

УДК 001.38+001.89+544.723.54+539.21

ВЕДУЩАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА В.Б. АЛЕСКОВСКОГО “ХИМИЯ ВЫСОКООРГАНИЗОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ”: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ К ШИРОКОЙ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

© 2024 г. А. А. Малыгин^а, *, А. А. Малков^а, Е. А. Соснов^а

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия
*e-mail: malygin@lti-gti.ru

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 27.11.2023 г.

Представлено современное состояние исследований, которые проводятся в рамках ведущей научной школы В.Б. Алесковского “Химия высокоорганизованных веществ”, включающее как новые фундаментальные и прикладные результаты по синтезу методом молекулярного наслаивания инновационных твердофазных материалов и наиболее перспективным направлениям реализации их в промышленности, так и достижения по разработке аппаратурно-технологического оформления процесса молекулярного наслаивания.

Ключевые слова: химия высокоорганизованных веществ, молекулярное наслаивание, фундаментальные и прикладные исследования, неорганические наноразмерные покрытия, структурно-размерные эффекты, неорганические материалы, установки молекулярного наслаивания

DOI: 10.31857/S0044457X24030046 EDN: YEWTHB

Парадокс заключается в том, что уже в СССР были созданы известнейшие научные школы, которые могли бы предопределить развитие нанонауки и нанотехнологии в России на годы вперед, к таким школам относятся, например, школы академиков В.А. Каргина, П.А. Ребиндера, Б.В. Дерягина, И.В. Тананаева, чл.-кор. В.Б. Алесковского, И.Д. Морохова, в настоящее время лауреата Нобелевской премии академика Ж.И. Алферова и других.

Ю.Д. Третьяков

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что научная школа характеризуется системой научных взглядов, которых придерживается научное сообщество, а ее лидер и организатор является генератором новых идей в соответствующей области науки [1]. При этом важной характеристикой уровня научной школы является не только наличие учеников у ее создателя, но и преемственность в широком смысле этого понятия, а именно: сформированные в рамках такой школы научные взгляды воспринимаются и получают развитие не только в различных отечественных коллективах, но и в других странах. Безусловно, важнейшими задачами развития научной школы являются новые результаты фундаментальных исследований, создание на их базе перспективных технологий и внедрение последних в реальный сектор экономики.

Всем сформулированным выше критериям в полной мере соответствует ведущая научная школа В.Б. Алесковского “Химия высокоорганизованных

веществ”, формирование которой происходило под влиянием его идей и взглядов в области химии и технологии твердых веществ.

Истоки ведущей научной школы “Химия высокоорганизованных веществ” (далее **ВНШ**) заложены в докторской диссертации В.Б. Алесковского, защищенной в 1952 г. [2]. В диссертации сформулирована “остовная гипотеза”, предложена и развита на ее основе химическая модель твердого тела и пути его физико-химических превращений, экспериментальное обоснование которых нашло отражение в последующих исследованиях учеников Валентина Борисовича на созданных по его предложению кафедрах Химии твердых веществ (1967 г.) в ЛТИ им. Ленсовета (в настоящее время кафедра Химической нанотехнологии и материалов электронной техники (ХНиМЭТ) СПбГТИ(ТУ)), Химии и технологии электровакуумных материалов (ХиТЭВМ на базе АО “Светлана-Рентген”) и Химии твердого тела (1978 г.) в ЛГУ им. А.А. Жданова (сейчас

СПбГУ). Наиболее важные фундаментальные и прикладные результаты исследований в рамках ВНШ под руководством ее создателя получили работы, пионером в которых был ученик В.Б. Алесковского С.И. Кольцов. Им совместно с учителем разработаны и экспериментально обоснованы принципы синтеза твердых веществ методом молекулярного наплаивания (далее **МН**, 1965 г.) [3], фундаментальные основы которого получили окончательное отражение в докторской диссертации С.И. Кольцова (1971 г.) [4].

