, **5**, 455 (2003)
91. Ю.А.Томашпольский. *Журн. общ. химии*, **72**, 678 (2002)
92. V.M.Rotello. *J. Mater. Chem.*, **18**, 3739 (2008)
93. R.Z.Valiev, R.K.Islamgaliev, I.V.Alexandrov. *Prog. Mater. Sci.*, **45**, 103 (2000)
94. X.H.Wang, I.W.Chen. In *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Y.Gogotsi). CRC Press; Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2006. P. 361
95. Н.П.Лякишев, М.И.Алымов. *Получение и физико-химические свойства объемных нанокристаллических материалов*. Элоиз, Москва, 2007
96. А.В.Рагуля, В.В.Схороход. *Консолидированные наноструктурные материалы*. Наукова думка, Киев, 2007
97. M.A.Albrecht, C.W.Evans, L.C.L.Raston. *Green Chem.*, **8**, 417 (2006)
98. О.А.Гуськова, П.Г.Халатур, А.Р.Хохлов. *Рос. нанотехнол.*, **3** (7–8), 105 (2008)
99. S.Cui, H.Liu, L.Gan, Y.Li, D.Zhu. *Adv. Mater.*, **20**, 2918 (2008)
100. Y.Min, M.Akbulut, K.Kristiansen, Y.Golan, J.Israelachili. *Nat. Mater.*, **7**, 527 (2008)
101. P.Roach, N.J.Shiztcliffe, M.J.Newton. *Soft Mater.*, **4**, 224 (2008)
102. В.А.Жабров, Г.Н.Лукьянов, В.И.Марголин, В.В.Рыбалко, В.А.Тупик. В кн. *Введение в нанотехнологию*. Изд-во МИЭМ, Москва, 2007. С. 170
103. Н.Г.Рамбиди, А.В.Березкин. *Физические и химические основы нанотехнологий*. Физматлит, Москва, 2008
104. C.B.Murray, C.R.Kagan, M.G.Bawendi. *Science*, **270**, 1335 (1995)
105. С.В.Григорьев, К.С.Напольский, Н.А.Григорьева, А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Х.Эккерлебе, Ю.Д.Третьяков. *Письма в ЖЭТФ*, **87**, 15 (2008)
106. А.С.Синицкий, С.О.Климонский, С.В.Елисеева, Ю.Д.Третьяков, Ж.Ли, П.Чжанг, М.Ли, Ж.И.Чжоу. *Письма в ЖЭТФ*, **87**, 772 (2008)
107. M.Li, P.Zhang, J.Li, J.Zhou, A.Sinitskii, V.Abramova, S.O.Klimonsky, Yu.D.Tretyakov. *Appl. Phys. B*, **89**, 251 (2007)
108. C.Gutiérrez-Wing, P.Santiago, J.A.Ascencio, A.Camacho, M.José-Yacamán. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proces.*, **71**, 237 (2001)
109. C.P.Collier, T.Vossmeier, J.R.Heath. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 371 (1998)
110. F.X.Redl, K.-S.Cho, C.B.Murray, S.O'Brien. *Nature (London)*, **423**, 968 (2003)
111. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. (Eds C.N.R.Rao, A.Müller, A.K.Cheetham). Wiley-VCH, Weinheim, 2004
112. M.Mrksich, G.M.Whitesides. *Trends Biotechnol.*, **13** (6), 228 (1995)
113. J.H.Fendler. *Chem. Mater.*, **13**, 3196 (2001)
114. B.Tieke. *Adv. Mater.*, **3**, 532 (1991)
115. G.G.Roberts. *Contemporary Phys.*, **25** (2), 109 (1984)
116. G.S.Attard, M.Edgar, C.G.Göltner. *Acta Mater.*, **46**, 751 (1998)
117. P.V.Braun, P.Osenar, V.Tohver, S.B.Kennedy, S.I.Stupp. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7302 (1999)
118. А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Ю.Д.Третьяков. *Функциональные материалы. Гл. 4*. Физматлит, Москва, 2009
