

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

П.А.Карасев, А.С.Кондратьева

Методы формирования неорганических наночастиц

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2026

УДК 539.1+ 537.534.7

Рецензенты:

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики

СПбПУ *В.В.Козловский*

Доктор физико-математических наук, проректор по учебной работе СПбАУ РАН

им. Ж.И. Алферова *М.В.Мишин*

Карасев Платон Александрович, Кондратьева Анастасия Сергеевна
Методы формирования неорганических наночастиц. Учебное пособие. – СПб.,
2026. – 50 с.

В пособии дан систематический обзор современного состояния методов и технологий получения неорганических наночастиц. Рассмотрены базовые физические и химические принципы различных физических, химических и биологических методов, реализуемых в рамках путей формирования наночастиц «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Выполнен обзор механизмов роста покрытий, показана роль различных параметров, позволяющих управлять процессом роста и «переключаться» между режимами формирования пленок и наночастиц.

Пособие соответствует ФГОС магистерской подготовки по направлениям 03.04.02 «Физика», 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника», 16.04.01. «Техническая физика», 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника». Пособие предназначено для студентов ВУЗов, обучающихся по данным направлениям подготовки магистров. Пособие может быть использовано будущими магистрами и преподавателями СПбПУ Петра Великого, СПбАУ РАН им. Ж.И. Алферова, НИЯУ МИФИ, МГТУ им. М.В.Баумана, ННГУ им. Лобачевского и других ВУЗов при подготовке к лекциям и практическим занятиям.

Табл. 5. Ил. 14. Библиогр.: 15 назв.

© П.А.Карасев, А.С.Кондратьева, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Физические методы	6
1.1. Измельчение в шаровых мельницах	6
1.2. Импульсная лазерная абляция	7
1.3. Электрический взрыв тонкой проволоки	9
1.4. Электрораспыление (электроспрей)	11
1.5. Физическое осаждение из паровой (газовой) фазы	13
1.5.1. Термическое испарение	13
1.5.2. Физическое распыление	15
1.5.2.1. Магнетронное распыление	17
1.5.2.2. Распыление пучком ионов	20
2. Химические методы	23
2.1. Жидкофазные методы	23
2.2. Газофазные методы	25
2.3. Твердофазные методы	28
2.4. Гибридные методы	30
3. Формирование наночастиц при осаждении на поверхность жидкости	34
3.1. Основы метода осаждения на жидкость	34
3.2. Свойства получаемых частиц	36
4. Влияние степени равновесности процесса на морфологию осадков: частицы vs. пленки	38
4.1. Механизм влияния равновесности	38
4.2. Механизмы формирования пленок	40
4.3. Механизмы роста наночастиц и кластеров	41
4.4. Связь механизмов со степенью равновесности процесса	42
5. Биологические методы	45
Заключение	48
Библиографический список	49

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии — это методы получения, модификации и применения частиц или слоев вещества с размерами в диапазоне приблизительно 1-100 нм, а также и структур, состоящих из таких наноразмерных частиц/слоев. Ричард Фейнман впервые употребил слово «нанотехнология» в своей лекции 1959 года «Plenty of Room at the Bottom»¹ на ежегодном собрании Американского физического общества. С тех пор было создано довольно много различных типов наноматериалов. Сейчас уже понятно, что уменьшение размера частиц вещества ведет к изменению соотношения объема и поверхности, что вызывает проявление физико-химических свойств, значительно отличающихся от свойств макроскопических объектов того же состава. Иными словами, наночастицы обладают большой площадью поверхности на единицу объема (массы) и поэтому более активны химически и биологически, по сравнению с соответствующими более крупными частицами. Реализация технологий получения наночастиц и их практического применения подразумевает понимание и освоение свойств материи в нанометровом масштабе. Наука о нанотехнологиях изучает механизмы самосборки и манипулирования отдельными молекулами и атомами, или их группами, для контролируемого создания наноразмерных материалов, обладающих уникальными свойствами.

Свойства наночастиц определяют их проявления на макроуровне и возможные области применения разных типов частиц. К настоящему времени предложено множество областей практического применения наночастиц, в частности в химической и пищевой промышленности, в целом спектре биомедицинских приложений (терапия, доставка лекарств, антимикробная активность), новые способы визуализации различных явлений и так далее. Методы синтеза, форма и размер наночастиц могут существенно влиять на эффективность и активность частиц. Состав также является важнейшей переменной, определяющей доступные способы их образования и возможности применения. В зависимости от материала, наночастицы классифицируются на три основных типа — неорганические, углерод-содержащие и органические. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. *Неорганические наночастицы* состоят из атомов (как правило, кроме атомов углерода), связанных ковалентными или металлическими

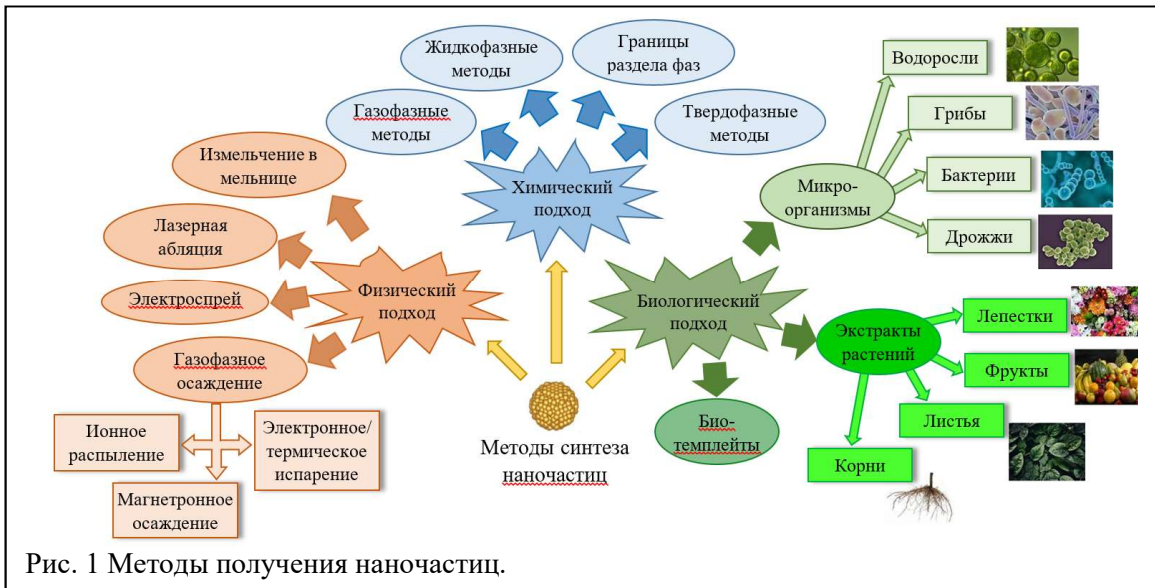
¹ Часто встречается более длинное название этой лекции Р. Фейнмана: «There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics». Однако, официальная расшифровка имеет короткое название (https://web.pa.msu.edu/people/yang/RFeynman_plentySpace.pdf).

связями. Их можно синтезировать из полупроводников, керамики или металлов, в том числе магнитных. Изменяя окружение, в котором идет синтез, можно управлять составом (например, получать оксидные частицы), размером и формой частиц. Поверхностные лиганды дополнительно могут изменять функции наночастиц и область их применения. Подобные возможности варьирования характеристик, а также удобство их получения, являются основными факторами, обуславливающим широкое распространение неорганических наночастиц.

Углерод занимает важное место в нанотехнологиях благодаря своей способности образовывать длинные и прочные цепочки атомов. Эта уникальная способность углерода используется для создания *углеродсодержащих наночастиц*. Они обладают высокой химической стабильностью, большой тепло- и электропроводностью, могут обладать значительным оптическим поглощением и люминесценцией в оптическом диапазоне. При формировании углеродных наночастиц можно использовать различные аллотропные формы углерода, включая графен и углеродные нанотрубки, фуллерены и углеродные наноточки. Аллотропные формы углерода отличаются по химическим и физическим свойствам, что важно для нанотехнологических приложений.

Органические наночастицы состоят из природных или синтетических органических молекул. Как правило, они имеют диаметр в обычном «нано» диапазоне от 10 до 100 нм, но зачастую их размер достигает 1000 нм сохраняя особенности наноуровня. Органические наночастицы нетоксичны и биоразлагаемы, поскольку состоят из белков, липидов, полимеров и углеводов. Кроме того, размер, форма и морфология поверхности, также имеют важное значение для определения терапевтической эффективности органических наночастиц. Эти свойства позволяют использовать органические наночастицы в различных областях биомедицины, включая адресную доставку лекарств, биовизуализацию, терапию рака и биосенсорику.

Технологии получения наночастиц разрабатываются совместными усилиями исследователей и инженеров, работающих в различных областях: фотонике, микроэлектронике, биотехнологиях и химии. Разработано много различных методов синтеза неорганических наночастиц, однако, получение высокооднородных, биосовместимых неорганических наночастиц, создание материалов с адекватными функциональными свойствами, по-прежнему остается сложной задачей. Методы получения неорганических объектов удобно развивать, поскольку возможна хорошая повторяемость экспериментов. При должной аккуратности удается довольно хорошо контролировать параметры получаемых наночастиц.



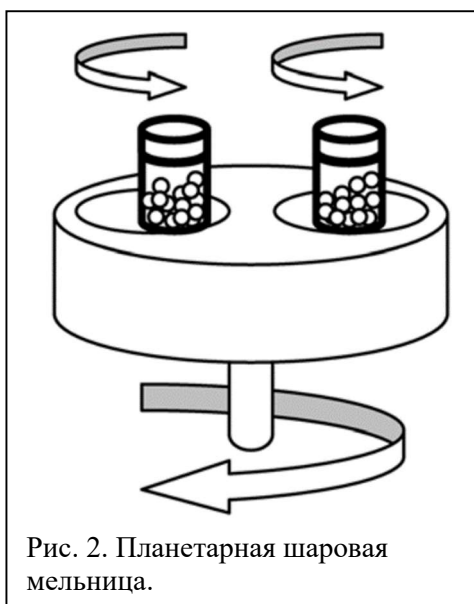
В этом пособии рассматриваются методы синтеза неорганических наночастиц. Существует два основных пути осуществления синтеза наночастиц «снизу вверх» (сборка из атомов/ионов) и «сверху вниз» (дробление макроматериала). Путь «снизу-вверх» включает, например, осаждение из паровой фазы, золь-гель метод, коллоидный синтез и т.д. В рамках пути «сверху вниз» для получения наночастиц напротив, производится дробление объемных материалов, уменьшая размеры частиц, например, при помощи механического измельчения или лазерной абляции. Пути «сверху вниз» и «снизу-вверх» реализуются в рамках различных подходов и методов, наиболее популярные из которых изображены на Рис. 1. Условно эти подходы можно разделить на физические, химические и биологические по конкретным методам осуществления процесса. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Для успешного использования наночастиц необходимо при синтезе учитывать их будущие характеристики, такие как растворимость в воде, дисперсия размеров, морфология частиц и функциональные свойства поверхности. Каждое из указанных свойств можно направленно адаптировать под специфические требования. Помимо одиночных наночастиц в некоторых случаях удобно использовать их агломераты, иногда также именуемые олигомерами. Методы получения неорганических наночастиц и наноструктур будут рассмотрены в следующих параграфах.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Физические методы основаны на процессах физического разрушения макроскопического исходного материала под действием внешнего источника энергии и формирование наноразмерных частиц. Их главное преимущество — чистота поверхности получаемых наночастиц.

1.1. Измельчение в шаровых мельницах

Наиболее простой способ получения частиц небольшого размера, известный с глубокой древности, — измельчение. Для достижения субмикронного помола применяются так называемые шаровые мельницы (Ball Milling). Метод шарового измельчения использует мельницу, состоящую из множества твердых шариков (сталь, карбид вольфрама, агат и т.д., типичный диаметр — несколько миллиметров) помещенных внутрь контейнера (барабана) из нержавеющей стали. Сырье закладывается в этот барабан вместе с шариками, приводится во вращение относительно одной или нескольких взаимно перпендикулярных осей (планетарное вращение). Шары, случайным образом сталкиваясь с частицами, дробят их постепенно уменьшая размеры частиц. К основным факторам, влияющим на качество конечного продукта, относятся скорость вращения барабана, температура, размер шаров и распределение их по размерам, весовое соотношение шаров и порошка, степень заполнения барабана и время проведения процесса. Метод



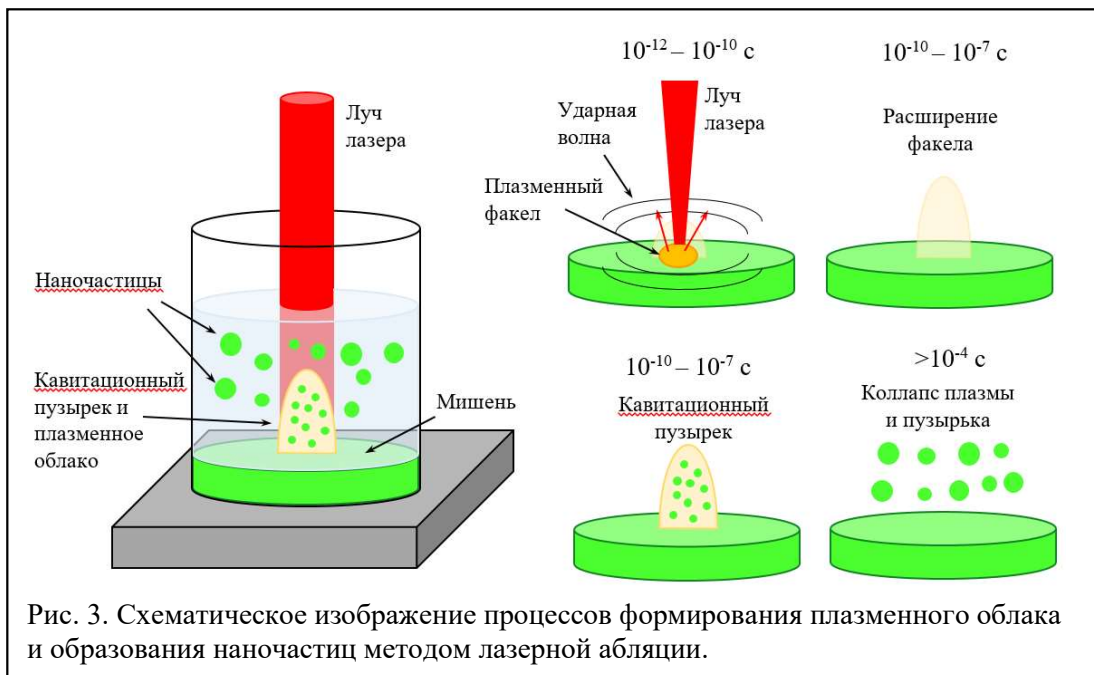
измельчения выгоден для использования если конечной целью является стоимость и масштабирование процесса для крупномасштабного производства не очень одинаковых не очень мелких (≥ 1 мкм) частиц. К недостаткам метода следует отнести следующее. Во-первых — в результирующей фракции образуется намол из шариков и материала барабана. Во-вторых, этот процесс не очень эффективен для получения ультрадисперсных (наноразмерных) частиц, поскольку столь тонкое измельчение занимает довольно много времени. В-третьих — при измельчении не удастся получить узкое распределение частиц по размерам и контролировать их форму. Кроме того, при

проведении измельчения помолом надо учитывать проявление склонности некоторых видов частиц к агломерации, что резко снижает эффективность метода. Для преодоления этой проблемы в некоторых моделях современных шаровых мельниц добавлена возможность проведения «коллоидного помола» в жидкости, например, в воде, этаноле или гексане.