Основная идея метода МН с позиций “остовой гипотезы” заключается в последовательном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава и строения на поверхности твердофазной матрицы за счет химических реакций между функциональными группами твердого тела и подводимыми к ним реагентами в условиях максимального удаления от равновесия. При этом процесс носит самоорганизующийся характер, так как после вступления в реакцию всех доступных функциональных групп на поверхности подложки формируется не более одного мономолекулярного слоя нового вещества.

К началу 70-х гг. XX в. сформировалась ведущая научная школа “Химия высокоорганизованных веществ”, создателем и руководителем которой был член-корреспондент АН СССР Валентин Борисович Алесковский, а наиболее динамичное развитие в рамках ВНШ получили направления, связанные с химической сборкой неорганических, в том числе наноразмерных, материалов различного функционального назначения методом МН.

Первые публикации, посвященные методу МН, в исследованиях зарубежных ученых появились лишь в конце 70-х гг. прошлого века в таких странах, как Финляндия, Болгария, ГДР и др. [5–10]. В зарубежных публикациях в настоящее время метод МН чаще всего имеет название “атомно-слоевое осаждение” (**АСО**, Atomic Layer Deposition – **ALD**). Начиная с середины 80-х гг. XX века количество публикаций в указанном направлении в мире росло в геометрической прогрессии, а за период с 2010 по 2020 гг. выросло в три раза (рис. 1). Безусловно, существенное влияние на увеличение числа работ по МН оказало развитие в мире нанотехнологических исследований [12], а метод МН – это классический пример химической нанотехнологии. Сегодня исследования в области МН/АСО проводятся

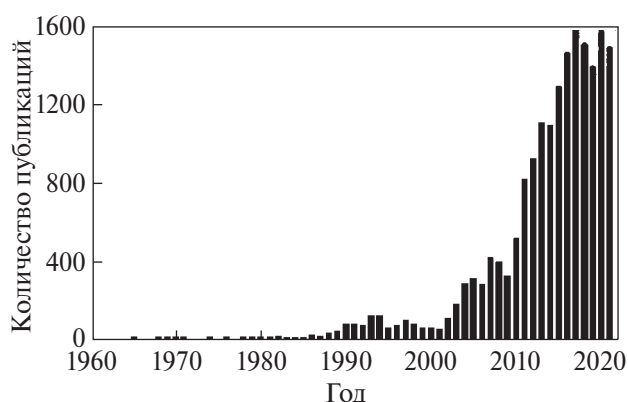


Рис. 1. Динамика научных публикаций в мировом научном сообществе по методу МН/АСО [11].¹

во всех развитых странах и на всех континентах (рис. 2).

К настоящему времени в России сформировалось несколько научных центров и групп, осуществляющих работы по технологии МН/АСО. Основными являются подразделения в СПбГТИ(ТУ), СПбГУ, СПбПУ Петра Великого, СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, МГУ, МФТИ, РГПУ им. А.И. Герцена, МИЭТ, Дагестанском ГУ (ДГУ), в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН). Отдельно следует выделить АО “СКТБ Кольцова”, ООО “Химическая сборка наноматериалов” и ООО “Конмет”, которые ведут реальные работы по коммерциализации продуктов и технологии МН.

В работах коллектива ВНШ за более чем полувековой период накоплен значительный объем научных и прикладных данных: разработаны научные основы технологии на принципах МН, представленные в докторской диссертации А.А. Малыгина [14]; выявлены и сформулированы структурно-размерные эффекты в продуктах, полученных указанным методом [15, 16]; предложены квантово-химические подходы для моделирования и прогнозирования режимов процесса МН, состава и свойств синтезированных целевых объектов. В качестве объектов исследования использован широкий спектр твердофазных матриц различной химической природы (оксиды, нитриды, халькогениды, металлы, органические полимеры, разнообразные виды углерода, композиционные материалы и др.) в виде частиц, волокон, пластин, пленок, изделий сложной геометрической формы с нанесенными методом МН функциональными неорганическими нанопокрывтиями из различных соединений элементов II–VII групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева (оксидными, нитридными, углеродными, металлическими, халькогенидными, органическими, гибридными органо-неорганическими). Применительно к анализу наноразмерных

¹ Перепечатано с разрешения John Wiley and Sons от 22.08.2023. Copyright 2022 John Wiley and Sons.