119. M.A.Meyer, P.Yu.Chen, A.Y.-M.Lin, Y.Seki. *Prog. Mater. Sci.*, **53**, 1 (2008)
120. W.Wei, Z.Z.Yang. *Adv. Mater.*, **20**, 2965 (2008)
121. S.Wong. *J. Solid State Chem.*, **181**, 1539 (2008)
122. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **73**, 899 (2004)
123. Н.Кобояси. *Введение в нанотехнологию*. Бином, Москва, 2008
124. Ю.Д.Третьяков, А.В.Лукашин, А.А.Елисеев. *Успехи химии*, **73**, 974 (2004)
125. Q.Wang, D.F.Shantz. *J. Solid State Chem.*, **181**, 1659 (2008)
126. A.R.Parker, H.E.Townley. *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 347 (2007)
127. U.Jeong, Y.Wang, M.Ibisate, Y.Xia. *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1907 (2005)
128. S.V.T.Kuchibhalta, A.S.Karakoti, D.Bera, S.Seal. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 699 (2007)
129. F.Caruso. *Adv. Mater.*, **13**, 11 (2001)
130. А.Ю.Цивадзе, А.А.Варнек, В.Е.Хуторский. *Координационные соединения металлов с краун-лигандами*. Наука, Москва, 1991
131. Y.Qiu, P.Chen, P.Guo, Y.Li, M.Liu. *Adv. Mater.*, **20**, 2908 (2008)
132. А.Н.Озерин. *Рос. нанотехнол.*, **3**, 8 (2008)
133. Z.L.Wang. *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3553 (2008)
134. В.В.Скопенко, А.Ю.Цивадзе, Л.И.Саврапакин, А.Д.Гарновский. *Координационная химия*. Академкнига, Москва, 2007
135. B.L.Cushing, V.L.Kolesnichenko, C.J.O'Connor. *Chem. Rev.*, **104**, 3893 (2004)
136. И.П.Суздаев, П.И.Суздаев. *Успехи химии*, **75**, 715 (2006)
137. P.Moriarty. *Rep. Prog. Phys.*, **64**, 297 (2001)
138. И.В.Суздаев. *Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. Комкнига, Москва, 2005
139. И.В.Ушаков. Дис. д-ра физ.-мат. наук. Тамбов. гос. техн. ун-т, Тамбов, 2006
140. *Программа фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008–2012 годы*. Наука, Москва, 2008
141. В.В.Старостин. *Материалы и методы нанотехнологий*. Бином, Москва, 2008
142. В.К.Неволин. *Зондовые нанотехнологии в электронике*. Техносфера, Москва, 2005
143. Ю.М.Евдокимов, В.В. Сычов. *Технологии живых систем*, **4**, 3 (2007)
144. T.Ishigaki. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 462 (2008)
145. M.Yoshimura, K.Byrappa. *J. Mater. Sci.*, **43**, 2085 (2008)
146. W.T.S.Huck. *Mater. Today*, **11** (7–8), 24 (2008)
147. H.Koerner, T.J.White, N.V.Tabiryan, T.J.Bunning, R.A.Vaia. *Mater. Today*, **11** (7–8), 34 (2008)
148. S.Nayak, L.A.Lyon. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 7686 (2005)
149. L.J.Guo. *Adv. Mater.*, **19**, 495 (2007)
150. Д.М.Иткис, А.Я.Козьменкова, Е.А.Гудилин, М.Н.Румянцева, А.М.Гаськов, Ю.Д.Третьяков. *Альтернативная энергетика и экология*, (1/57), 30 (2008)