1.2. Импульсная лазерная абляция

Технология импульсной лазерной абляции (Pulsed Laser Ablation, PLA) основана на испарении вещества под действием мощных импульсов энергии и его конденсации в насыщенном паре вокруг области испарения. Термин «абляция» относится к удалению атомов с поверхности и включает в себя не только однофотонный процесс (разрыв химических связей), но и многофотонное возбуждение (термическое испарение). Метод основан на использовании мощного импульсного лазерного пучка, который фокусируется на мишень и испаряет ее.

Когда достаточно мощный лазерный луч фокусируется на поверхности твердого материала мишени в окружающей среде (газе или жидкости), температура облучаемого пятна быстро повышается, начинается испарение материала мишени. Столкновения между испаряющимися частицами (атомами и кластерами) и окружающими молекулами приводят к возбуждению их электронной подсистемы, сопровождающемуся излучением света и генерацией электронов и ионов, образуется



плазменный факел. Схематически все эти процессы изображены на Рис. 3. Параметры факела (размер, температура, спектр его излучения) зависят от материала мишени, окружающей среды (жидкость, газ, или вакуум), давления окружающей среды и условий лазерного воздействия. Одновременно образуются две ударные волны: одна распространяется в жидкость, а другая — в мишень, дополнительно разрушая ее. Испаренный материал очень быстро, обычно менее чем через 50 мкс после лазерного импульса, остывает от высоких температур (> 5000 К) до комнатной. В результате нуклеации в пересыщенном паре на краю лазерного факела образуются нанометровые частицы. Поверхностное натяжение превращает форму частиц практически в сферическую. Значительную роль в процессе нуклеации в ходе лазерной абляции играет взаимодействие электронов и ионов. В результате наночастицы, образовавшиеся в ходе лазерной абляции, могут быть электрически заряжены, что предотвращает их агломерацию.

В качестве источника света используются ультрафиолетовые эксимерные лазеры (193 нм ArF, 248 нм KrF), или Nd:YAG лазер (иттрий-алюминиевый гранат) в котором нет опасных газов. Длина волны Nd:YAG-лазера (1064 нм для основной гармоники) не очень удобна для испарения, поскольку поглощается на довольно больших глубинах. Однако, ее легко можно изменять, используя нелинейные оптические кристаллы. Генерации второй гармоники дает длину волны 532 нм, и третья гармоника - 355 нм. Также возможно смещение частот и применение нескольких источников излучения. Длительность импульса лазера определяет ход испарения и степень ионизации, которые влияют на формирование частиц. Как правило, используются импульсы микро и наносекундной длительности. Пикосекундные и фемтосекундные лазеры также применялись для повышения эффективности разрыва химических связей, однако такие установки не очень часто встречаются на практике. В целом, лазерная абляция в низкотемпературном фоновом газе позволяет создание большого факела и хорошо подходит для генерации мелких частиц. Лазерная абляция в жидкости используется для ограничения плазменного факела в небольшой области с целью непосредственного диспергирования наночастиц в жидкой фазе. Отметим, что контейнер, содержащий мишень и жидкость, необходимо размещать на подвижной или вращающейся платформе и перемещать в процессе облучения, чтобы лазерный луч всегда обрабатывал новую область поверхности мишени.

Метод лазерной абляции был впервые применен для синтеза наночастиц благородных металлов из чистых металлических мишеней, погруженных в различные органические растворители. Позже были синтезированы другие

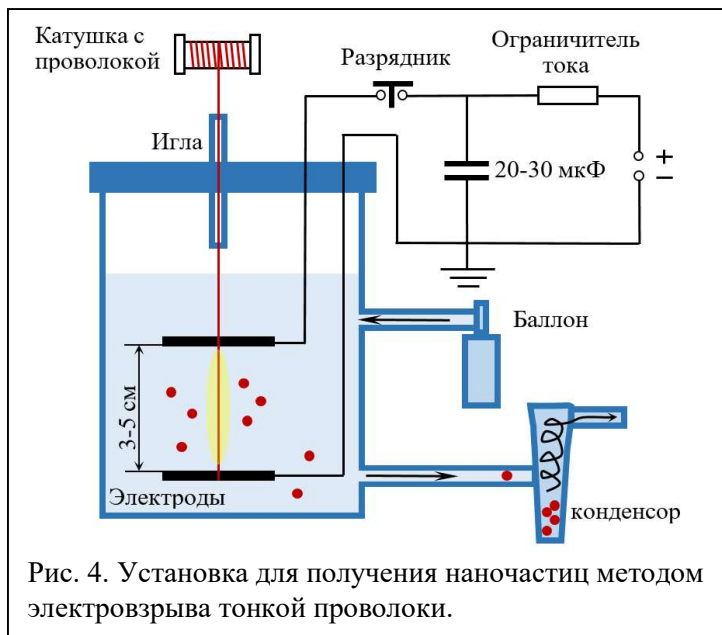
металлические и полупроводниковые наноматериалы, включая оксиды, халькогениды и углеродные наноструктуры. Частицы, полученные методом лазерной абляции в газе, могут иметь очень чистую поверхность. Тогда оказывается существенной склонность к агломерации, что значительно ухудшает свойства полученных образцов. Для предотвращения коагуляции абляцию проводят в газе при низком давлении. Кроме того, синтезируемые данным методом наноматериалы легко функционализировать *in situ*, поскольку лазерное излучение фрагментирует не только вещество мишени, но и молекулы жидкости (или специализированных добавок), создавая реакционноспособные фрагменты, которые могут связываться с растущими наночастицами, изменяя их состав по сравнению с абляционной мишенью. Эта методика также называется реактивной абляцией. Полупроводниковые квантовые точки обычно изготавливают с использованием высокой мощности лазера и длительных (десятки наносекунд) импульсов абляции. Процесс лазерной абляции композитных материалов, например, II–VI и III–V полупроводниковых квантовых точек, дополнительно сталкивается с проблемой контроля стехиометрии и кристалличности при конденсации испаренных лазером элементов.

1.3. Электрический взрыв тонкой проволоки

Помимо абляции лазерным пучком, испарение можно производить пропуская мощные импульсные разряды по тонкой металлической проволоке (Electric Explosion of Wire, EEW). Для этого используется схема в которой конденсатор емкостью несколько десятков микроФарад заряжается до напряжения в несколько десятков кВ, а потом разряжается через проволоку коротким импульсом с крутым фронтом нарастания (см. Рис. 4). В результате формируется импульс тока с плотностью 10^6 – 10^9 А/см². Опыты показали, что при скорости выделения энергии от 0.1 до 10^2 кДж/(г·нс) и плотности тока $j \geq 10^7$ А/см² происходит быстрое разрушение проволоки. При более низких значениях скорости выделения энергии и плотности тока возникает режим медленного разрушения, при котором основная масса материала проволоки оказывается диспергирована в виде капель жидкого металла размером от единиц до нескольких сотен микрометров. При скорости выделения энергии, превышающей 10^2 кДж/(г·нс), возникает сверхбыстрый режим электрического взрыва, при котором из-за скин-эффекта подводимая энергия высвобождается в тонком поверхностном слое провода, в то время как основная масса металла остается «холодной». В интересующем нас диапазоне темпа энерговыделения скин эффект не очень существенен, а скорость разогрева

достаточно велика (порядка 10^{10} К/с), поэтому металл не просто плавится, но успевает перейти в состояние перегретой жидкости. Когда плотность введенной тепловой энергии достигает энергии сублимации, происходит взрыв. Металл расширяется, превращаясь в смесь металлического пара и плазмы, которая распространяется в окружающую среду (или в вакуум). При этом она охлаждается как термодинамически, так и окружающим газом/жидкостью. В пересыщенном паре образуется большое количество зародышей, которые коалесцируют, растут присоединяя окружающие атомы металла, и твердеют. Скорость остывания также довольно велика (порядка $10^7 - 10^9$ К/с), что может способствовать стабилизации образующихся наночастиц в метастабильных фазах. Если в камере присутствует активный газ (кислород, азот и т.д.), то возможно реактивное формирование наночастиц (оксидных, или нитридных). В некоторых специальных условиях на поверхности металлического зародыша может образовываться тонкая оксидная оболочка, то есть появляются частицы вида «ядро-оболочка». Чем выше выделенная в импульсе энергия тем мельче получаются частицы. Повышение давления в камере обычно ведет к увеличению размера частиц. В жидкостях частицы получаются мельче, чем в инертных газах, из-за более быстрого охлаждения.

С помощью ЕЕВ получают наночастицы различных металлов (Медь (Cu), железо (Fe), никель (Ni), золото (Au), серебро (Ag), алюминий (Al), цинк (Zn)) и их оксиды. Также плотно скрутив проволоки нескольких материалов можно получать



наночастицы, состоящие из сплавов в частности, биметаллические частицы, и композиты (например, частицы вида ядро-оболочка, такие как Co/CoO, Fe/Fe₃O₄). Есть даже данные о получении металлических и оксидных частиц высокоэнтропийных сплавов. Получаемые частицы обычно имеют диаметр от нескольких единиц до сотен нанометров.

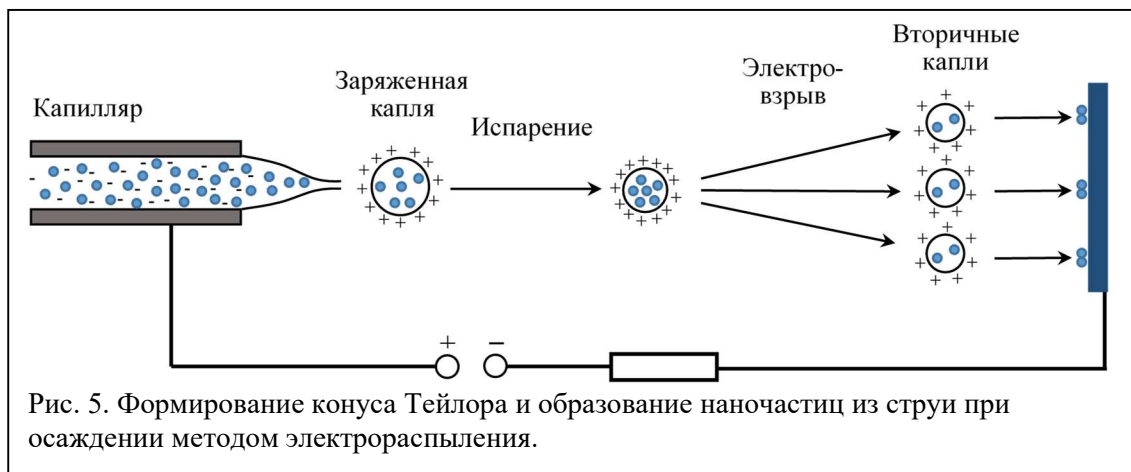
Отметим, что и этот и предыдущий методы используют нестационарные

процессы, в которых имеет место быстрое изменение температуры и давления по объему, в котором идет формирование частиц. Нуклеация и рост наночастиц управляется броуновским движением атомов, что оказывает влияние на воспроизводимость распределения размеров частиц, их формы и кристалличности. Бимодальное распределение по размерам также является характерной особенностью обоих процессов, независимо от испаряемого материала, и обусловлено различными механизмами, действующими в двух размерных диапазонах. Более мелкие частицы конденсируются из плазменной фазы, тогда как крупные частицы представляют собой остатки капель жидкой фазы. На относительные доли мелких и крупных частиц в распределении влияет количество и скорость подвода энергии.

Метод удобен за счет простоты технической реализации и позволяет организовать квазинепрерывную наработку наночастиц, если создана система подачи проволоки с бобины и продув/пролив рабочей камеры потоком газа. Сформированные частицы потоком выносятся по трубе в конденсор, в котором газ течет по спирали, а наночастицы центрифугированием выносятся к краям потока, и они оседают на дно конденсора (см. Рис. 4).

1.4. Электрораспыление (электроспрей)

Электрораспыление, или электроспрей (Electrohydrodynamic Spraying, Electrospraying) — это метод получения наночастиц путем приложения высокого напряжения между подложкой и капилляром, из которого выдавливается раствор (или суспензия) исходного материала. Для успешной реализации метода раствор (суспензия) должен быть электропроводящим. Под действием электрического поля жидкость от кончика капилляра вытягивается в так называемый конус Тейлора, как схематически показано на Рис. 5. Из вершины конуса выходит тонкая струя, которая распадается на мельчайшие заряженные капли под действием электрических сил и гидродинамической неустойчивости Плато-Рэля. Растворитель испаряется с поверхности летящих капель, их размер уменьшается, заряд на поверхности растет. Когда сила отталкивания электрических зарядов в капле превышает поверхностное натяжение (предел Рэля), капля «взрывается» на более мелкие частицы. Размер исходных капель может достигать 1 мм, если электропроводность жидкости составляет 10^3 С/м и уменьшается примерно до 10 нм, при значении электропроводности ~ 1 С/м. В итоге, когда весь растворитель испарится, оставшееся вещество кристаллизуется, образуя твердые частицы, которые собираются на подложке. Заряженные капли самодиспергируются в пространстве вследствие кулоновского отталкивания, что приводит к малой коагуляции капель.



Режим конусообразной струи, наиболее часто используемый для производства порошков, работает только в ограниченных диапазонах напряжения и расхода жидкости. Любое изменение физических свойств жидкости, например, из-за изменения температуры, может вывести систему из режима. Размер и монодисперсность капель и частиц также могут претерпевать существенные изменения. Проблема решается с помощью импульсного или переменного напряжения, наложенного на постоянное напряжение смещения (возбуждение переменным/постоянным током). Размер капель можно контролировать величиной постоянного и переменного напряжения, частотой переменного тока и скоростью потока жидкости. Скорость образования частиц можно контролировать скоростью потока и частотой возбуждения. При правильной настройке частоты переменного напряжения струя распадается на поток капель одинакового размера.

Метод электрораспыления имеет ряд преимуществ, например, перед механическими измельчителями. Размер капель может варьироваться от сотен микрометров до нескольких десятков нанометров, а распределение размеров может быть практически монодисперсным. Генерацию капель и их размер удастся в некоторой степени контролировать с помощью скорости потока жидкости и напряжения на капиллярном сопле. Тот факт, что капли электрически заряжены, облегчает управление их движением (включая отклонение и фокусировку) с помощью электрического поля. По сравнению с другими методами, такими как химическое осаждение из паровой фазы или физическое осаждение из паровой фазы (см. ниже), главное преимущество метода электрораспыления заключается в высокой скорости роста. Например, скорость осаждения методом электрораспыления составляет около 0.1 мм/мин, тогда как для PVD она находится в

диапазоне 0.006–0.06 мм/мин, а для CVD — от 0.02 до 0.05 мм/мин.