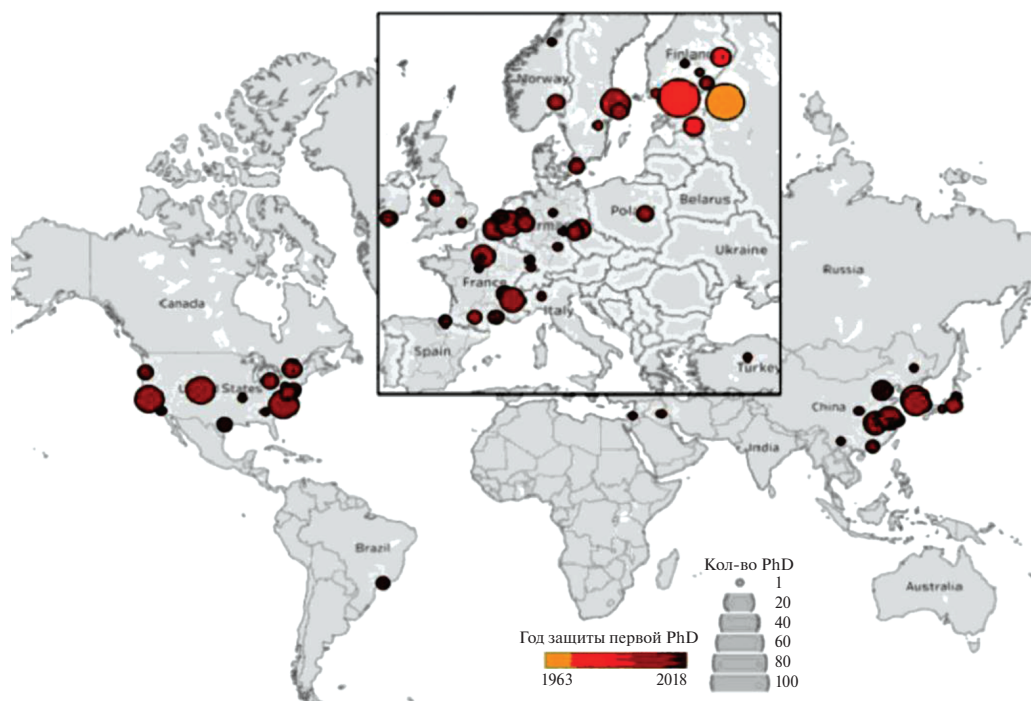


Рис. 2. Страны, где ведутся исследования и разработки по методу МН/АСО [13].

пленок и наноструктур разработаны методические приемы исследований с использованием таких физико-химических методов, как ИК-Фурье- и КР-спектроскопия, эллипсометрия, электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), электронная и атомно-силовая микроскопия, в том числе совмещенная с КР-спектроскопией, химико-аналитические, сорбционные и др. Разработаны и созданы лабораторные установки для реализации синтеза методом МН при атмосферном и пониженном давлении [17–19]. Показана масштабируемость нанотехнологии МН, что важно при создании установок повышенной производительности.

Во второй половине XX в. и начале XXI в. разработана технологическая документация, проведены промышленные испытания и внедрены в реальный сектор экономики инновационные неорганические материалы: модифицированные сорбенты ИВС-1 (ТУ 6-10-1971-84) и ФС-1-3 (ТУ 6-10-1970-84) в авиаприборостроении (потребители АО “Раменский приборостроительный завод” и ремонтные заводы отрасли), шихта нанолегированная (ТУ 5759-428-02068474-2007) для изготовления керамических изоляторов в производстве рентгеновских трубок (потребитель АО “Светлана-Рентген”), производимые на базе ООО “Химическая сборка наноматериалов” и в СПбГТИ(ТУ), титановые импланты с биосовместимыми неорганическими покрытиями для медицины (поставщик ООО “Конмет”).