151. J.-U.Park, M.Hardy, S.J.Kang, K.Barton, K.Adair, D.K.Mukhopadhyay, C.Y.Lee, M.S.Strano, A.G.Alleyne, J.G.Georgiadis, P.M.Ferreira, J.A.Rogers. *Nat. Mater.*, **6**, 782 (2007)
152. P.Calvert. *Chem. Mater.*, **13**, 3299 (2001)
153. J.Fricke, A.Emmerling. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2027 (1992)
154. O.A.Brylev, O.A.Shlyakhtin, A.V.Egorov, Yu.D.Tretyakov. *J. Power Sources*, **164**, 868 (2007)
155. Е.А.Еремина, А.Е.Чеканова, А.П.Казин, М.Н.Румянцева, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков. *Неорг. матер.*, **43**, 956 (2007)
156. Р.Е.Meskin, V.K.Ivanov, A.E.Baranchikov, B.R.Churagulov, Y.D.Tretyakov. *Ultrason.-Sonochem.*, **13** (1), 47 (2006)
157. V.K.Ivanov, A.S.Shaporev, F.Yu.Sharikov, A.Y.Baranchikov. *Superlattices Microstruct.*, **42**, 421 (2007)
158. J.Caro, M.Noack, P.Kölsch. *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 321 (1998)
159. K.Galatsis, K.Wang, Y.Botros, Y.Yang, Y.Xie. *IEEE Circ. Devices Mag.*, **22**, 13 (2006)
160. Y.Kamata. *Mater. Today*, **11** (1–2), 30 (2008)
161. A.S.Ryzhikov, R.B.Vasiliev, M.N.Rumyantseva, L.I.Ryabova, G.A.Dosovitsky, A.M.Gilmutdinov, V.F.Kozlovsky, A.M.Gaskov. *Mater. Sci. Eng. B*, **96**, 268 (2002)
162. V.V.Kovalenko, A.A.Zhukova, M.N.Rumyantseva, A.M.Gaskov, V.V.Yushchenko, I.I.Ivanova, T.Pagnier. *Sens. Actuators, B: Chem.*, **126**, 52 (2007)
163. J.F.McAleer, P.T.Moseley, J.O.W.Norris, D.E.Williams. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 1323 (1987)
164. Е.А.Померанцева, М.Г.Козлова, К.В.Диденко, А.Г.Вересов, Е.А.Гудилин, Ю.Д.Третьяков. *Mendeleev Commun.*, **17**, 16 (2007)
165. Е.А.Померанцева, Я.Ю.Филиппов, Т.Л.Кулова, А.М.Скундин, А.Г.Вересов, Е.А.Гудилин, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН. Сер. хим.*, **414**, 487 (2007)
166. Е.А.Померанцева, Я.Ю.Филиппов, Е.А.Гудилин, Ю.Д.Третьяков. *Альтернативная энергетика и экология*, (1/57), 34 (2008)
167. М.Г.Козлова, С.В.Балахонов, Е.А.Гудилин, Б.Р.Чурагулов, А.Г.Вересов, Ю.Д.Третьяков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1120 (2008)
168. О.С.Петрова, А.Е.Чеканова, Е.А.Гудилин, Д.Д.Зайцев, Г.П.Муравьева, Ю.В.Максимов, Ю.Д.Третьяков. *Альтернативная энергетика и экология*, (1/45), 70 (2007)
169. А.Е.Чеканова, А.Л.Дубов, Е.А.Гудилин, Е.А.Ерёмина, А.В.Кнотко, А.Г.Вересов, Д.Д.Зайцев, Ю.Д.Третьяков. *Альтернативная энергетика и экология*, (8/52), 34 (2007)
170. А.Е.Чеканова, Ya.Yu.Philippov, E.A.Goodilin, O.S.Volkova, A.G.Veresev, Yu.D.Tretyakov, E.A.Eremina, K.V.Klimov, A.N.Vasiliev, Yu.V.Syrov. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **3**, 259 (2006)
171. M.V.Chernysheva, N.A.Sapoletova, A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, Yu.D.Tretyakov, P.Goernert. *Pure Appl. Chem.*, **78**, 1753 (2006)