Этот метод особенно полезен для получения оксидов металлов или керамических порошков из жидкой фазы. В частности, можно осаждать SiO_2 из раствора $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в бутаноле, TiO_2 из раствора $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ в этиловом спирте, или бутаноле, ZnS из раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в бутаноле и т.д. Все эти частицы имеют размер 10–40 нм в зависимости от параметров процесса.

Если испарение идет не слишком быстро, то разрыва струи на капли может и не происходить. В таком случае до подложки доходит постепенно твердеющая нить, которая формирует нетканое покрытие. Это еще один пример применения способа осаждения методом электрораспыления.

1.5. Физическое осаждение из паровой (газовой) фазы

Физическое осаждение из газовой фазы (Physical Vapour Deposition, PVD) — это вакуумная технология получения наночастиц, при которой материал переводится в пар физическим способом, транспортируется и конденсируется на подложке. Собственно образование частиц может происходить в процессе транспортировки, при осаждении и после осаждения. В отличие от рассмотренных ниже методов химического осаждения из газовой фазы, здесь либо не происходит химических реакций, либо не они определяют ход формирования конечных частиц. В целом методы физического осаждения из газовой фазы отличаются методом подвода энергии к исходному материалу, атмосферой в реакционной зоне, схемой конденсации паров материала, системой сбора продуктов. Исходный материал может быть в виде слитка, порошка, проволоки, а также в виде компакта из порошка. Подвод энергии может происходить за счет нагрева путем пропускания электрического тока через проволоку, индукционного нагрева токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерного излучения, электронно-лучевого нагрева. Испарение и конденсация могут протекать в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа, в том числе в струе плазмы. Данные методы позволяют получать не только порошки наночастиц, но и покрытия. Рассмотрим их особенности подробнее.

1.5.1. Термическое испарение

При термическом вакуумном испарении (Thermal/Resistive Evaporation) материал, который необходимо нанести на подложку, помещается в спираль, специальный тигель, или лодочку, выполненную из тугоплавких металлов (вольфрама или тантала), которая нагревается пропусканием электрического тока. В качестве источника используют мощные понижающие трансформаторы

переменного тока. Типичное напряжение на спирали составляет несколько вольт, протекающий ток – от десятков до сотен ампер. Нагрев именно тепловыделяющего элемента достигается за счет того, что площадь его поперечного сечения делается наименьшей во всей электрической цепи, что делает его сопротивление максимальным. Материал плавится, испаряется в вакуум и осаждается на поверхности подложки. В вакуумной камере поддерживается типичное давление 10^{-5} – 10^{-6} мбар. Расстояние между исходным материалом и подложкой достаточно велико (единицы – десятки сантиметров), чтобы обеспечить равномерное распределение испаренного материала на подложку. Одним из недостатков является то, что при использовании методов резистивного или индукционного нагрева может произойти сплавление или реакция испаряемого материала с испарительной лодочкой или тиглем. Кроме того, довольно трудно контролировать начало распыления и скорость испарения, поскольку нагрев в вакууме сильно зависит от площади непосредственного теплового контакта между тиглем и испаряемым материалом, а она сильно меняется в зависимости от того, как материал лег в тигель. С другой стороны, таким методом удастся получать, например, довольно равномерно распределенные по поверхности наночастицы, а также металлические пленки и нанометровой и суб-нанометровой толщины, управляя ей за счет точного взвешивания массы испаряемого материала и добиваясь полного испарения. Энергия атомов, приходящих на подложку составляет до 1 эВ.

Помимо резистивного нагрева тигля, материал в нем можно греть используя электронный пучок (Electron-beam Evaporation, EBE). На Рис. 6 показана принципиальная схема системы испарения электронным пучком. Источником электронов выступает вольфрамовая спираль, которая нагревается протекающим электрическим током. К спирали прикладывается ускоряющий потенциал (2-10 кэВ) относительно кольцевого анода, через который пучок покидает источник. Магнитное поле разворачивает вылетевший из источника ускоренный электронный пучок, направляя его к испаряемому материалу. Изменяя ускоряющее напряжение

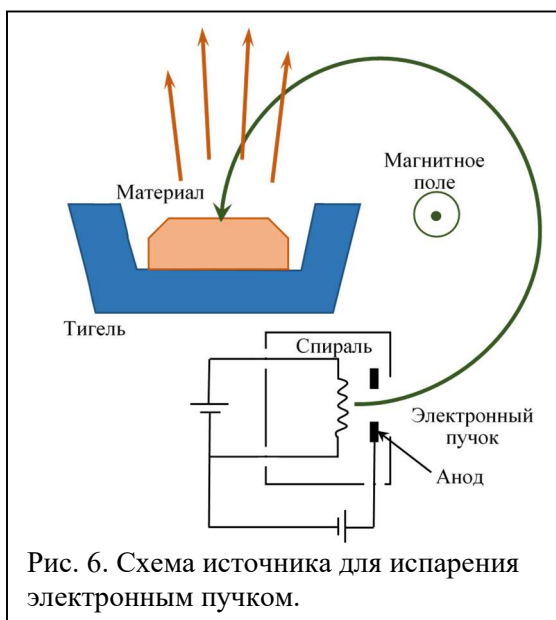


Рис. 6. Схема источника для испарения электронным пучком.

(энергию пучка) можно изменять радиус окружности и эффективность испарения. Дополнительно в источники электронов ставят катушки, которые помогают немного варьировать магнитное поле. Комбинация энергии электронов и конфигурации магнитного поля позволяет перемещать область нагрева по испаряемому материалу, чтобы избежать прожигания дыр и попадания пучка на тигель.

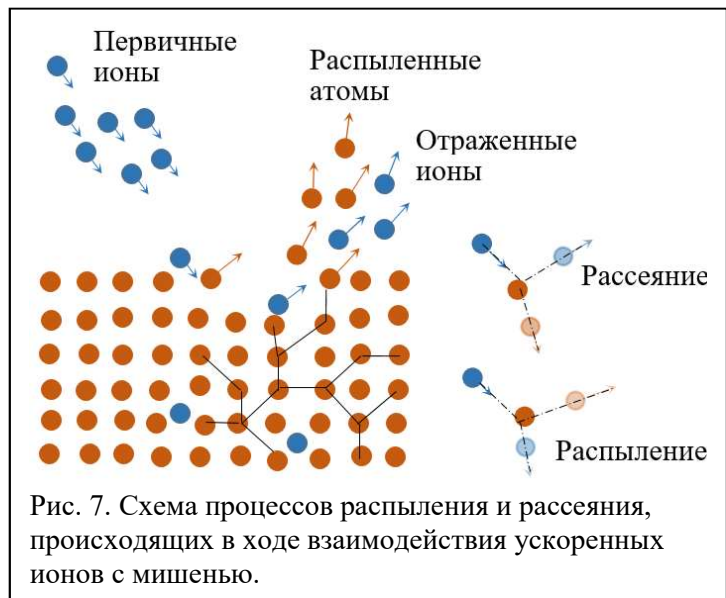
В качестве материалов для изготовления тиглей используются тугоплавкие металлы (Mo, Ta), керамика (оксид алюминия Al_2O_3 , нитрид бора BN), кварц, графит. Изготавливаются источники таким образом, чтобы их можно было охлаждать проточной водой. Иногда для предотвращения утечки расплавленного материала по поверхности вследствие смачивания у тиглей дополнительно охлаждаются края. Существенным преимуществом электронного пучка является возможность испарения тугоплавких металлов (Pt, Re, W, Ta) и оксидных мишеней, что трудно реализуемо при использовании методов резистивного или индукционного нагрева. Достигается это за счет небольшого диаметра пучка электронов который плавит локальную область заложенного в тигель вещества. Остальной объем работает в качестве теплоизолирующей прослойки, защищая тигель от расплавления. Это обеспечивает еще одно преимущество метода – испаряемые материалы не загрязняются материалами тигля.

Испаренный материал достигает подложки и оседает на ней. На твердых подложках, как правило, таким методом формируются равномерные слои испаряемого материала (пленки). Поскольку электронный пучок позволяет за доли секунды нагревать небольшую область в испаряемом веществе, а изменять мощность нагрева можно управляя током пучка, становится возможным точный контроль массы осаждаемого вещества и толщины покрытия. Испарение электронным пучком обеспечивает высокую скорость осаждения (выше, чем при методе распыления или методе химического осаждения из газовой фазы). С его помощью легко можно создать пленку толщиной более 1 мкм за разумное время. Для получения наночастиц, а не ровных тонких пленок, иногда вместо твердотельных подложек применяют природные, или синтетические жидкости с малым давлением насыщенных паров. Подробнее этот метод рассмотрен ниже.

1.5.2. Физическое распыление

Распыление — это общий термин, используемый для процессов, в которых атомы/молекулы образца выбиваются из мишени вследствие бомбардировки ее поверхности потоками частиц, обладающих достаточно высокой энергией. В результате взаимодействия ионов с твердым телом может происходить целый ряд

процессов². Явления, определяющие физическое распыление, схематически показаны на Рис. 7. Когда «энергичная» частица попадает в мишень, она сталкивается с атомами мишени, передавая им энергию и импульс. Эти атомы могут, в свою очередь, передавать полученные энергию и импульс другим атомам мишени. Так формируется каскад смещений, состоящий из



атомов, выбитых со своих мест в результате цепочки последовательных столкновений (показан черными линиями на Рис. 7). Часть атомов в каскаде получает импульс, направленный из глубины наружу и может вылететь с поверхности. Это явление и называется распыление.

Первичная частица в процессе формирования каскада смещений, особенно, если ее масса меньше массы атомов мишени, испытав ряд столкновений с атомами мишени может получить импульс, направленный обратно в вакуум и покинуть мишень. Так формируется поток обратно рассеянных частиц. Схематические изображения процессов в случае прямого рассеяния и прямого распыления также показаны на Рис. 7. Проникшие в мишень первичные частицы могут полностью отдать свою энергию и остановиться на некотором расстоянии под поверхностью. Про них говорят, что они «имплантированы» в мишень, а это явление называется ионная имплантация.

Бомбардировку можно производить используя в качестве источника ускоренных ионов плазму, создаваемую и удерживаемую внешними магнитными полями в непосредственной близости от распыляемой мишени (магнетронное распыление, Magnetron Sputtering/Deposition), либо пучки ускоренных ионов из

² Помимо выбивания атомов с поверхности мишени, ионная бомбардировка приводит к таким явлениям, как вылет (эмиссия) электронов, внедрение ионов в мишень (ионная имплантация), возникновение повреждений структуры мишени и т.д. Эти эффекты представляют большой интерес и заслуживают отдельного рассмотрения вне рамок данного пособия.

специализированного источника (ионное/катодное распыление, Ion Beam Sputtering Deposition). Выбитые из мишени имеют атомы широкое распределение энергии с максимумом в районе 10 эВ. Это выше, чем у атомов, вылетающих с поверхности в процессе испарения (их энергия находится в диапазоне тепловой энергии нагреваемого и испаряемого тела, то есть составляет до 1 эВ). Поскольку распыленные атомы обладают большей энергией по сравнению с вакуумным напылением, методы физического распыления обеспечивают лучшую адгезию пленок и наночастиц к подложке. В отличие от испарения, распыление часто предпочтительнее для применений, требующих высокого контроля над шероховатостью, размером зерен и стехиометрией, но оно не дает высоких скоростей осаждения.

1.5.2.1. Магнетронное распыление

Магнетроны используют тот факт, что магнитное поле, направленное параллельно поверхности мишени, ограничивает движение вторичных электронов областью вблизи нее. Магниты в магнетроне расположены таким образом, что один полюс находится на центральной оси мишени, а второй полюс образован кольцом магнитов, расположенных по внешнему краю мишени (см. Рис. 8). Спектр кинетических энергий электронов в разряде довольно широк, от нескольких электронвольт до нескольких сотен электронвольт. Низкоэнергетические электроны преобладают, и в основном способствуют поддержанию разряда, обеспечивая квазинейтральность основной части плазмы и перенос тока, что необходимо для общей стабильности плазмы. Высокоэнергетические электроны имеют решающее значение для ионизации в столкновениях с атомами фонового газа и распыленными частицами мишени. Динамика электронов в зоне удержания в основном определяется механизмами дрейфового движения в скрещенных электрическом и магнитном полях (см. Рис. 8). Ограничение области полета электронов за счет этого движения и увеличение длины пути за счет того, что они двигаются по винтовым траекториям вокруг силовых линий магнитного поля, практически параллельно поверхности мишени, существенно увеличивает вероятность столкновения электрона с атомами газа и их ионизации. Повышенная эффективность ионизации приводит к образованию плотной плазмы в области мишени. Это, в свою очередь, увеличивает ионную бомбардировку мишени, что увеличивает скорость распыления и, следовательно, дает более высокую скорость передачи распыленного вещества на подложку.

Зачастую внешнее кольцо магнитов делается более сильным (или слабым),

чем центральный полюс (несбалансированный магнетрон, unbalanced magnetron)³. В этом случае не все силовые линии поля замкнуты между центральным и внешним полюсами, некоторые оказываются направлены к подложке (см. штрих-пунктирные линии на Рис. 8). Поэтому часть вторичных электронов могут двигаться вокруг этих силовых линий. Плазма оказывается меньше ограничена областью вблизи мишени и может также распространяться к подложке. Таким образом удастся получать еще более высокие ионные токи и понизить рабочее давление, что уменьшает столкновения в плазме и облегчает перенос расплывших атомов мишени к подложке.