Таким образом, к началу нынешнего столетия в области работ по МН/АСО создан не только значительный фундаментальный и прикладной задел, но и осуществлено внедрение в реальный сектор экономики неорганических материалов для различных отраслей (авиаприборостроение, вакуумная электроника, электролюминесцентные панели для электроники и смежных отраслей, медицина). Созданный научный и практический задел служит надежной основой как для проведения дальнейших фундаментальных и прикладных исследований, так и для постановки научно-исследовательских, опытно-конструкторских/технологических работ (НИОКР/ОТР), по результатам выполнения которых возможно решение задач широкого внедрения химической нанотехнологии молекулярного наслаивания в различные секторы экономики.

Следует отметить, что особый интерес как в мировом сообществе, так и в России технология МН/АСО представляет для развития нанoeлектроники и смежных отраслей в связи с переходом на топологические размеры ~90 нм (вплоть до постановки разработок по техпроцессам 3–7 нм).

Цель настоящего обзора — представить современное состояние исследований в рамках ведущей научной школы В.Б. Алесковского “Химия высокоорганизованных веществ” за последнее десятилетие, включающих как новые фундаментальные и прикладные результаты по синтезу методом молекуляр-

ного наслаивания инновационных неорганических твердофазных материалов, в том числе наноматериалов, по наиболее перспективным направлениям реализации их в промышленности, так и достижения в области НИОКР по разработке аппаратурно-технологического оформления процесса МН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов для синтеза наноразмерных покрытий по технологии МН/АСО изучены твердофазные матрицы различной химической природы (оксидные, нитридные, металлические, углеродные, кремниевые, органические, композиционные), фазового состава (аморфные, кристаллические, полукристаллические) и геометрической формы (частицы, в том числе наноразмерные и пористые, волокна, трехмерные подложки, изделия заданной формы).

Основными методами исследования синтезированных материалов и продуктов их дальнейших превращений являлись ИК- и КР-спектроскопия, РФА, РФЭС, электронная (СЭМ, ПЭМ) и атомно-силовая микроскопия, ЭСДО, адсорбционные и химико-аналитические методы, а также специальные методики для оценки функциональных характеристик образцов (сорбционных, каталитических, сенсорных, защитных, электрофизических и др.).

Оценивая ситуацию в России с точки зрения перспектив широкого внедрения технологии МН/АСО в различные отрасли промышленности, в том числе с учетом важности решения вопросов импортозамещения, рассмотрены результаты работ, выполненных ВНШ за последние 5–10 лет, а именно:

- результаты фундаментальных исследований;
- прикладные разработки, основанные на технологии МН;
- основные результаты по аппаратурно-технологическому оформлению процесса.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНШ

В ходе работ систематизированы (табл. 1) и экспериментально подтверждены с использованием как физико-химических, так и функциональных исследований структурно-размерные эффекты, проявляющиеся в ходе синтеза по технологии МН [16], сформулированные еще в работах С.И. Кольцова [4].

Силами исследователей ВНШ активно развивается квантово-химическое моделирование процессов МН/АСО, причем не только однокомпонентных [20, 21], но и многокомпонентных (Ti–V, Ti–P) покрытий различного типа [22], что позволило оптимизировать условия проведения процесса синтеза, позволяющие получить покрытие заданного химического состава и строения. В работе [23] предложена аналитическая модель, позволяющая теоретически оценить степень покрытия стенок отверстия в зависимости от параметров процесса АСО и аспектного отношения исследуемой структуры.

Показано, что повышение термоокислительной стойкости при 1500°C зернистых образцов SiC, модифицированных методом МН хромоксидными наноструктурами, обусловлено двухстадийным механизмом процесса: на первой стадии (при низкой температуре) протекает окисление кремния в оксидном слое до SiO₂, а на второй стадии (при высокой температуре) формируется защитная стеклообразная пленка с участием оксида хрома [24].

Впервые исследован процесс МН титаноксидного слоя на поверхности нанотубулярного гидросиликата магния Mg₃Si₂O₅(OH)₄ [25].