172. N.A.Grigorieva, S.V.Grigoriev, H.Eckerlebe, A.A.Eliseev, K.S.Napolskii, A.V.Lukashin, Yu.D.Tretyakov. *J. Magn. Magn. Mater.*, **300**, 342 (2006)
173. L.Vayssieres, A.Hagfeldt, S.E.Landquist. *Pure Appl. Chem.*, **72** (1), 47 (2000)
174. C.Paquet, E.Kumacheva. *Mater. Today*, **11**, 48 (2008)
175. J.D.Heremans, M.S.Dresselhaus. In *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Y.Gogotsi). CRC Press; Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2006. P. 739
176. К.А.Ковнир, А.В.Шевельков. *Успехи химии*, **73**, 999 (2004)
177. *Materials Outlook for Energy and Environment. New Materials Science of the 21st Century Forward the Solution of Energy and Environment Issues*. National Institute for Materials Science, Tsukuba, 2008
178. П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 960 (2003)
179. Y.Shao, G.C.Bazan, A.J.Heeger. *Adv. Mater.*, **19**, 365 (2007)
180. F.Cattart, D.Crusset, D.Feron. *Mater. Today*, **11** (10), 32 (2008)
181. K.J.Martin, A.Madan, D.Hoffman, J.Ji, S.A.Barnett. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **23**, 90 (2005)
182. Z.Wang, E.Han, L.Fuchun, W.Ke. *J. Mater. Sci. Technol.*, **23**, 547 (2007)
183. A.S.Aricò, P.Bruce, B.Scrosati, J.-M.Tarascon, W.van Schalkwijk. *Nat. Mater.*, **4**, 366 (2005)
184. Y.-G.Guo, J.S.Hu, L.J.Wan. *Adv. Mater.*, **20**, 2878 (2008)
185. F.Fajula, A.Galarneau, F.Di Renzo. *Microporous Mesoporous Mater.*, **82**, 227 (2005)
186. А.Я.Хавкин. *Нанотехнологии в добыче нефти и газа*. Нефть и газ, Москва, 2008
187. M.A.Meyers, P.-Y.Chen, A.Y.M.Lin, Y.Seki. *Prog. Mater. Sci.*, **53**, 1 (2008)
188. F.Xia, L.Jiang. *Adv. Mater.*, **20**, 2842 (2008)
189. М.Эппле. *Биоматериалы и биоминерализация*. Ветер, Томск, 2007
190. I.C.Gebeshuber. *Nano Today*, **2** (5), 30 (2007)
191. А.И.Максимов, В.А.Мошников, Ю.М.Таиров, О.А.Шилова. *Основы золь-гель-технологии*. Элмор, Санкт-Петербург, 2008
192. В.И.Ролдугин. *Успехи химии*, **72**, 1027 (2003)
193. S.Sarkar, A.Chunder, W.Fei, L.Zhai. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2751 (2008)
194. M.M.Stevens. *Mater. Today*, **11** (5), 18 (2008)
195. S.MacNeil. *Mater. Today*, **11** (5), 26 (2008)
196. L.Moroni, J.H.Elisseff, *Mater. Today*, **11** (5), 44 (2008)
197. J.Jordan, K.I.Jacob, R.Tannenbaum, M.A.Sharaf, I.Jasiuk. *Mater. Sci. Eng., A*, **393**, 1 (2005)
198. А.Л.Вольнский, Е.С.Трофимчук, Н.И.Никифорова, Н.Ф.Бакеев. *Журн. общ. химии*, **72**, 575, (2002)
199. Е.С.Трофимчук, Н.И.Никонорова, Е.А.Нестерова, А.С.Елисеев, Е.В.Семенова, И.Б.Мешков, В.В.Казакова, А.М.Музафаров, А.Л.Вольнский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярное соединение*, **49**, 1801 (2007)
200. И.И.Мойсеев, М.Н.Варгафтик. *Журн. общ. химии*, **72**, 550 (2002)
201. H.Ahn, Y.-P.Ku, Y.-C.Wang, C.-H.Chuang, S.Gwo, C.-L.Pan. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 132108 (2007)