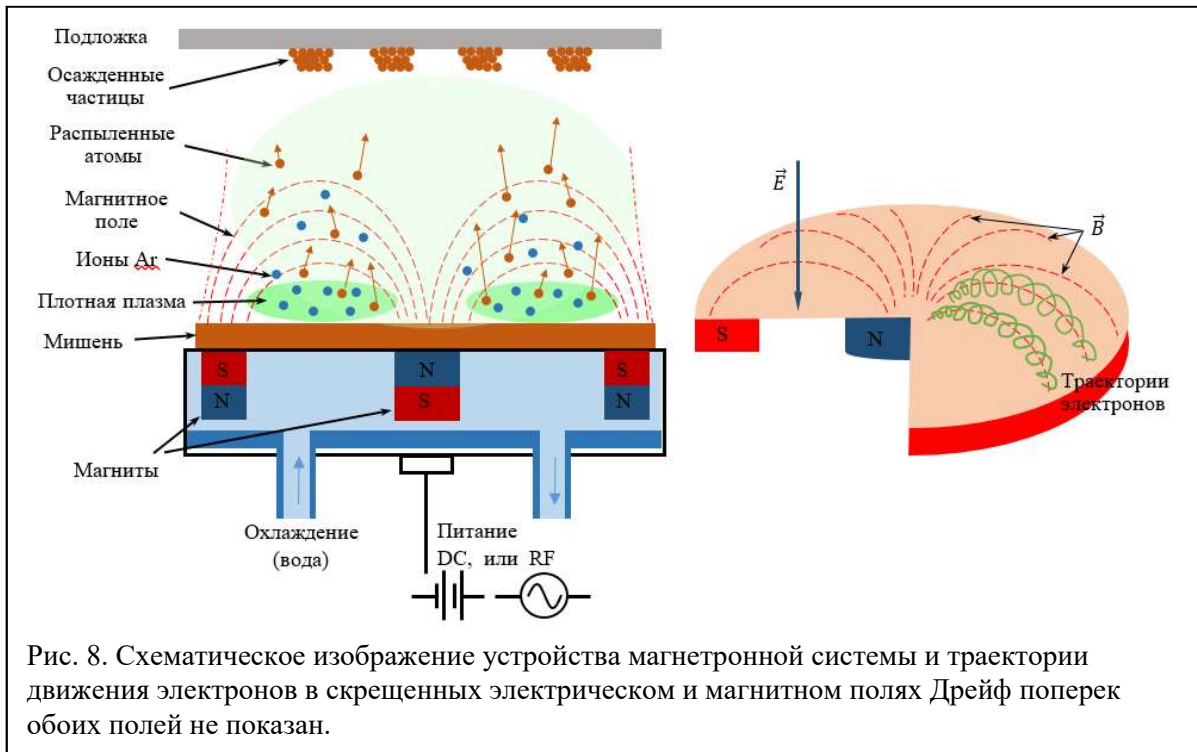


Рис. 8. Схематическое изображение устройства магнетронной системы и траектории движения электронов в скрещенных электрическом и магнитном полях Дрейф поперек обоих полей не показан.

В зависимости от способа подведения мощности, используемой для создания плазмы и ионизации рабочего газа, техника подразделяется на распыление постоянным током и распыление токами высокой частоты. В варианте постоянного тока к металлическому (проводящему) катоду-мишени прикладывается отрицательное смещение до нескольких киловольт, а анодом часто служат заземленные стенки камеры. При таком напряжении ионизованные атомы или молекулы газа (основу его, как правило, составляет аргон) ускоряются к катоду и

³ На самом деле, очень немногие магнетроны действительно полностью сбалансированы.

бомбардируют его поверхность. В результате ионной бомбардировки с поверхности мишени также испускаются вторичные электроны, которые ускоряются электрическим полем и играют роль в поддержании плазмы производя дополнительную ионизацию.

Метод постоянного тока неприменим для мишеней из диэлектрических материалов, поскольку бомбардировка таких мишеней приводит к зарядке поверхности, которая начинает отталкивать положительные ионы предотвращая дальнейшую бомбардировку, что останавливает распыление. Для работы с мишенями из непроводящих материалов используется ВЧ-распыление. В этом случае на катод магнетрона, на который закреплена распыляемая мишень, подается переменное напряжение. Типичная частота 13.56 МГц (или 27.12 МГц), но также иногда используется диапазон 20-200 кГц для предотвращения искрения на поверхности распыляемой мишени и ряд других специфических частот. Выбор частоты объясняется двумя причинами. Во-первых, 13.56 МГц достаточно чтобы обеспечить необходимое время ускорения ионов аргона и распыления мишени. На более высоких частотах ионы практически иммобилизуются. В результате более существенную роль начинает играть облучение электронами и процесс становится больше похоже электронно-лучевое испарение. Во-вторых – это стандартные радиочастоты, рекомендованные регламентом Международного Союза Электросвязи для работы промышленных, научных и медицинских приборов.

Как и в случае постоянного тока, под действием ВЧ электромагнитного поля наполняющий камеру газ ионизуется, и в камере создается плазма высокой плотности. В первой полуволне, когда потенциал на катоде положителен, электроны достигают мишени и нейтрализуют положительный заряд, собранный на ее поверхности. Во второй полуволне положительные ионы из плазмы бомбардируют мишень, распыляя ее. Поскольку электроны обладают большей подвижностью по сравнению с ионами, время бомбардировки электронами должно составлять меньшую часть цикла, тогда ионы будут иметь достаточно времени на распыление и средний ток через мишень станет равным нулю. Необходимое соотношение времен достигается дополнительным постоянным отрицательным смещением приложенным к катоду. Итак, в обоих вариантах магнетронного распыления мишень (или катод) бомбардируется ионами, генерируемыми в плазме тлеющего разряда, расположенной перед мишенью. Бомбардировка вызывает распыление мишени и распыленные атомы затем конденсируются на подложке.

Для успешного получения наночастиц и покрытий методом магнетронного распыления требуется создание высокого базового уровня вакуума. Перед напуском

рабочего газа для проведения процесса вакуумную камеру необходимо откачать до давления ниже 10^{-5} мбар или ниже, чтобы удалить водяной пар, кислород и углеводороды, которые могут привести к загрязнению осаждаемого материала. Плазменный разряд поддерживается при давлении 10^{-3} мбар, создаваемом напуском в камеру рабочего газа. Существенной также является необходимость охлаждать катод магнетронной системы, поскольку 90% или более мощности разряда расходуется на нагрев мишени и магнетрона. Отвод тепла, как правило, осуществляется потоком циркулирующей воды.

Как было сказано выше, распыленные атомы имеют кинетическую энергию порядка нескольких электронвольт. На пути к подложке где происходит конденсация, они сталкиваются с атомами рабочего газа и ионами плазмы и теряют часть своей энергии. Частота столкновений и доля кинетической энергии, рассеиваемой в газовой фазе, в основном определяются произведением давления в камере на пройденное расстояние. При попадании атомов на подложку высвобождается энтальпия конденсации. Помимо конденсации, энергия также поступает на поверхность от других частиц плазмы, таких как ионы, электроны, быстрые нейтральные частицы и фотоны от нагретой мишени. Таким образом температура подложки возрастает в процессе осаждения. Если не предпринимать мер по ограничению нагрева (увеличение массы подложки или массы держателя, который обеспечит теплоотвод, охлаждение держателя, ограничение мощности возбуждения плазмы и тока), то температура может возрасти на десятки и даже сотни Кельвин.

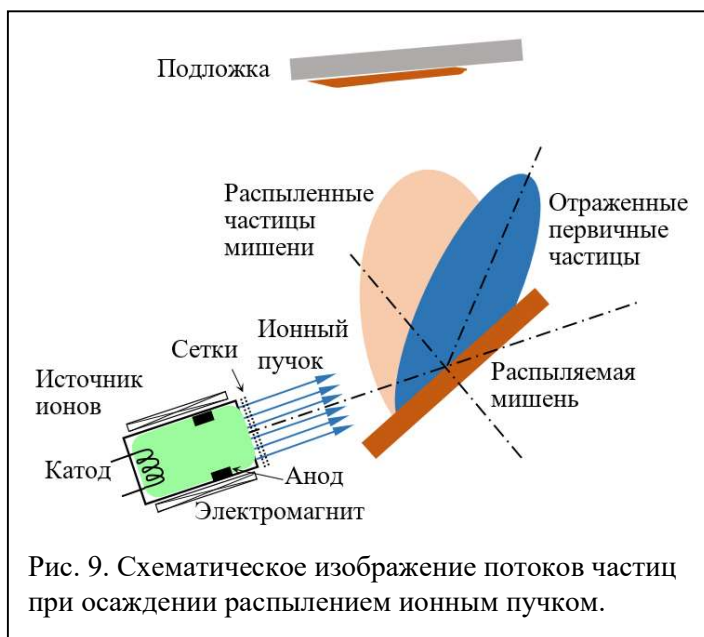
Процесс магнетронного распыления отличается исключительной универсальностью, поскольку позволяет наносить широкий спектр материалов, если они могут быть изготовлены в виде дисков – мишеней, или нанесены на такие диски. Эта адаптивность распространяется на различные металлы, сплавы и оксиды, которые могут наноситься по отдельности или одновременно. Этот процесс позволяет получать сложные многофункциональные покрытия и композитные наночастицы за один этап.

1.5.2.2. Распыление пучком ионов

Для распыления помимо ионов из непосредственно прилегающей к мишени плазмы можно использовать пучок ионов из специализированного источника, расположенного на удалении от нее. Такой метод носит название распыления ионно-лучевого, или катодного распыления (Ion beam sputter deposition, IBSD). Система ионно-лучевого распыления состоит из источника ионного пучка, распыляемой

мишени и подложки на специальном держателе. Генерация и ускорение первичного пучка из ионного источника, генерация образующих покрытие частиц на мишени и рост тонкой пленки на подложке пространственно разделены. Это является существенным отличием данного метода от магнетронного осаждения. Для распыления мишени используются ионы невысокой энергии (<2000 эВ) с широким пучком (см. Рис. 9). Плазма в ионном источнике формируется за счет ионизации напускаемого в источник газа потоками электронов,двигающихся от катода по винтовым траекториям. Сетки позволяют вытягивать ионы из источника и формировать широкий пучок, который ускоряется разностью потенциалов и направляется на мишень под углом около 60° от нормали к ее поверхности. Индикатрисы вылета отраженных частиц пучка и распыленных атомов мишени показаны на Рис. 9. Распыленные частицы в этом случае летят от мишени по прямой и оседают на подложке.

Пространственное разделение и низкое рабочее давление позволяют избежать взаимодействия плазмы в источнике ионов, мишени и подложки. С другой стороны, бомбардировка отраженными частицами иногда оказывается полезна для дополнительной модификации свойств получаемого на подложке покрытия и наночастиц. Таким образом, можно независимо изменять параметры каждого из этих этапов, например, параметры ионного пучка (тип и энергию ионов), геометрические параметры (угол падения пучка на мишень и угол эмиссии ионов), угол осаждения материала на подложку. Это дает возможность модифицировать распределение



энергии и состав частиц, образующих покрытие и тем самым управлять его свойствами. Для работы ионного источника необходимо низкое рабочее давление, обычно менее 10^{-4} мбар.

В данном случае нагрев подложки происходит в основном за счет приносимой распыленными частицами энергии, которую они практически не теряют по пути от мишени, и теплового излучения мишени,

нагреваемой ионной бомбардировкой.

Итак, распыление ионным пучком - это метод, позволяющий получать покрытия с лучшими свойствами по сравнению с покрытиями, выращенными другими методами. Например, с улучшенной адгезией, более высокой чистоты и лучше контролировать состав осаждаемого материала. Однако, по сравнению, например, с осаждением магнетронным распылением, или испарением, метод ионного пучка имеет некоторые технологические недостатки. Скорость роста значительно ниже, масштабирование процесса выполнить более сложно. Кроме того, источники ионных пучков, включая периферийные компоненты, сложнее, чем магнетроны или испарители. Поэтому промышленное использование метода в основном сосредоточено на нишевых приложениях, где относительно высокая стоимость оправдана превосходным качеством покрытий, которые можно получить.

2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Химические методы формирования неорганических наночастиц основаны на принципах «снизу-вверх» (bottom-up), предполагающих сборку структур из отдельных атомов, ионов или молекул. В их основе лежат контролируемые химические реакции в растворах или целевой фазе - восстановление, осаждение, гидролиз и конденсация.

2.1. Жидкофазные методы

Химические методы синтеза наночастиц позволяют получать металлические, оксидные и углеродные материалы с контролируруемыми размерами и свойствами в растворах или газовой фазе. Эти подходы, известные как «мягкая химия», включают восстановление, гидролиз и термические процессы, обеспечивая высокую чистоту и масштабируемость процесса.

Жидкофазные методы формирования наночастиц основаны на химических процессах в растворах, где осуществляется нуклеация и рост частиц на молекулярном уровне. Эти методы позволяют получать наночастицы с узким распределением размеров благодаря контролю условий реакции, таких как pH, температура и концентрация реагентов.

Процесс формирования осадков начинается с нуклеации - образования

зародышей новой фазы из пересыщенного раствора, за которой следует рост частиц путем присоединения мономеров (см. Рис. 10). Кинетика определяется теорией Ленгмюра-Блоджетт и уравнением Шульца-Хардинга, где скорость нуклеации

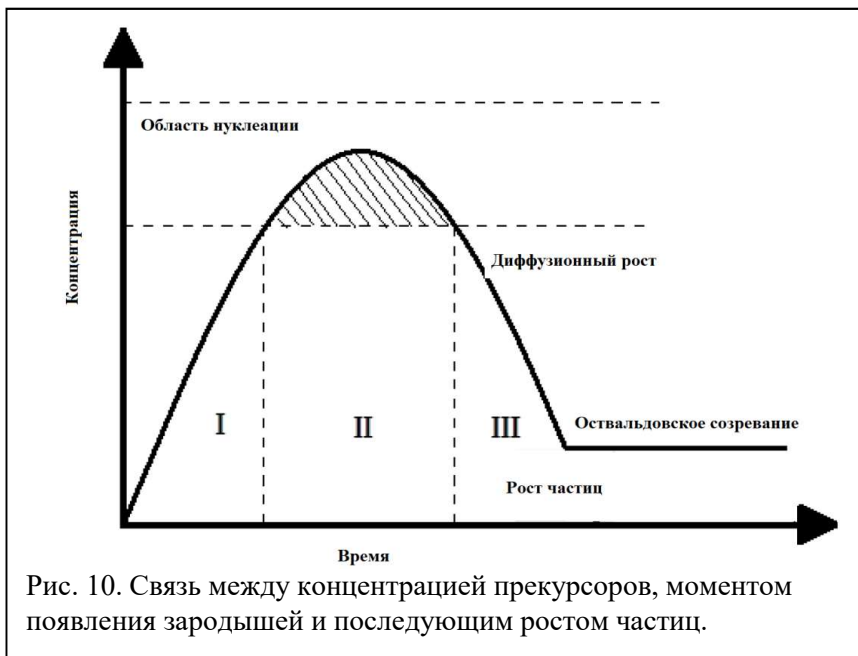


Рис. 10. Связь между концентрацией прекурсоров, моментом появления зародышей и последующим ростом частиц.

экспоненциально зависит от энергии активации, определяемой поверхностным натяжением и пересыщением маточного раствора. Физическая основа данной группы методов - минимизация свободной энергии системы, приводящая к агрегации ионов или молекул в стабильные кластеры размером 1–100 нм.

Размер и форма наночастиц зависят от диффузии реагентов (описываемой законом Фика), поверхностной энергии и особенностей Оствальдовского созревания, где крупные частицы поглощают мелкие. Стабилизаторы (поверхностно-активное вещество (ПАВ), полимеры) создают стерический или электростатический барьер, предотвращая коалесценцию по теории агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем (ДЛФО, теория Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека). Температура реакции контролирует рост скорости роста, а ультразвук усиливает кавитацию для повышения равномерности формирования частиц.

Оствальдовское созревание и коалесценция - два ключевых конкурирующих механизма эволюции наночастиц в жидкой фазе, но они различаются по механизму переноса вещества и условиям протекания процессов (Рис. 11, Таблица 1).