Осуществлен синтез по технологии МН и проведено исследование взаимосвязи состава, строения и свойств неорганических оксидных, халькогенидных и нитридных нанопокровов заданной толщины на матрицах различной природы и генезиса:

Таблица 1. Структурно-размерные эффекты и их взаимосвязь с синтетическими возможностями метода МН

Синтетические возможности метода МН	Структурно-размерные эффекты в продуктах МН
Синтез монослоев в режиме самоорганизации (от 1 до 4 циклов МН)	Эффект монослоя — резкое изменение свойств материала после 1–4 циклов МН
Синтез слоя заданной толщины с мономолекулярной точностью (начиная с 4–6 циклов МН)	Эффект перекрытия подложки — физическое перекрытие поверхности после 4–6 циклов МН
Синтез многокомпонентных моно- и нанослоев	Эффект многокомпонентной системы — закономерное или неаддитивное (эффект синергизма) изменение свойств материала при заданном соотношении и взаимном расположении моно- и нанослоев
Регулирование скорости образования, фазового состава и строения формируемых в процессе МН химически связанных с поверхностью структур	Эффект взаимного согласования структуры поверхности подложки и наращиваемого слоя — влияние на условия фазообразования и твердофазные реакции в системе ядро–оболочка

- титаноксидных на поверхности высокопористых силикатных [26, 27] и алюмооксидных [26–28] образцов, а также высокодисперсного ZrO_2 [29];
- фосфороксидных на поверхности дисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [30];
- оксидных диэлектрических слоев на поверхности металлов [31, 32] и полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [33];
- металлооксидных нанопокровов на поверхности кварцевых оптических волокон [34];
- сверхтонких покровов на основе халькогенидов цинка и кадмия на полупроводниковых подложках [35, 36];
- нитридных покровов на основе Si_3N_4 [37, 38], TiN [39] и AlN [40, 41] на матрицах различной геометрии;
- нанослоев TiC на поверхности пористой матрицы из металлического никеля [42];
- моно- и поликомпонентных элементоксидных наноструктур, привитых к поверхности пленок полиэтилена [43] и политетрафторэтилена [44].

Группа ВНШ, работающая в ДГУ, разрабатывает технологии получения наноразмерных оксидных покровов сложного химического состава (поликомпонентных Ti-V [45], Al-V [46], Ti-Mo [47] и Al-Mo [48]) и гибридных органо-неорганических покровов [49–52]. Следует отметить, что разработанные коллективом методики нанесения покровов сложного состава носят не только фундаментальный, но и прикладной характер [53–55].

Выполнена оценка реакционной способности поверхности твердых тел, используемых в качестве матриц в нанотехнологии МН [56]. Участниками ВНШ из МГУ обобщены работы по химическому модифицированию органическими структурами поверхности наноразмерных матриц различной химической природы: оксидных [57–60], полупроводниковых [61], металлических наночастиц [59, 62], графена [63, 64], детонационных наноалмазов [65–68], где отражено и применение метода МН. Сотрудниками СПбГТИ(ТУ) проведен анализ направлений использования и тенденций развития и практического применения технологий МН в промышленности [69].

Новый импульс в развитии в последние годы получила одна из модификаций метода МН, предназначенная для жидкофазного создания покровов на материалах с высокой ионностью связей (метод ионного наслаивания, Successive ionic layers deposition, SILD), развиваемая в СПбГУ. Группой отработана методика получения структурно упоря-

доченных 2D-покровов на основе оксидов различного химического состава [70–73].

Коллектив научной школы активно развивает и методологию исследования тонких поверхностных слоев, наноструктур и нанопокровов, синтезируемых в процессе МН. Если в XX в. для анализа протекания процесса и состава покровов активно разрабатывались возможности эллипсометрии [74] и ИК-спектроскопии тонких пленок [75, 76], то в настоящее время их дополняют атомно-силовая микроскопия [77–79] и ЭСДО [28, 80].

Коллективом ВНШ подготовлен ряд монографий [22, 26, 27, 59, 79–83] и учебных материалов для высшей школы по различным аспектам исследования и применения метода МН/АСО в нанотехнологиях.

Следует отметить, что ВНШ активно расширяет круг организаций, развивающих или использующих МН/АСО в исследованиях или производстве. Коллектив ВНШ с 1996 г. по настоящее время организует и проводит ряд международных научных конференций: “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии” (1996–2004 гг.), “Химия поверхности и нанотехнология” (1999–2012 гг.), “Атомно-слоевое осаждение: Россия” (2015, 2017, 2021, 2023 гг.)