202. R.Zhang, L.Fan, Y.Fang, S.Yang. *J. Mater. Chem.*, **18**, 4964 (2008)
203. О.Н.Горбатенко, С.Б.Бибииков. *Специальная техника*, (3), 26 (2006)
204. A.Pimenov, A.Loidl, P.Przyslupski, B.Dabrowski. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 247009 (2005)
205. C.L.Holloway, E.F.Kuester, J.Baker-Jarvis, P.Kobos. *IEEE, Trans. Antennas Propagat.*, **51**, 2596 (2003)
206. Y.B.Xu, S.M.Thompson. *Spintronic Materials and Technology*. Taylor and Francis, London, 2007
207. Pat. № 2007/0151639 A1 US (2007)
208. S.Haile, B.Dunn, D.Rolison, A.Jacobson, A.Mantiram, A.Nozi, C.Ahn, M.Kanatzidis. In *Progress in Solid State Chemistry. Vol. 30*. (Ed. A.Reller). Pergamon Press, London, 2002. P. 26
209. C.J.Brabec, N.S.Sariciftce, J.C.Hummelen. *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001)
210. Y.F.Li, Y.P.Zou. *Adv. Mater.*, **20**, 2952 (2008)
211. B.Yu, M.Meyyappan. *Solid-State Electron.*, **50**, 536 (2006)
212. V.Balzani, A.Credi, F.M.Raymo, J.F.Stoddart. *Angew. Chem.*, **39**, 3348 (2000)
213. K.K.Jain. *Pharmacogenomics*, **1**, 289 (2000)
214. S.K.Sahoo, S.Parveen, J.J.Panda. *Nanotechnol. Biol. Med.*, **3**, 20 (2007)
215. K.Dunbar, L.Interrante, J.Musfeldt, R.Nuzzo, E.Coronado, D.Gatteschi, W.Lin, S.Tolbert. In *Progress in Solid State Chemistry. Vol. 30*. (Ed. A.Reller). Pergamon Press, London, 2002. P. 48
216. S.Peng, J.Xie, S.Sun. *J. Solid State Chem.*, **181**, 1560 (2008)

217. P.Rai-Choudhury. *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication. Vol. 2.* (1st Ed.). SPIE Press, Bellingham, WA, 1997
218. D.Frenkel, B.Smit. *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications.* Academic Press, San Diego, CA, 2002
219. G.E.Norman, V.V.Stegailov. *Comput. Phys. Commun.*, **147**, 678 (2002)
220. Г.Г.Малинецкий. *Математические основы синергетики. Хаос, структуры, вычислительный эксперимент. (Серия Синергетика: от прошлого к будущему).* УПСС, Москва, 2007
221. S.J.L.Billinge. *J. Solid State Chem.*, **181**, 1695 (2008)
222. S.Wang, R.Gudipati, A.S.Rao, T.J.Bostelmann, Y.G.Shen. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 081916 (2007)
223. A.C.Balazs. *Mater. Today*, **10** (9), 18 (2007)
224. H.Van Swygehoven, J.R.Weertman. *Mater. Today*, **9** (5), 24 (2006)
225. J.A.Wert, X.Huang, G.Winther, W.Pantleon, H.F.Poulsen. *Mater. Today*, **10** (9), 24 (2007)
226. G.F.Mazenko, O.T.Valls, M.Zannetti. *Phys. Rev. B*, **40**, 379 (1989)
227. K.Lin, D.C.Chrzan. *Phys. Rev. B*, **60**, 3799 (1999)
228. D.Tomanek. *AIP Conf. Proc.*, **777**, 118 (2005)
229. J.V.Belova, G.E.Murch. *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 873 (2003)
230. K.M.Liew, C.H.Wong, X.Q.He, M.J.Tan. *Phys. Rev. B*, **71**, 075424 (2005)