В случае Оствальдовского созревания мелкие наночастицы растворяются, при этом вещество диффундирует через раствор к крупным частицам из-за разности растворимости (закон Оствальда — Фрейндлиха: меньшие частицы имеют большую растворимость за счёт повышенной поверхностной энергии). Процесс описывается теорией Лифшица-Слёзова-Вагнера: средний радиус определяется температурой среды, что приводит к моно-дисперсности и минимизации общей поверхности. Это спонтанный

термодинамический процесс, доминирующий в стабильных коллоидах.

В случае коалесценции наночастицы сливаются при физическом столкновении (коалесценция - слияние объёмов), часто после агрегации или спекания. Это приводит к быстрому росту без промежуточного растворения. Кинетика характеризуется экспоненциальным или

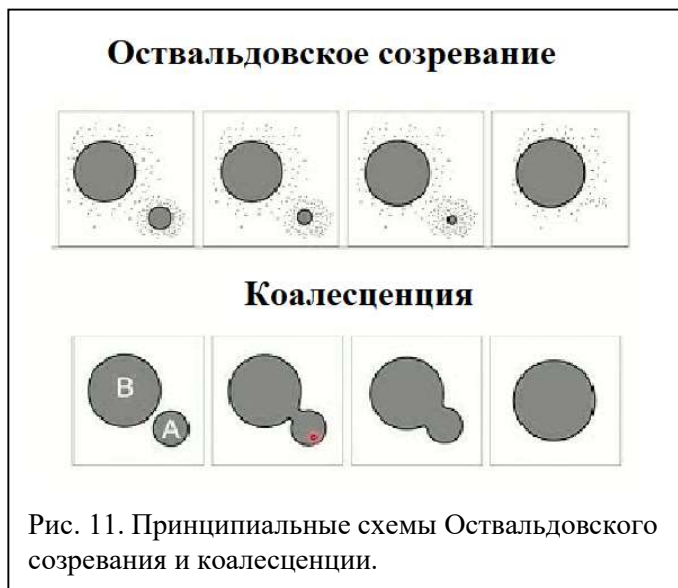


Рис. 11. Принципиальные схемы Оствальдовского созревания и коалесценции.

степенным ростом, зависит от столкновений и приводит к формированию поликристаллических или дефектных структур. Требуется близкого контакта частиц, часто подавляется стабилизаторами (ПАВ).

Таблица 1 Сравнение Оствальдовского созревания и коалесценции

Аспект	Созревание Оствальда	Коалесценция
Перенос вещества	Через раствор (диффузия)	Прямое слияние при контакте
Зависимость размера	Параболический закон	Степенной закон
Результат	Монодисперсные, сферические	Агломераты, дефекты

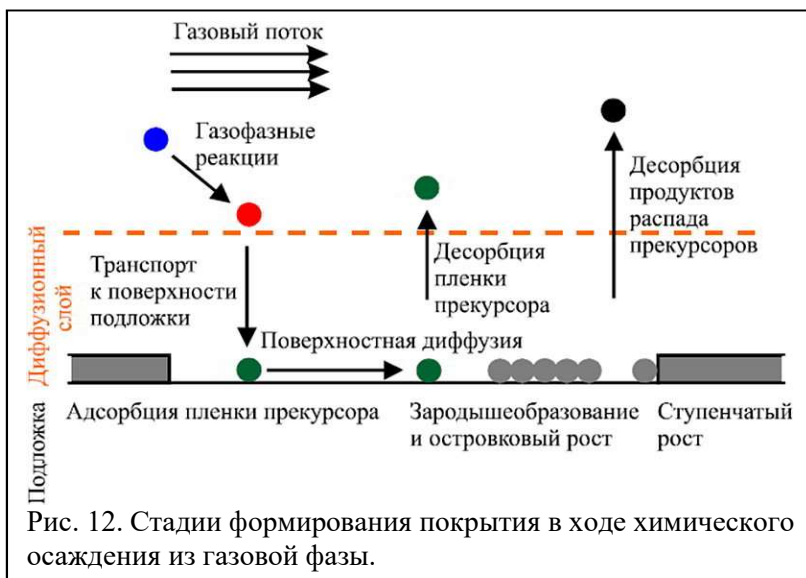
Основные химические жидкофазные методы получения металлических наночастиц - восстановление солей металлов (Au, Ag, Cu, Pd) восстановителями вроде борогидрида натрия, цитрата или гидразина в коллоидных растворах. Например, метод Брюста-Шифрина или Туркевича дает сферы размером 5–50 нм с использованием стабилизаторов для предотвращения агрегации. Эти методы обеспечивают высокий выход реакции и возможность варьировать форму частиц (сферы, пластины) путем подбора агентов. Кроме этого, использование «нанореакторов» в обратных мицеллах, где размер капель (5–20 нм) определяет размер частиц; подходит для металлов (Au, Ag).

Синтез оксидов (Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO) часто проводят со-преципитацией (совместным осаждением) солей металлов с последующим старением и кальцинацией, или золь-гель методом с гидролизом алкоксидов. Гидротермальный и полиольный синтезы позволяют контролировать размер (10–100 нм) в автоклавах или при кипячении полиолов. Методы дают пористые или монолитные структуры, подходящие для катализаторов и сенсоров.

Для углеродных наночастиц (C-dots, нанотрубки) изготавливаются гидротермальной карбонизацией глюкозы или других прекурсоров в воде при 150–250°C или пиролизом углеводородов с конденсацией формирующегося пара. Высокий выход продукта демонстрирует сольватермальный синтез. Эти процессы дают флуоресцентные частицы 1–10 нм с высокой квантовым выходом.

2.2. Газофазные методы

Газофазные химические методы синтеза наночастиц основаны на реакциях в паровой или газовой среде с последующей конденсацией, обеспечивая высокую чистоту и контроль размера (2–100 нм). Ключевые процессы включают осаждение из газовой фазы (CVD, chemical vapor deposition, ALD, atomic layer deposition), газотранспортные и плазменные реакции, часто в инертной или активной атмосфере



в широком интервале давлений.

В ходе процесса роста контролируемая химическая реакция прекурсоров в газовой фазе продолжается нуклеацией и ростом кластеров на подложке или в объёме. Физическая суть процесса - самосборка атомов путем адсорбции и диффузии, где пересыщение пара определяет скорость

нуклеации. Процессы масштабируемы для нанопорошков с выходом до граммов/час.

Химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) (Рис. 12) включает термическое или плазменное разложение прекурсоров (MF_6 , MOCl_4) при $500\text{--}1200^\circ\text{C}$, с диффузией адсорбированных частиц и укрупнением островков за счет пришедших частиц. Кинетика роста линейна или квадратична, зависит от потока газа и градиента температуры, возможно наличие индукционного периода; для наночастиц используется низкое давление для подавления диффузии и усиления нуклеации, что позволяет формировать частицы с более узким распределением по размерам (5–50 нм).

Атомно-слоевое осаждение (ALD, Atomic Layer Deposition, ALD) (Рис. 13) - циклический процесс самоограничивающейся адсорбции: импульс подачи прекурсора А → продувка → импульс подачи прекурсора В (H_2O , O_3) → продувка, с ростом $0.1\text{--}1 \text{ \AA}/\text{цикл}$ за счёт хемосорбции и лигандного обмена. Физическая основа - адсорбционное равновесие Ленгмюра на поверхности, обеспечивающее конформность на сложных рельефах; для наночастиц ALD формирует ядра на шаблонах или плавающих кластерах, минимизируя коалесценцию. Контроль размера достигается температурой (ALD: $150\text{--}400^\circ\text{C}$, CVD: $>500^\circ\text{C}$), давлением и временем импульсов; ALD предпочтительнее для монодисперсных ядер, CVD - для композитов, но оба подавляют агломерацию инертными газами.

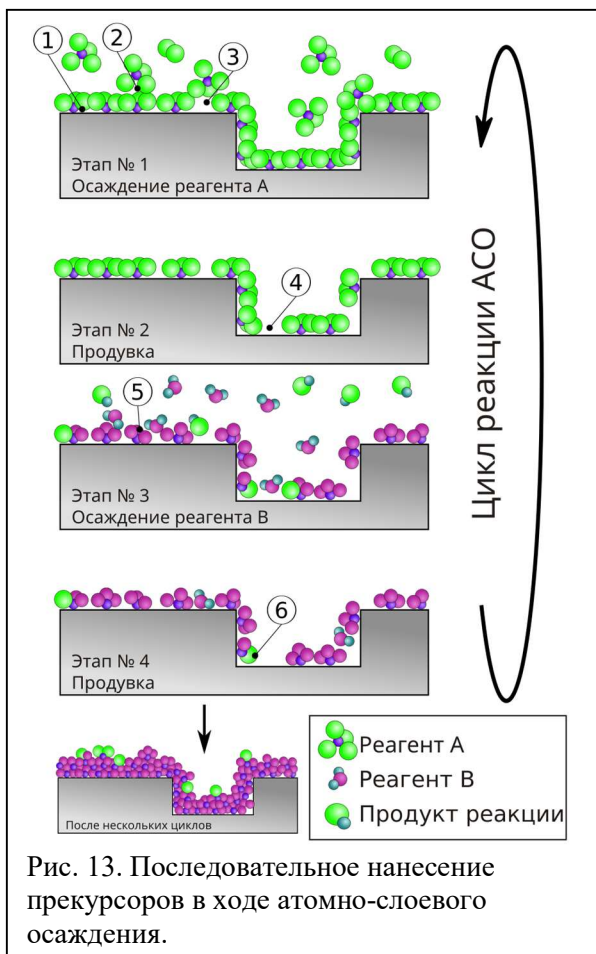


Рис. 13. Последовательное нанесение прекурсоров в ходе атомно-слоевого осаждения.

частиц на порядки. Контроль параметров разряда (мощность, давление) позволяет контролировать дисперсность для нанoeлектроники и катализа, но требует баланса для избежания формирования дефектов.

Плазмохимические методы используют для получения наночастиц нитридов, карбидов, боридов металлов. В низкотемпературной (4000-8000 К) азотной, аммиачной, углеводородной или аргонной плазме галогениды и другие соединения металлов переходят в газообразное состояние и образуют ионы, электроны и радикалы, находящиеся в возбужденном состоянии. Реакции между ними протекают очень быстро. При охлаждении плазмы происходит «закалка» и выделение продуктов взаимодействия. Интенсивное охлаждение увеличивает скорость образования зародышей твердой фазы и тормозит рост частиц. Выбор режима этой стадии процесса позволяет получать порошки с заданным составом и размером частиц.

Плазма в PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) радикально ускоряет кинетику роста наночастиц за счёт генерации активных радикалов, ионов и электронов, снижая энергию активации реакций и повышая скорость нуклеации и адсорбции. Это позволяет синтезировать наночастицы (например, углеродные, Si) при низких температурах (100–400°C) по сравнению с термическим CVD.

Плазма (РФ, микроволновая, DC) эффективно диссоциирует прекурсоры (CH_4 , SiH_4), создавая радикалы (CH_3^- , SiH_3^-) и ионы с энергиями 1–100 эВ, что усиливает диффузию и поверхностную подвижность по сравнению с газофазной кинетикой. Ионная бомбардировка (поток $\sim 10^{15}$ – 10^{17} $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) стимулирует нуклеацию, снижая активационные барьеры всех процессов и увеличивая скорость роста

В кислородсодержащей плазме синтезированы порошки оксидов алюминия со средним размером частиц 10-30 нм. Плазмохимический метод получения наночастиц разных веществ, в том числе несинтезируемых в обычных условиях, представляется одним из наиболее перспективных. Но при этом сохраняется проблема получения монодисперсных продуктов.

Синтез металлов (Au, Ag, Cu) проводят испарением металла в инертном газе с конденсацией кластеров или CVD с прекурсорами вроде галогенидов и восстановителями (H_2). Метод Plasma-Jet и родственные дают сферические частицы 5–50 нм, управление размерами которых в широких пределах осуществляется через давление, температуру и плазмообразующий газ. Топохимические реакции в газе позволяют покрывать частицы оболочками.

Оксиды (SnO_2 , ZnO, Al_2O_3) получают прямым окислением паров прекурсоров металлов в кислороде или CVD алкоксидов/хлоридов с гидролизом в газе. Газодисперсное горение или лазерная вапоризация формируют наночастицы и нанопроволоки путем коагуляции кластеров при охлаждении.

Углеродные нанотрубки (CNT) и углеродные наноточки синтезируют CVD пиролизом углеводородов (метан, ксилол) на плавающих катализаторах (Fe, Ni) в газовой фазе при 700–1000°C. Катализатор формируется *in situ* из прекурсоров, рост происходит путем осаждения углерода на наночастицы. Метод обеспечивает двухстадийный процесс формирования нанотрубок.

2.3. Твердофазные методы

Твердофазные химические методы синтеза наночастиц основаны на реакциях в твердом теле, таких как термическое разложение, механохимия и диффузионные процессы, без использования жидкостей или газов-прекурсоров. Эти подходы обеспечивают высокую плотность частиц и минимальные примеси, но требуют высоких температур и дополнительной механической обработки для контроля размера (10–100 нм).

Твердофазные методы формирования наночастиц основаны на процессах массопереноса в твердом теле - диффузии, сегрегации и фазовых превращениях под действием температуры, механических или полевых воздействий. Эти методы позволяют получать наночастицы непосредственно в матрице или на поверхности без растворителей, с контролем размера за счет термодинамики и кинетики миграции атомов.

Физическая основа методов - градиент химического потенциала, вызывающий диффузию атомов из матрицы к дефектам или границам зерен по

механизму вакансий, с преодолением активационного барьера. Нуклеация происходит при пересыщении (спинодальный распад или нуклеация из метастабильной фазы), а рост - осадкообразованием или коалесценцией, с минимизацией поверхностной энергии по Гиббсу-Томсону.

Размер и распределение частиц по размерам зависят от температуры (выше $0.5 T_{пл}$ ключевым фактором является быстрая диффузия), скорости охлаждения и примесей, блокирующих границы зерен (пиннинг). По сравнению с газо- и жидкофазными, твердофазные процессы естественным образом позволяют формировать нанокмозиты, но с риском агломерации; стабилизация - легированием или нанощаблонами. Методы масштабируемы для керамики и катализаторов. Подход дает высокую чистоту осадков, пригодную для применения формируемых материалов для электроники.

Синтез металлов (Fe, Ni, Cu) проводят термическим разложением твердых солей при нагреве до $200-400^{\circ}\text{C}$ с последующей агломерацией. Механохимический метод позволяет формировать металлические наночастицы и наноструктуры путем интенсивного измельчения порошков искомого состава рабочими телами, часто в планетарных мельницах. В ходе процесса энергия, выделяемая при ударном соприкосновении частиц оказывают активационное воздействие на систему, инициируя химические взаимодействия без дополнительного подвода энергии. Процессы подходят для формирования композитов с матрицей и сплавов.

Оксиды (ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3) получают кальцинацией прекурсоров (гидроксидов, солей) при $400-800^{\circ}\text{C}$ или механохимией (реакция оксида металла с кислородом в мельнице). Твердофазный синтез с добавлением стабилизаторов позволяет формировать кристаллы размером $20-50$ нм.