ПРИКЛАДНЫЕ РАЗРАБОТКИ ВНШ

Как отмечено выше, к началу XXI в. накоплен значительный научно-практический потенциал в области работ по МН, что позволило определить виды и области применения инновационных неорганических материалов, часть из которых уже была внедрена в производство.

Модифицированные сорбенты ИВС-1 и ФС-1-3, разработанные для стабилизации газовой среды внутри герметичных авиаприборов с целью повышения их эксплуатационной надежности, до настоящего времени поставляются на промышленные предприятия. Нанолегированная шихта с пониженной на 100°C температурой спекания с начала XXI в. регулярно поставляется для изготовления керамических изоляторов в производстве рентгеновских трубок.

Анализ ситуации в мире в области прикладных работ по МН/АСО, по данным Агентства маркетинговых исследований DISCOVERY Research Group (ООО “Дискавери РГ”, Москва, drgroup.ru) [84], позволяет сделать вывод, что определяющими являются полупроводники, электроника, промышленность медицинского назначения, солнечная

энергетика, оптика, сорбционно-каталитические неорганические материалы и изделия и др.

Согласно данным зарубежных исследований, размер мирового рынка оборудования МН/АСО в 2016 г. оценивался в 1.09 млрд \$ США [85], в 2022 — уже в 2.38 млрд \$ США [86], а к 2030–2031 гг., по прогнозам различных исследований, должен достичь от 5.8 [86] до 6.8 млрд \$ США [87]. Общий же объем рынка материалов и изделий, получаемых по технологии МН/АСО, к 2029 г. может достичь 22.16 млрд \$ США [88], а по более оптимистичным прогнозам — 89.9 млрд \$ США в 2032 г. [89].

Следует отметить, что Азиатско-Тихоокеанский регион доминирует на мировом рынке оборудования МН/АСО в первую очередь благодаря развитию электронной и полупроводниковой промышленности, в основном в Китае [84]. Укоренившаяся база производства электроники в Китае, Южной Корее и на Тайване привела к увеличению спроса на технологии МН/АСО. Рост индустриализации и увеличение числа отраслей в развивающихся странах, таких как Китай и Индия, открывают многочисленные ранее неиспользованные возможности. Кроме того, Китай, Индонезия, Япония, Южная Корея и Тайвань привели к росту рынка технологии МН (ALD) благодаря увеличению производства и установки солнечных батарей.

Рынок продукции МН/АСО сегментирован на:

- полупроводниковую электронику (формирование наноразмерных оксидных затворов, создание барьерных и изолирующих слоев, затворных электродов, пассивация поверхности элементов электроники); планируется, что указанный сегмент применения технологии МН будет развиваться наиболее динамично (до 2032 г. на уровне 21.0% [89]);
- элементы солнечной энергетики (создание солнечных панелей);
- электронные устройства (высокочувствительные датчики, магнитные головки, запоминающие устройства, плоскостельные дисплеи);
- материалы медицинского назначения (биосовместимые импланты);
- оптические устройства (нанесение антибликовых просветляющих покрытий для улучшения качества изображения);
- топливные элементы (химические барьеры для защиты активных материалов химических источников тока и ионных аккумуляторов от деградации);
- термоэлектрические материалы.

Достаточно полный перечень направлений применения метода МН для создания наноматериалов с заданным составом, строением и функциональными свойствами представлен в работах [69, 90–97]. Естественно, что столь широкий фронт реализации технологии МН/АСО не может эффективно и динамично развиваться в рамках только одной или нескольких научно-технологических групп ВНШ в России. В данном обзоре рассмотрены только направления, развиваемые в России в рамках ВНШ “Химия высокоорганизованных веществ”, представленные преимущественно в публикациях последних 5–10 лет.

Практические разработки коллектива ВНШ в области микро- и нанoeлектроники сосредоточены в основном на создании тонких *high-k* диэлектрических слоев (в том числе легированных и нестехиометрических) и изделий (мемристоров и суперконденсаторов) на их основе.