231. J.-M.Lehn. *Chem. – Eur. J.*, **5**, 2455 (1999)
232. S.K.R.S.Sankaranarayanan, V.R.Bhethanabotla, J.Babu. *Phys. Rev. B*, **74**, 155441 (2006)
233. L.Jarmon, E.Keating, P.Toprac. *Sim. Gaming*, **39**, 168 (2008)
234. A.Wardak, M.E.Gorman, N.Swami, S.Deshpande. *J. Ind. Ecol.*, **12**, 435 (2008)
235. K.Miura. *Prog. Informatics*, **3**, 67 (2006)
236. D.Loss, D.P.DiVincenzo. *Phys. Rev. A*, **57**, 120 (1998)
237. F.Shimojo, R.K.Kalia, A.Nakano, K.Nomura, P.Vashishta. *J. Phys.: Condens Matter.*, **20**, 294204 (2008)
238. Q.H.Zeng, A.B.Yu, G.Q.Lu, R.K.Standish. *Chem. Mater.*, **15**, 4732 (2003)
239. C.McCabe, S.C.Glotzer, J.Kieffer, M.Neurock, P.Cummings. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **1**, (1–15), 1 (2005)
240. P.Vashishta, M.Bachlechner, A.Nakano, T.J.Campbell, R.K.Kalia, S.Kodiyalam, S.Ogata, F.Shimojo, P.Walsh. *Appl. Surf. Sci.*, **182**, 258 (2001)
241. M.Karpus, G.A.Petsko. *Nature (London)*, **347**, 631 (1990)
242. И.В.Яминский, А.М.Тишин. *Успехи химии*, **68**, 187 (1999)
243. К.В.Шайтан, Е.В.Турлей, Д.Н.Голик, К.Б.Терешкина, О.В.Левцова, И.В.Федик, А.К.Шайтан, М.П.Кирпичников. *Вестн. биотехнол.*, **1**, 66 (2005)
244. S.Park, R.C.Baltett. In *Methods of Experimental Physics. Vol. 27. Scanning Tunneling Microscopy. Ch. 2.* Academic Press, New York, 1993. P. 31
245. R.Pool. *Science*, **247**, 634 (1990)
246. P.K.Hansma, V.B.Bungs, O.Marti, C.E.Bracker. *Science*, **242**, 209 (1988)
247. A.Pollack. *New Ark Times*, **65**, B7 (1991)
248. A.L.Weisenhorn, P.Maivald, H.J.Butt, P.K.Hansma. *Phys. Rev. B*, **45**, 11226 (1992)
249. С.Рид. *Электронно-зондовый микроанализ.* Мир, Москва, 1979
250. D.B.Williams, C.B.Carter. *Transmission Electron Microscopy.* Plenum, New York, 1996
251. H.N.Hansen, K.Carneiro, H.Haitjema, L.De Chiffre. *CIRP An. Manufact. Technol.*, **55** (2), 721 (2006)
252. A.Navrotsky. *J. Nanopart. Res.*, **2**, 321 (2000)
253. S.K.Sinha. *Appl. Surface Sci.*, **182**, 176 (2001)
254. L.Yiyao, H.Miyoshi, M.Nakamura. *Int. J. Cancer*, **120**, 2527 (2007)
255. P.H.M.Hoet, I.Brüske-Hohlfeld, O.V.Salata. *J. Nanobiotechnol.*, **2**, 12 (2004)
256. J.Panyam, V.Labhasetwar. *Adv. Drug Delivery Rev.*, **55**, 329 (2003)
257. V.L.Colvin. *Nat. Biotechnol.*, **21**, 1166 (2003)
258. J.P.Silverman. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **15**, 2117 (1997)
259. С.В.Григорьев, Н.А.Григорьева, А.В.Сыромятников, К.С.Напольский, А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Ю.Д.Третьяков, Х.Эккерлебе. *Письма в ЖЭТФ*, **85**, 549 (2007)
260. K.S.Napolskii, A.A.Eliseev, N.V.Yesin, A.V.Lukashin, Yu.D.Tretyakov, N.A.Grigorieva, S.V.Grigoriev, H.Eckerlebe. *Physica E*, **37**, 415 (2006)