Углеродные материалы, такие как графен и углеродные нанотрубки (Carbon Nano Tubes, CNT) синтезируют пиролизом твердых углеродистых прекурсоров (полимеры, смолы) при $600-1000^{\circ}\text{C}$ в вакууме или механохимией графита с катализаторами (Fe). Твердофазный CVD-подобный процесс использует расплавленные соли для роста.

В зависимости от назначения, можно подобрать подходящий метод синтеза (Таблица 2). Ключевыми особенностями жидкофазных методов являются простота, относительная дешевизна, возможность контролировать технологические параметры в широких пределах, но при этом необходимо учитывать влияние растворителей и чистоту исходных компонентов. Отличительными чертами газозфазных методов являются высокая чистота осадков и масштабируемость методов, однако необходимость дорогостоящего оборудования для создания пониженного давления,

плазменной активации и поддержания высоких температур делают этот метод менее доступным. В случае твердофазных процессов возможно получение композитных материалов и сплавов, однако такие методы также требуют специализированного оборудования и высоких температур.

Таблица 2 Сравнение методов химического осаждения

Тип	Жидкофазные методы	Газофазные методы	Твердофазные методы
Металлические	Восстановление солей (NaBH ₄ , цитрат)	CVD, испарение-конденсация	Разложение твердых солей, механохимия
Оксидные	Со-преципитация, золь-гель, гидротермальный синтез	Окисление паров, газодисперсное горение	Кальцинация солей, механосинтез
Углеродные	Гидротермальная карбонизация	CVD, каталитический CVD, пиролиз углеводородов	Пиролиз полимеров, механохимия

2.4. Гибридные методы

Гибридные методы формирования наночастиц, основанные на химических процессах, локализованных на границе раздела фаз (Рис. 14, Таблица 3): «жидкость–жидкость», «жидкость–газ» и «твёрдое–жидкость», позволяют получать многофункциональные наноматериалы, перспективные для катализа, энергетики, сенсорики и биомедицины. Такие методы позволяют контролировать не только размер, состав и морфологию наночастиц, но и структуру межфазных границ, играющих роль активных центров в гибридных системах.

Для данной группы методов межфазные границы выступают в роли естественного «реакционного слоя», в котором локализуются реагенты, интермедиаты и продукты (зародыши и растущие наночастицы). В системе «вода–органический растворитель» отличающиеся полярность и растворимость фаз обеспечивают концентрационный градиент ионов, лигандов и комплексов, что способствует селективной нуклеации, контролю размера и предотвращению неконтролируемой агрегации. Структура межфазной области, включая ориентацию молекул ПАВ, лигандов и полиэлектролитов, направляет самосборку наночастиц и формирование двумерных или трёхмерных наноструктур «снизу-вверх».

Методы межфазного синтеза на границе вода–органический растворитель широко используют для получения наночастиц металлов, оксидов и халькогенидов. Ионы металлов или оксидные прекурсоры растворяют в водной фазе, а восстановители, комплексообразующие лиганды или другие реагенты - в

органической. Взаимодействие происходит в тонком приповерхностном слое, где локальная концентрация реагентов и рН-режим отличаются от объёма фаз. Это позволяет локализовать нуклеацию и рост наночастиц вблизи границы раздела; снизить скорость агрегации за счёт стерического и электростатического стабилизирующего эффектов ПАВ или лигандов; эффективно формировать двумерные плёнки и массивы наночастиц, в том числе гибридные металл-оксидные и металл-углеродные структуры.

Примеры таких процессов включают межфазное восстановление ионов благородных металлов с образованием наночастиц Ag, Au, Pd, а также сульфидирование и оксидирование для получения нанокристаллов Fe_xO_y , TiO_2 и других оксидов.

К ключевым особенностям гибридного подхода относится возможность получения сложных многокомпонентных наноматериалов заданного состава. Так, например, к ключевым стратегиям получения металл-оксид-углеродных наногрибидов относятся подходы основанные на совмещении межфазного синтеза наночастиц с последующим прививанием углеродных наноматериалов (углеродные нанотрубки, графен, наноуглеродные волокна) через адсорбцию, хемосорбцию или ковалентную функционализацию; на каталитическом осаждении углерода из газовой фазы на наноразмерных оксидных или металло-оксидных частицах; на формировании структур «ядро-оболочка» с оксидным или металлическим ядром и

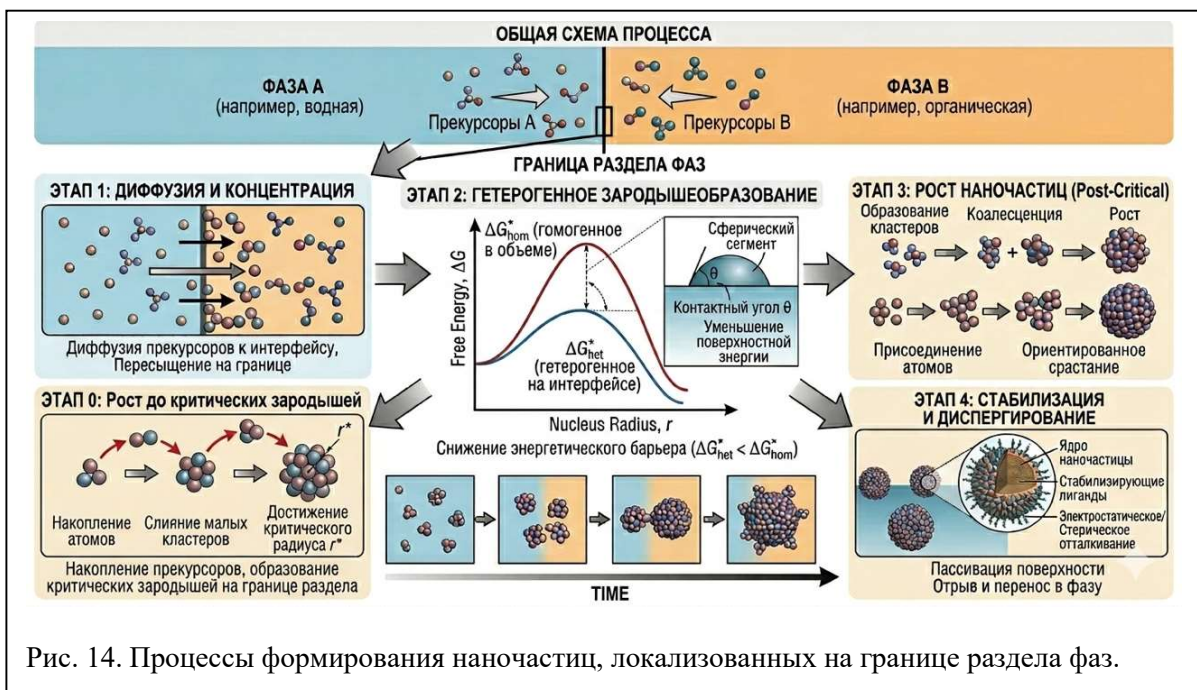


Рис. 14. Процессы формирования наночастиц, локализованных на границе раздела фаз.

углеродной оболочкой.

Таблица 3. Краткая сравнительная таблица основных типов границ раздела фаз

Тип границы	Характерные процессы	Примеры систем	Особенности применения
Жидкость–жидкость	Восстановление, оксидирование, сульфидирование, самосборка плёнок	Агломераты наночастиц Ag, Au, Fe _x O _y на границе вода–органика	Высокая степень контроля размера и упорядоченности двумерных массивов
Жидкость–газ	Формирование поверхностных слоёв, самосборка наночастиц на поверхности раствора	Мономолекулярные плёнки НЧ и оксидные плёнки на границе раствор–воздух	Подходит для получения тонких покрытий и преобразующихся плёнок
Твёрдое–жидкость	Осаждение ионов металлов и оксидных прекурсоров на углеродных наноматериалах	Ni/CeO ₂ –НАТН, TiO ₂ –графен, FeO _x –углеродные нанотрубки	Идеально для создания металл-оксид-углеродных гибридов с заданной дисперсией наночастиц

Так, каталитическое химическое осаждение углерода (например, из углеводородных газов) на частицах оксидов переходных металлов (W, Ni, Co и др.) приводит к росту углеродных нанотрубок или волокон, образуя гибридные наноконпозиты «оксид–углеродные нанонити». В свою очередь, использование π-π-взаимодействий между ароматическими лигандами и углеродной поверхностью позволяет осаждать на углеродные нанотрубки или графен разнообразные оксидные наночастицы (TiO₂, ZrO₂, FeO_x и др.), создавая гибридные наноматериалы с регулируемой дисперсией металл-оксидных фаз.

Другой подход заключается в формировании мезопористых углеродных матриц с равномерно распределёнными оксидными или металлическими наночастицами, полученными из органических прекурсоров при термическом разложении или пиролизе. Такие системы сочетают гидрофильные (оксидные) и гидрофобные (углеродные) участки, что важно для катализа и сенсорики в сложных средах.

В гибридных системах металл-окисел-углерод целенаправленно формируют межфазные границы, выполняющие роль активных центров. Металло-оксидные интерфейсы (например, Ni/CeO₂, Co/Fe_xO_y) на поверхности углеродных нанотрубок или графена демонстрируют синергетический эффект в каталитических и электрокаталитических процессах, включая выделение водорода и окисление

органических молекул. Здесь межфазный слой обеспечивает как электронный контакт между компонентами, так и стабилизацию мелких наночастиц, предотвращая их коалесценцию.

Межфазная поверхность также может служить шаблоном для ориентированного роста углеродных наноструктур или для формирования упорядоченных двумерных массивов металл-оксидных частиц. В ряде работ показано, что изменение состава фаз, выбор ПАВ и лигандов, а также режима смешения водной и органической фаз позволяют управлять не только морфологией наночастиц, но и характером их межфазного контакта, что критично для функциональности наногибридов.

Основными преимуществами гибридных подходов является возможность реализации низкотемпературного, энергоэффективного синтеза, совместимого с органическими и биомолекулами; высокая степень контроля над размером, составом и межфазной структурой наночастиц; возможность формирования трёх-компонентных наногибридов (металл + окисел + углерод) с заданными свойствами межфазных границ.

Однако данный подход так же характеризуется рядом ограничений, связанных преимущественно со сложностью и многофакторностью протекающих процессов: сложность масштабирования межфазных процессов до промышленных объёмов; необходимость тщательного контроля параметров фаз (рН, ионная сила, концентрация ПАВ, температура); нестабильность некоторых гибридных структур при длительном хранении или эксплуатации в агрессивных средах.

Сложность подхода уравнивается широкими перспективами его применения – от разработки гибридных нанокатализаторов на основе металл-кислород-углеродных систем для избирательных реакций гидрирования, окисления, конверсии CO₂ и электрокаталитического выделения водорода и материалов для энергетических приложений, до использования гибридных наночастиц с контролируемыми межфазными границами в сенсорике и биомедицине.

3. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ОСАЖДЕНИИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЖИДКОСТИ

3.1. Основы метода осаждения на жидкость

Развитием принципов получения наночастиц и покрытий методом магнетронного распыления, исторически применявшемся на твердых подложках, стала идея осаждения на жидкие подложки (Sputtering onto Liquids, SoL). Основной особенностью жидких подложек является их низкое давление насыщенного пара, что является необходимым условием для предотвращения их испарения в условиях вакуума. В принципе, в качестве подложки в системе распыления можно использовать любую жидкость с низким давлением пара. Примерами эффективных жидких матриц являются ионные жидкости (ИЖ), силиконовые масла, глицерин, полиэтиленгликоль (ПЭГ) и т.д. Эта концепция с одной стороны – расширила область применения методов распыления, а с другой – она открывает новые направления исследований, в частности, в синтезе коллоидных наночастиц и нанокластеров в жидкостях, поскольку распылением можно доставлять в жидкость нерастворимые компоненты.

Механизм образования наночастиц методом осаждения на жидкости можно описать следующим образом. Первая часть является процессом физического распыления, как описано в разделе 1.4. Вторая часть связана с химическим процессом коллоидного синтеза, описанного в разделе 2.1. Ионы плазмы бомбардируют мишень и вызывают распыление ее атомов. После прохождения через камеру распыленные частицы достигают поверхности жидкости. Здесь начинается диффузия по поверхности или внутри жидкости. По мере продолжения подачи на поверхность распыленных атомов, увеличивается их локальная концентрация, и происходит нуклеация и коалесценция зародышей, что в конечном итоге приводит к образованию наночастиц. Условия роста наночастиц несколько отличаются от классических условий коллоидного синтеза. Например, общая концентрация распыленного материала в жидкости линейно растет со временем распыления, а не является постоянной, как в типичных подходах «снизу-вверх». Распыленные атомы, а также другие переносимые плазмой частицы (электроны, фотоны, метастабильные атомы, ионы и радикалы), могут взаимодействовать с поверхностью жидкости и локально вызывать «неконтролируемые» химические реакции и нагрев. Величина этих возмущений (и, следовательно, рост наночастиц) зависят от параметров плазмы, а также от физико-химических свойств жидкости.

Существенную роль играют поверхностное натяжение, вязкость, координационная и стабилизирующая способности⁴, а также теплоемкость, которые могут существенно различаться от одной жидкости к другой, то есть, природа жидкостей-носителей играет преобладающую роль. Независимо от применяемых процессов распыления мишени, процесс образования наночастиц сильно зависит от взаимодействия между поверхностью жидкости и распыленными частицами. В зависимости от средства между распыленным материалом и жидкостями, могут образовываться либо наночастицы, стабилизированные в жидкости, либо агрегаты наночастиц вплоть до образования тонкой пленки на поверхности. Другими словами, при одних и тех же условиях распыления, наночастицы могут расти на поверхности одной жидкости, или в объеме другой. Определить, где происходят два основных процесса, то есть нуклеация и рост наночастиц, и каковы будут характеристики полученных наночастиц, такие как размер, форма или элементный состав, оказывается довольно трудно. К настоящему времени приняты три механизма роста

1. Нуклеация происходит на поверхности жидкости с последующей диффузией зародышей в глубину жидкой фазы, где происходит рост наночастиц.
2. Оба процесса (нуклеация зародышей и рост наночастиц происходят на поверхности жидкости.
3. Распыленные частицы проникают непосредственно под поверхность жидкости, и оба процесса происходят в объеме жидкой фазы.

Эти гипотезы призваны объяснить, как образование наночастиц, так и тонких пленок, наблюдаемых в некоторых условиях эксперимента. Появление того или иного типа роста будет сильно и синергетически зависеть от условий распыления и свойств жидкости.

Управление размером и распределением частиц по размерам является одной из главных задач при синтезе наночастиц. В методе осаждения на жидкости на размер частиц влияют как параметры процесса распыления, так и параметры раствора - подложки. В части процесса распыления регулируются ток магнетрона/пучка ионов, ускоряющее напряжение, ВЧ мощность, расстояние между мишенью и подложкой, состав атмосферы и давление в камере, температура и время распыления. Из параметров раствора наиболее важными являются химическая структура и вязкость жидкой матрицы. Изменение температуры жидкой матрицы позволяет контролировать вязкость, которая также сказывается на размере

⁴ Координационная и стабилизирующая способности показывают вероятность связывания молекул жидкости со сторонними ионами/частицами, находящимися в этой жидкости и тем самым предотвращать агрегацию и нежелательные фазовые переходы.