Закономерное уменьшение толщины подзатворных диэлектриков КМОП-транзисторов привело к необходимости использования материалов с более высокой диэлектрической проницаемостью [98–100]. Группой ВНШ в МФТИ, созданной учеником В.Б. Алесковского профессором А.П. Алехиным, отработана технология получения диэлектрических слоев на основе не только различных самостоятельных оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 и Ta_2O_5), но и двух- ($\text{HfO}_2\text{—ZrO}_2$ [101], $\text{HfO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ [102], $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ [103]) и трехкомпонентных ($\text{HfO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ [104]) соединений регулируемого состава.

Разрабатываются процессы получения методом МН/АСО тонких металлических [105] и слоистых халькогенидных пленок (MoS_2 [106] и WS_2 [107]), а также оксидных пленок с управляемой нестехиометрией [108–110]. Проведенные исследования позволили создать ячейки энергонезависимой памяти (мемристоров) с нанослоями различного состава [111–113], часть из которых защищена патентами [114, 115]. Проведены первые исследования по сборке наноламинантных структур [116, 117].

На базе тонких покрытий с высокой диэлектрической проницаемостью в СПбГТИ(ТУ) и МФТИ разработан ряд конструкций энергоемких малоразмерных конденсаторов (так называемых “суперконденсаторов”) [118–121].

В 2019 г. АО “СКТБ Кольцова” при участии СПбГТИ(ТУ) приступило к разработке технологии изготовления с использованием метода МН оптически прозрачных электролюминесцентных информационных панелей.

Дополнительные возможности дает использование технологии МН/АСО при синтезе на поверхности высокопористых керамических матриц. Формирование во внутривыводном пространстве материала наноразмерных покрытий позволяет не только с высокой точностью регулировать эффективный диаметр пор и тем самым осуществлять сепарацию компонентов газовой или жидкостной смеси продуктов, но и (поскольку металлооксидные наноразмерные структуры могут проявлять каталитическую активность в реакциях дегидрирования отделяемого продукта) создавать энергоэффективные каталитические мембранные реакторы [122–124] (работы проводятся совместно с Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)). При этом активностью и селективностью такого реактора можно тонко управлять, организуя обработку матрицы разными реагентами в требуемой последовательности [122].

Учитывая высокую активность наноструктур, привитых на поверхности инертной матрицы (в табл. 1 эффект монослоя), технология МН перспективна для создания адсорбционно-чувствительного слоя сенсорных систем. Это направление использования технологии развивают группы ВНШ в СПбГТИ(ТУ) (совместно с Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)) и СПбГУ. При этом в зависимости от химического состава и строения формируемых наноструктур и физико-химических характеристик матрицы полученные системы обладают высокой селективностью к определенным анализам и могут быть активны как в газовой [125–127], так и в жидкостной сенсорике [128, 129].

В СПбГТИ(ТУ) разработаны подходы к повышению чувствительности и стабильности в экстремальных условиях волоконно-оптических датчиков на основе интерферометров Фабри–Перо. Чувствительный слой заданной толщины, нанесенный методом МН на торец оптического волокна, при давлении или температуре приводит к увеличению отражаемой мощности, что позволяет повысить чувствительность и стабильность работы датчика [130, 131].

Коллективом ВНШ разрабатываются методики получения по технологии МН/АСО на различных по природе и геометрическим характеристикам матрицах наноразмерных пленочных покрытий на основе Al_2O_3 [132–134], TiO_2 [135], Y_2O_3 [136] и Ta_2O_5 [132]. Такие покрытия, в зависимости от функционального назначения и условий эксплуатации, мо-

гут выступать как защитные (например, для предотвращения контакта серебряных изделий с загрязненной воздушной средой), просветляющие [134], изолирующие (диэлектрические) [132, 136] или, наоборот, проводящие [135].

В ортопедии для замены костных тканей часто используют металлические (обычно титановые) импланты. Технология МН позволяет за счет нанесения тонких покрытий на основе не отторгаемых организмом материалов повысить биосовместимость таких имплантов. Некоторые коллективы ВНШ в последние годы работали в этом направлении.