261. N.A.Grigoryeva, S.V.Grigoriev, H.Eckerlebe, A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, K.S.Napolskii. *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, 532 (2007)
262. M.V.Chernysheva, E.A.Kiseleva, N.I.Verbitskii, A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, Yu.D.Tretyakov, S.V.Savilov, N.A.Kiselev, O.M.Zhigalina, A.S.Kumskov, A.V.Krestinin, J.L.Hutchison. *Physica E*, **40**, 2283 (2008)
263. M.V.Chernysheva, A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, Yu.D.Tretyakov, S.V.Savilov, N.A.Kiselev, O.M.Zhigalina, A.S.Kumskov, A.V.Krestinin, J.L.Hutchison. *Physica E*, **37**, 62 (2007)
264. М.В.Чернышева, Е.А.Киселева, А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Н.А.Киселев, О.М.Жигалина, А.В.Крестинин, Д.Л.Хатчисон, Ю.Д.Третьяков. *Альтернативная энергетика и экология*, (1/57), 22 (2008)
265. И.П.Суздаев, Ю.В.Максимов, В.К.Имшенник, С.В.Новичихин, В.В.Матвеев, Е.А.Гудилин, А.Е.Чеканова, О.С.Петрова, Ю.Д.Третьяков. *Рос. нанотехнол.*, **2** (5–6), 73 (2007)
266. В.С.Русаков, И.А.Пресняков, Т.В.Губайдулина, А.В.Соболев, О.С.Волкова, Ж.Демазо, А.В.Баранов, В.М.Черепанов, Е.А.Гудилин. *Письма в ЖЭТФ*, **85**, 544 (2007)
267. A.Eliseev, A.S.Vyacheslavov, A.V.Lukashin, Yu.D.Tretyakov, I.P.Suzdalev, Yu.V.Maksimov, P.Goernert. *Int. J. Nanosci.*, **5**, 459 (2006)
268. A.A.Eliseev, I.V.Kolesnik, K.S.Napolskii, A.V.Lukashin, P.Görnert. *Physica E*, **40**, 2531 (2008)
269. K.S.Napolskii, A.Sinitetskii, S.V.Grigoriev, N.A.Grigorieva, H.Eckerlebe, A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, Yu.D.Tretyakov. *Physica B*, **397**, 23 (2007)
270. V.A.L.Roy, B.Djuri, W.K.Chan. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 141 (2003)
271. X.Wang, C.J.Summers, Z.L.Wang. *Nano Lett.*, **4** (3), 423 (2004)
272. L.Vayssieres. *Adv. Mater.*, **15** (5), 464 (2003)
273. R.Tenne. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 5296 (2002)
274. U.Landman, W.D.Luedtke, N.A.Burnham, R.J.Colton. *Science*, **248**, 454 (1990)
275. S.J.L.Billinge, I.Levin. *Science*, **316**, 561 (2007)
276. D.J.Whitehouse. *Handbook of Surface and Nanometrology.* CRC Press, London, 2002

KEY TRENDS IN FUNDAMENTAL AND ORIENTED STUDIES IN THE FIELD OF NANOMATERIALS

Yu.D.Tretyakov, E.A.Goodilin

Department of Chemistry and Department of Materials Science

M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939–0998

The key trends in fundamental and oriented studies in the field of nanomaterials are considered. It is noted that some of these studies are being carried out in the foreign and Russian laboratories, while some other are only to be initiated in the near future. It is emphasized that effective research in this field is possible only provided that the laboratory is equipped with advanced instrumentation.

Bibliography — 276 references.

Received 29th January 2009