наночастиц. Более того, перемешивание жидкой матрицы во время магнетронного осаждения уменьшает размер и распределение частиц по размерам благодаря эффективному подавлению коалесценции на поверхности вязкой жидкой матрицы. Также в жидкость можно добавлять стабилизаторы, предотвращая взаимодействие наночастиц и их агломерацию, вызванную силами притяжения Ван дер Ваальса. Например, если две частицы, окруженные длинными алкильными цепями, приближаются друг к другу, цепи сжимаются. Это приводит к отталкиванию, которое называется стерической стабилизацией. Для ионных жидкостей стабилизирующее действие иногда может быть двойным и рассматриваться как электростатическое. Действительно, помимо электрического отталкивания, вызванного взаимодействием катионов и анионов ионных жидкостей с поверхностью наночастиц (образование двойного ионного слоя), стерическая стабилизация может также усиливаться, если катион содержит длинную алкильную боковую цепь. Взаимодействие катионов и анионов ионных жидкостей с поверхностями наночастиц является довольно сложным явлением и обусловлено балансом между электростатическими, ван-дер-ваальсовыми и водородными связями. Знание о координационной способности ионных жидкостей к поверхностям наночастиц помогает точно регулировать размер наночастиц путем распыления на смесь ионных жидкостей.

Также в растворе после осаждения могут происходить вторичные процессы. Например, в некоторых случаях наблюдается окисление распыленных частиц внутри основной жидкости из-за химической природы самой жидкости и/или наличия кислорода и воды, растворенных в ней. Первоначально образовавшаяся на поверхности пленка может реагировать с основной жидкостью, приводя к образованию наночастиц. Агрегация наночастиц наблюдается в случае низкой коллоидной стабильности из-за слабой стабилизации наночастиц основной жидкостью. Вторичные процессы роста также могут происходить в растворе. Таким образом, размер наночастиц следует характеризовать после осаждения и после нескольких недель хранения.

3.2. Свойства получаемых частиц

Этим методом успешно создан широкий спектр металлических наночастиц, включая Au, Cu, Pd, Pt, Fe, In, Ni. Также можно получать биметаллические частицы распылением из секционированного катода, или применением двух-магнетронной системы. Подбором соответствующей жидкости можно добиться либо получения равномерной смеси атомов в наночастицах либо формирования частиц вида «ядро-

оболочка» и даже пустых внутри наночастиц.

Таким методом удастся контролируемо получать частицы диаметром от 1 нм. Свойства таких атомарных кластеров представляют собой нечто среднее между свойствами отдельных атомов металла, которые демонстрируют дискретные оптические переходы, и свойствами металлических наночастиц, которые демонстрируют широкие полосы плазмонного поглощения. В частности, благодаря своему малому размеру, кластеры обладают удивительными фотолюминесцентными (ФЛ) свойствами. Причем положение максимума люминесценции можно изменять практически по всему видимому диапазону путем варьирования ИЖ и стабилизирующих добавок. Такие фотолюминесцентные свойства могут найти применение в химическом зондировании, био-визуализации, маркировке клеток, фототерапии и доставке лекарств.

Дисперсия наночастиц по твердой поверхности широко изучалась с целью создания нанокомпозитов на основе углерода и других подложек. Раствор ИЖ, содержащий наночастицы, распределяли по поверхности графита, и проводили термообработку при различных температурах в вакууме. Для стабилизации наночастиц использовались и другие углеродсодержащие поверхности, такие как углеродные нанотрубки. Например, синтез композитов из наночастиц Pt и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) был достигнут путем распыления Pt на ионные жидкости и последующего добавления ОУНТ в раствор. Ионные жидкости играют роль «клея», в синтезе нанокомпозитов Pt–ОУНТ. Также возможен синтез различных металлических наночастиц методом распыления на раствор ионной жидкости, содержащий углеродсодержащие поверхности. Показана успешная самосборка металлических наночастиц (например, Au, Ag и Pd), биметаллических наночастиц (Ag@Au и Ag@Pd) и триметаллических наночастиц (Pd/Au/Pt) на различных углеродных наноструктурах.

Наночастицы в основном стабилизируют на твердых углеродных поверхностях для повышения их каталитической активности. Однако также описана стабилизация наночастиц на оксидных или металлических наноструктурах. В большинстве случаев стабилизация используется для упрощения разделения и очистки наночастиц, а также для повышения каталитической активности. Они проявляют заметную каталитическую активность для таких реакций как восстановление кислорода, низкотемпературное окисление CO, частичное окисление углеводов (метанола или этанола), реакция конверсии водяного газа и восстановление оксидов азота.

4. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАВНОВЕСНОСТИ ПРОЦЕССА НА МОРФОЛОГИЮ ОСАДКОВ: ЧАСТИЦЫ И/С. ПЛЕНКИ

Формирование дисперсных частиц (порошков, наночастиц), либо сплошных пленок в процессах химического или физического осаждения определяется фундаментальным балансом между термодинамическим равновесием и кинетикой процесса. Ключевым параметром, связывающим эти аспекты, является *степень отклонения системы от равновесия*, количественно выражаемая через пересыщение ($\Delta\mu$), перенапряжение (η), или температуру.

4.1. Механизм влияния равновесности

Близкие к равновесию условия протекания процесса (низкое пересыщение, малое перенапряжение, высокая температура, обеспечивающая поверхностную диффузию) приводят к тому, что скорость поступления вещества соизмерима со скоростью его релаксации. Адсорбированные атомы/молекулы успевают мигрировать по поверхности растущего объекта, находить энергетически выгодные позиции (ступени, дефекты) и встраиваться в его кристаллическую структуру. Это способствует *гетерогенной нуклеации* и послойному росту (механизм Франка-ван дер Мерве). При таких условиях формируются сплошные, часто эпитаксиальные пленки.

Сильно неравновесные условия процесса (высокое пересыщение, большое перенапряжение, быстрое охлаждение) приводят к тому, что движущая сила образования новой фазы велика, скорость гомогенной нуклеации в объеме, или на множестве независимых центров, экспоненциально растет. Зародыши образуются быстрее, чем атомы успевают присоединиться или мигрировать к ступеням роста. Это формирует изолированные островки, которые растут в трех измерениях, превращаясь в *частицы* или порошки. Поверхностная энергия минимизируется за счет уменьшения площади поверхности (сферизации) частиц, а не за счет смачивания подложки.

Существуют примеры систем, для которых возможны оба варианта морфологии. В таких системах «переключение» между режимами образования пленки и частиц осуществляется варьированием параметров, изменяющих степень равновесности (Таблица 4). С другой стороны, в некоторых процессах кинетические или термодинамические ограничения жестко фиксируют морфологию независимо от вариаций параметров в рабочем диапазоне. Рассмотрим некоторые примеры.

Только пленки:

Атомно-слоевое осаждение (ALD). Саморегулирующийся химический механизм обеспечивает послойное покрытие даже на поверхностях со сложным рельефом. Нуклеация в объеме газа термодинамически и кинетически подавлена конструкцией процесса.

Молекулярно-пучковая эпитаксия (МВЕ). Процесс проводится в сверхвысоком вакууме при экстремально низких скоростях осаждения на чистые поверхности, что обеспечивает близкие к равновесию условия и позволяет получать эпитаксиальные пленки.

Только частицы:

Синтез в плазме горения или дуговом разряде. Экстремально высокие температуры и скорости охлаждения создают условия, далекие от равновесия. Нуклеация происходит в объеме плазмы за чрезвычайно малые времена, которые не дают возможности спекания частиц в пленку. Рост частиц идет за счет присоединения атомов к зародышам.

Механохимический синтез (шаровое измельчение): Механическая энергия вводится дискретно и локально, процесс принципиально неравновесен и направлен на измельчение и активацию, а не на послойное осаждение.

Таблица 4. Примеры систем, для которых возможно формирование частиц и пленок

Метод синтеза	Условия, близкие к равновесию (Пленки)	Сильно неравновесные условия (Частицы)
CVD кремния	Низкая T , низкое P , высокая подвижность адсорбатов, подходящая подложка. Эпитаксиальные/поликристаллические пленки.	Высокая T или высокая концентрация силана. Быстрая нуклеация в газовой фазе, образование Si-частиц или порошка.
Электроосаждение металлов	Малое перенапряжение, низкая плотность тока, добавки. Гладкие, плотные пленки.	Высокое перенапряжение, высокая плотность тока. Дендритный рост или формирование порошка из-за диффузионных ограничений.
Золь-гель метод	Медленная гидролиз/конденсация, низкая концентрация, контролируемое испарение. Тонкие пленки на подложке.	Быстрая конденсация, высокое пересыщение, отсутствие подложки. Формирование коллоидных частиц или аэрогелей.

4.2. Механизмы формирования пленок

Механизмы роста осадков (пленок и частиц) определяются балансом между термодинамическими движущими силами (минимизация свободной энергии системы) и кинетическими ограничениями (скорость поступления вещества, поверхностная и объемная диффузия, скорость химических реакций). В зависимости от взаимодействия осаждаемой фазы с подложкой/средой и степени отклонения процесса от равновесия выделяют несколько различных процессов роста пленок, описываемых моделями, представленными в Таблица 5.

Классические механизмы роста тонких пленок описываются соотношением удельных поверхностных энергий: $\gamma_{\text{подл}}$, $\gamma_{\text{осадка}}$, $\gamma_{\text{границы_раздела}}$. Условие смачивания определяется уравнением Юнга.

Таблица 5. Классические механизмы формирования пленок.

Модель	Термодинамическое условие	Механизм	Степень равновесности	Примеры
Франка–ван дер Мерве (послойный)	$\gamma_{\text{подл}} + \gamma_{\text{ос}} > \gamma_{\text{гр}}$ (хорошее смачивание)	Атомы мигрируют по поверхности, заполняют монослой до начала следующего. Рост 2D.	Близко к равновесию: низкое пересыщение, высокая поверхностная диффузия, медленная подача.	Эпитаксия Ge/Si, MBE-рост III–V соединений, ALD.
Фольмера–Вебера (островковый)	$\gamma_{\text{подл}} + \gamma_{\text{ос}} < \gamma_{\text{гр}}$ (плохое смачивание)	3D-нуклеация на подложке, рост изолированных островков, их коалесценция в сплошную пленку только при большой толщине.	Может быть термодинамически обусловлен, но часто усиливается неравновесностью (высокая скорость осаждения, низкая T).	Au, Ag, Pt на оксидных подложках, металлы на графене.
Странского–Крастанова (слоевой + островковый)	Сначала $\gamma_{\text{подл}} + \gamma_{\text{ос}} > \gamma_{\text{гр}}$, затем накопление упругих напряжений эффективно меняет энергию	Послойный рост 1–3 монослоев → релаксация напряжений через образование островков.	Переход от квазиравновесного к неравновесному при превышении критической толщины/напряжения	InAs/GaAs (квантовые точки), SiGe/Si.

4.3. Механизмы роста наночастиц и кластеров

Эти механизмы действуют преимущественно в объемных фазах (раствор, газ, плазма), при отсутствии сплошной подложки.

Взрывная нуклеация + диффузионный рост (модель ЛаМера) заключается в накоплении мономера до состояния превышения критического пересыщения концентрации. В этот момент происходит практически мгновенное образование зародышей по большей доле реакционного объема, после чего начинается рост новой фазы (частиц) за счет диффузии растворенных атомов и их присоединения к зародышам. Нуклеация на этом заканчивается, новых зародышей не образуется. Формирование частиц по механизму ЛаМера характеризуется сильно неравновесным начальным этапом (нуклеация) и переходом в область кинетического контроля процесса на этапе роста частиц. Типичными условиями реализации являются быстрое смешивание реагентов, инъекция прекурсоров, лазерная абляция. Такой подход позволяет эффективно формировать коллоидные Au/Ag, квантовые точки CdSe, магнитные наночастицы Fe₃O₄.

Переконденсация, или Оствальдовское созревание, - это явление при котором отрыв атомов от мелких частиц происходит существенно быстрее, чем от крупных (их химический потенциал по Гиббсу-Томсону выше из-за малого радиуса кривизны). Тогда мелкие частицы растворяются быстрее крупных, атомы вещества диффундируют по раствору и присоединяются к крупным частицам. Диффузия от мелких к крупным частицам идет по закону Фика. Действительно, вблизи крупных частиц концентрация растворенных атомов меньше, чем вблизи мелких. Процесс стремится к равновесию в сторону минимизации суммарной поверхностной энергии, то есть, в пределе бесконечного времени должна получиться одна частица в растворителе. Этот механизм реализуется в ходе длительного отжига, хранения золь, гидротермального синтеза. Подходит для укрупнения наночастиц при синтезе катализаторов, формирования пор в мезоструктурах.

Коалесценция — это процесс объединения, при котором встретившиеся в растворе частицы объединяются в единое целое. Их первоначальная форма исчезает, как и граница между ними. Очевидно, что этот процесс также сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Коалесценция может наблюдаться и при встрече твердых наночастиц, диффундирующих по поверхности твердой подложки, при температурах от 1/2 температуры плавления объемного материала частиц.

Коагуляция — процесс сцепления частиц в агрегаты под действием сил притяжения. При этом образуются фрактальные структуры из наночастиц, но сами

частицы не меняют своей формы и состава. В результате коагуляции обычно происходит выпадение (седиментация) коагулянтов дисперсной фазы или хотя бы изменение свойств первичной дисперсной системы. При достаточном содержании дисперсной фазы коагуляцией можно обеспечить армирование всего объема системы.

Агрегация может происходить как при любом контакте между диффундирующими частицами, так и требовать для соединения преодоления некоторого энергетического барьера. В первом случае скорость агрегации ограничивается диффузией частиц к образуемому кластеру (диффузионно-лимитированная агрегация, Diffusion Limited Aggregation, DLA), что приводит к быстрому формированию фрактальных сильно ветвящихся кластеров с низкой плотностью. Во втором случае скорость агрегации ограничивается не скоростью диффузии, а химической реакцией или вероятностью прилипания (реакционно-лимитированная агрегация, Reaction Limited Aggregation, RLA). В результате формирование идет медленно, частицы успевают проникнуть глубоко внутрь кластера до того, как зафиксируются, что обеспечивает более равномерную агрегацию и компактность агрегатов.

Коагуляция и коалесценция кинетически лимитированы, их скорость определяется не столько термодинамической выгодностью, сколько кинетическими факторами: частотой столкновений частиц и преодолением энергетических барьеров между ними. Это сильно неравновесные, кинетически замороженные структуры. Их можно реализовать электроосаждением при высоком перенапряжении, быстрым осаждением из пересыщенных растворов. Таким образом формируют дендриты Li/Zn в батареях, сажевые агрегаты, пористые углеродные каркасы. Часто эти явления возникают в газофазных CVD, в аэрозольных реакторах, золь-гель без ПАВ. Типичными осадками этого типа выступают углеродные нанотрубки/наноточки, порошки TiO₂, SiO₂.

4.4. Связь механизмов со степенью равновесности процесса

Взаимосвязь между кинетикой, термодинамикой и конечной морфологией осадка определяется тем, насколько процесс отклоняется от состояния равновесия. Ключевые управляющие параметры - пересыщение, температура, скорость подачи реагентов и наличие поверхностно-активных веществ - выступают «рычагами», смещающими баланс между упорядоченным послойным ростом и хаотичным образованием частиц.

Пересыщение (в растворе) или *перенапряжение* (в электрохимии) является

главной движущей силой процесса. При низких значениях этих параметров скорость образования новых зародышей мала, и система контролируется скоростью доставки вещества к уже существующим центрам роста. Атомы успевают мигрировать по поверхности и занимать энергетически наиболее выгодные позиции в кристаллической решетке, что благоприятствует *последовательному росту* (механизм Франка–ван дер Мерве) и формированию гладких, плотных пленок. Напротив, высокое пересыщение приводит к экспоненциальному росту скорости гомогенной нуклеации: зародыши возникают лавинообразно как в объеме, так и на подложке, не успевая релаксировать. Это фиксирует систему в неравновесном состоянии и ведет к образованию *изолированных частиц, дендритов или пористых агрегатов*.

Температура определяет подвижность адсорбированных частиц и скорость диффузионных процессов. Высокая температура активизирует поверхностную диффузию, позволяя атомам преодолевать энергетические барьеры, находить ступени роста и встраиваться в кристаллическую структуру - условия, близкие к локальному равновесию, необходимые для *эпитаксиального роста пленок*. Кроме того, высокая температура способствует релаксации упругих напряжений, предотвращая переход к островковому росту. Низкая температура или экстремально быстрое охлаждение (закалка), наоборот, «замораживают» неравновесные конфигурации: атомы фиксируются там, где они первоначально адсорбировались, что приводит к формированию *мелких наночастиц, аморфных фаз или дефектных структур* с высокой поверхностной энергией.

Скорость подачи прекурсора напрямую влияет на локальное пересыщение в зоне реакции. Медленная, дозированная подача (как в атомно-слоевом осаждении) позволяет каждому циклу реакции завершаться до начала следующего, обеспечивая последовательный рост и высокую степень упорядоченности. Быстрая инъекция или высокий поток реагентов создают локальные неоднородности концентрации, провоцируя объемную нуклеацию и рост частиц в газовой фазе или растворе еще до того, как вещество достигнет подложки.

Присутствие лигандов, ПАВ или ингибиторов вводит дополнительный уровень кинетического контроля. Эти добавки могут избирательно адсорбироваться на определенных кристаллографических гранях, замедляя их рост и меняя форму частиц, или создавать стерический/электростатический барьер, предотвращающий коалесценцию и Оствальдовское созревание. Таким образом, даже в условиях, термодинамически благоприятных для укрупнения и спекания, ПАВ позволяют стабилизировать *монодисперсные наночастицы*, искусственно поддерживая систему в метастабильном состоянии.

В реальных процессах эти параметры действуют совместно. Например, для получения эпитаксиальной пленки сложного оксида методом MOCVD необходимо одновременно поддерживать умеренное пересыщение (контроль потока прекурсоров), обеспечивать высокую температуру подложки для активации поверхностной диффузии и подбирать атмосферу, способствующую десорбции побочных продуктов. И наоборот, синтез коллоидных квантовых точек требует быстрого впрыска реагентов (высокое пересыщение для взрывной нуклеации), последующего снижения температуры для контроля роста и обязательного использования лигандов для стабилизации наночастиц. Понимание этой многопараметрической зависимости позволяет проектировать синтез материалов с заданной архитектурой.

5. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Химические методы имеют ограничения, особенно в отношении биосовместимости, что ограничивает их использование в биологических приложениях. Некоторые химические вещества, используемые при синтезе наночастиц, оказывают вредное воздействие на окружающую среду и представляют опасность для здоровья при попадании в живые организмы. Так называемые биосинтетические методы, биосинтез или «зеленый синтез» привлекают внимание многих исследователей благодаря «экологически чистому» характеру этих процессов, достигаемому за счет участия биологических систем или прямой связи с биологическими системами. Использование бактерий, грибов, растительных белков, дрожжей и потенциальных вирусов в качестве среды для производства наночастиц широко исследуется для создания экологически чистого процесса синтеза наноматериалов. Продемонстрирована способность бактерий стабильно генерировать наночастицы путем их внутриклеточного и внеклеточного синтеза. При внутриклеточном синтезе ионы металла транспортируются в бактериальную клетку, где ферменты и биомолекулы способствуют синтезу наночастиц. При внеклеточном синтезе ионы металла захватываются мембранами или ферментами редуктазами на поверхности бактериальной клетки где соли превращаются в металлические наночастицы. Внеклеточный синтез предпочтительнее, поскольку он исключает необходимость дополнительного этапа отделения наночастиц от внутриклеточного матрикса. Белки, ферменты и другие органические вещества, продуцируемые микробными клетками, служат стабилизирующими агентами, предотвращая агрегацию наночастиц. Кроме того, модификация определенных параметров роста позволяет контролировать форму и размер частиц. Однако метод бактериального синтеза может быть трудоемким и занимать много времени, что ограничивает его применение. Виды бактерий рода *Bacillus* обычно используются для синтеза металлических наночастиц.

Кроме того, изучается биопроизводство наночастиц с использованием грибов из-за их более высокой биоаккумуляции, простоты последующей обработки, легкости синтеза и простоты обращения с биомассой. Подобно бактериальному методу, наночастицы могут быть синтезированы с использованием грибов как внутриклеточно, так и внеклеточно. Как одноклеточные, так и многоклеточные грибы используются для биологического синтеза частиц благодаря способности выделять различные метаболиты и ферменты. Эти агенты облегчают синтез металлических наночастиц. Грибы продуцируют множество белков и реактивных

соединений, что делает процесс синтеза значительно быстрее, чем при применении бактерий. Однако генетическая модификация прокариот для производства определенных белков, необходимых для увеличения эффективности синтеза наночастиц, может быть сложной задачей. Для внеклеточного синтеза наночастиц было задокументировано использование *Aspergillus niger*, *Fusarium* и *Aspergillus oryzae*.

Дрожжи, такие как *Candida glabrata* и *Schizosaccharomyces pombe*, использовались для производства наночастиц кадмия. Наночастицы серебра и золота были биосинтезированы из экстремофильного штамма дрожжей, полученного из кислых шахтных стоков.

Синтез золотых наночастиц из растений или растительных экстрактов — это еще один экологически чистый подход. Этот метод использует безвредные и биосовместимые компоненты, такие как флавоноиды, фитостеролы и хиноны, для восстановления и стабилизации золотых наночастиц. Любая часть растения, включая корни, плоды и стебли, может синтезировать золотые наночастицы; однако листья предпочтительны из-за высокого содержания фенольных соединений, что способствует более быстрому процессу синтеза. Различия в уровнях соединений в разных растениях и их частях могут влиять на синтез золотых наночастиц. Использование растений для синтеза золотых наночастиц является эффективным и практичным, позволяя регулировать такие характеристики, как форма и размер. Тем не менее, идентификация реактивных компонентов в растениях может быть сложной задачей, поскольку они содержат широкий спектр биосоединений. Кроме того, несколько видов водорослей могут синтезировать наночастицы, поскольку биомасса водорослей содержит гидроксильные и карбонильные группы. Эти соединения служат восстанавливающими и стабилизирующими агентами для наночастиц. Хотя синтез наночастиц с использованием водорослей может быть относительно простым и прямолинейным, длительный период роста водорослей может сделать этот процесс трудоемким.

Как правило, биологические экстракты смешивают с растворами солей металлов. Биологические соединения (включая алкалоиды, фенольные соединения, терпеноиды, ферменты, коферменты, белки, сахара и т. д.) восстанавливают соли металлов от положительной степени окисления до нулевой. Размер и распределение размеров металлических наночастиц в значительной степени зависят от биосоединений, присутствующих в экстракте. Наличие сильного восстановителя в экстракте способствует быстрой скорости реакции и благоприятствует образованию более мелких наночастиц. Если биомолекулы быстро восстанавливают соль, то

может наблюдаться непрерывное образование новых, или вторичных, зародышей. В этом случае получаются небольшие наночастицы с узким распределением по размерам. Биомолекулы также покрывают образовавшиеся наночастицы или действуют как восстанавливающий и стабилизирующий агент, предотвращают агломерацию.

Недавние исследования синтеза наночастиц с помощью антибиотиков подтверждают, что функционализация поверхности наночастиц антибиотиками повышает биоцидную активность.

Хотя биотехнологические методы очень перспективны, основная проблема заключается в воспроизводимости процессов. Кроме того, механизмы образования наночастиц с использованием экстрактов растений и прочих био-подходов до сих пор не выяснены. Наконец, их широкомасштабное использование ограничено наличием нежелательных примесей, таких как фрагменты биологических материалов, что требует сложных, дорогостоящих и трудоемких процедур очистки. Таким образом, биологические методы, представляют собой перспективный подход, но пока недостаточно адаптированы для массового производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели различные методы синтеза неорганических наночастиц. Как химические, так и физические процессы имеют свои преимущества и могут дополнять друг друга. Химический синтез очень универсален и предоставляет возможности весьма точного контроля размера наночастиц с малым разбросом. В то же время, чистота поверхности (и, зачастую, объема) наночастиц ограничена используемым стабилизирующим агентом. Кроме того, практическое применение полученных таким методом наночастиц ограничено вследствие токсичности, присущей используемым в этом методе реагентам. С другой стороны, физические методы позволяют получать наночастицы, химическая чистота которых близка к чистоте исходного материала, но не дают столь узких распределений по размеру. Методика распыления на жидкости потенциально может использовать преимущества обеих технологий и позволяет получать наночастицы с контролируемым размером, формой и чистотой. Биотехнологические методы представляют собой перспективный подход, но пока недостаточно адаптированы для массового производства.

Пленки формируются, когда процесс близок к равновесию: доминирует гетерогенная нуклеация на подложке, высокая поверхностная диффузия, минимизация межфазной энергии.

Частицы образуются при отклонении от равновесия: доминирует гомогенная нуклеация в объеме, кинетическое ограничение диффузии, быстрая подача вещества или экстремальные температуры.

Гибридные морфологии (пористые пленки, островковые слои, агрегированные наночастицы) возникают при конкуренции нескольких механизмов, что позволяет тонко настраивать свойства материалов подбором T , P , скорости осаждения, состава атмосферы и добавок.

Возможность формирования частиц или пленок в одном и том же методе синтеза напрямую управляется *степенью равновесности процесса*. Понимание этих механизмов дает возможность не просто наблюдать, а *программировать* морфологию осадка на этапе проектирования синтеза, что критически важно для микроэлектроники, фотоники, катализа и энергетики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Eker, F.; Duman, H.; Akdaşçi, E.; Bolat, E.; Sarıtaş, S.; Karav, S.; Witkowska, A.M. A Comprehensive Review of Nanoparticles: From Classification to Application and Toxicity. *Molecules*. **2024**, vol. 29, pp.3 482.
2. Stark, W. J.; Stoessel, P. R.; Wohlleben W.; and Hafner A. Industrial applications of nanoparticles. *Chemical Society Reviews*. **2015**, vol. 44, pp.5793-5805.
3. Gorrasi, G.; Sorrentino, A. Mechanical milling as a technology to produce structural and functional bio-nanocomposites, *Green Chemistry* **2015**, vol. 17, pp. 2610–2625.
4. Ali, W.A.; Richards, S.E.; Alzard, R.H. Unlocking the potential of ball milling for nanomaterial Synthesis: An overview. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2025**, vol. 149, pp. 63–93.
5. Ye, F.; Musselman, K. P.. Synthesis of low dimensional nanomaterials by pulsed laser ablation in liquid. *APL Materials*. **2024**, vol. 12, pp. 050602 (1-24).
6. Oreshkin, V. I.; Baksht, R.B. Wire Explosion in Vacuum. *IEEE Transactions on plasma science*. **2020**, vol. 48, pp. 1214-1248.
7. Pervikov, A. V. Metal, Metal Composite, and Compositated Nanoparticles Obtained by Electrical Explosion of Wires. *Nanobiotechnology Reports*, **2021**, Vol. 16, pp. 401–420.
8. Borowski, P.; Myśliwiec, J. Recent Advances in Magnetron Sputtering: From Fundamentals to Industrial Applications. *Coatings*. **2025**, Vol. 15, pp. 922 (1-29).
9. Bundesmann, C.; Neumann, H. Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties. *Journal of Applied Physics*. **2018**, Vol. 124, pp. 231102 (1-17).
10. Sergievskaya, A.; Chauvin, A.; Konstantinidis, S. Sputtering onto liquids: a critical review. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. **2022**, Vol. 13, pp. 10–53.
11. Whitehead, C. B.; Özkar, S.; & Finke, R. G. LaMer's 1950 model of particle formation: a review and critical analysis of its classical nucleation and fluctuation theory basis, of competing models and mechanisms for phase-changes and particle formation, and then of its application to silver halide, semiconductor, metal, and metal-oxide nanoparticles. *Materials Advances*, **2021**, Vol. 2(1), pp. 186-235.
12. Vinukonda, A.; Bolledla, N.; Jadi, R. K.; Chinthala, R.; & Devadasu, V. R. Synthesis of nanoparticles using advanced techniques. *Next Nanotechnology*, **2025**, Vol. 8, p. 100169.
13. Cao, C.; & An, Q. Elucidating thin film growth mechanisms for high-performance II–VI photovoltaic semiconductors: simulation-driven insights and challenges. *Crystal*

- Engineering Communications*, **2025**, Vol. 27(21), pp. 3404-3415.
14. George, S. M. Atomic layer deposition: an overview. *Chemical reviews*. **2010**. Vol. 110, pp. 111-131.
 15. Lozovoy, K. A.; Korotaev, A. G.; Kokhanenko, A. P.; Dirko, V. V.; & Voitsekhovskii, A. V. Kinetics of epitaxial formation of nanostructures by Frank–van der Merwe, Volmer–Weber and Stranski–Krastanow growth modes. *Surface and Coatings Technology*, **2020**, Vol. 384, p. 125289.
 16. Amina, S.J.; Guo, B. A review on the synthesis and functionalization of gold nanoparticles as a drug delivery vehicle. *International Journal of Nanomedicine* **2020**, Vol. 159823, p. 9857.
 17. Li, X.; Xu, H.; Chen, Z.-S.; Chen, G. Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications. *Journal of Nanomaterials*. **2011**, Vol. 2011, pp. 1–16.
 18. Santhoshkumar, J.; Rajeshkumar, S.; Kumar, S.V. Phyto-assisted synthesis, characterization and applications of gold nanoparticles—A review. *Biochemical Biophysical Reports*. **2017**, Vol. 11, pp. 46–57.