Проводившиеся в 2010–2015 гг. в МФТИ исследования по созданию биоактивных наноразмерных покрытий на основе оксидов (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5) на титановых имплантах, вводимых в костную ткань, получили закономерное завершение получением патентов на изобретения (например, [137, 138]). Как отмечалось выше, такие импланты производят в ООО “Конмет”. Аналогичные исследования по созданию биосовместимых покрытий различного химического состава осуществляли и в СПбГУ [82, 139–141], что также завершилось регистрацией патента на технологию получения на титановых имплантах кальций-фосфатных наноструктур [142].

В ДГУ на основе МН разработаны приемы придания нанесенному биосовместимому покрытию дополнительных антибактериальных свойств (например, легирование покрытия на основе TiO_2 углеродом или азотом ($\text{TiO}_2 : \text{C}$ и $\text{TiO}_2 : \text{N}$) или формирование композиционного титан-ванадийоксидного покрытия [143]). Испытания полученных образцов показали высокую антибактериальную активность покрытий по отношению к бактериальным культурам *S. aureus* и *E. coli* [143] и обеспечили получение двух патентов [144, 145].

В СПбГТИ(ТУ) технология МН используется также для создания керамических материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, а именно:

- для получения керамики с низкой температурой спекания (нанесение на поверхность предкерамических материалов элементнооксидного монослоя на основе V_2O_5 , TiO_2 или Cr_2O_3 позволяет снизить температуру спекания материала на $\sim 100^\circ\text{C}$ [146]);
- для повышения термоокислительной стойкости керамики на основе SiC [24].

Группой ВНШ в ДГУ предложен способ получения наноразмерных гомогенных аморфных диэлект-

рических покрытий на основе оксидной ($\text{TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$) [147] или оксокарбидной (AlSiON) [52, 148] керамики, основанный на отжиге синтезированных (на воздухе для получения оксидного покрытия или в инертной среде для оксокарбидных соединений) гибридных органо-неорганических покрытий.

С использованием дисперсных материалов, химически модифицированных по технологии МН/АСО, созданы органо-неорганические композиты различного функционального назначения с улучшенными характеристиками [149].

Одно из направлений использования технологии МН, развиваемое в рамках ВНШ, — химическая прививка к активным центрам полимерной матрицы активных неорганических структур, способных накапливать и длительно удерживать электрический заряд [44, 150, 151]. В случае формирования сложных (двухкомпонентных и более) группировок возможен синергический эффект (табл. 1), существенно (вплоть до температур перехода матрицы в вязкотекучее состояние или ее термодеструкции) повышающий термическую стойкость полимерного электрета [150, 151]. Ряд материалов, обладающих высоким электретным эффектом, защищен патентами [152–155].

Необходимо отметить, что коллектив ВНШ рассматривает возможность расширения области применения уже выпускаемых материалов, получаемых по технологии МН/АСО. Так, на основе ванадий-содержащего индикаторного силикагеля ИВС-1 предложен способ контроля сроков годности различных видов продукции [156].

Согласно проведенному в [89] анализу, расширению рынка оборудования и продуктов МН будут способствовать:

- рост направлений применения технологии МН в полупроводниковой микроэлектронике;
- широкое внедрение автоматизации производства;
- тенденция миниатюризации электронных компонентов;
- увеличение использования МН/АСО в солнечных элементах;
- внедрение технологии МН/АСО в производстве медицинского оборудования.

Таким образом, учитывая тенденции развития зарубежного рынка продукции, создаваемой с применением МН/АСО, а также результаты работ отечественных ученых в этом направлении, можно полагать, что объем рынка в России также должен постепенно увеличиться.

РАЗВИТИЕ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА МН

Широкое и успешное внедрение производимой по технологии МН продукции невозможно без наличия соответствующего оборудования. Ряд зарубежных компаний успешно заполняют указанную нишу, производят и продают различные варианты установок АСО как для промышленности, так и для исследовательских целей. К таким компаниям можно отнести Beneq Oy, Picosun Oy, Cambrios Technologies Corp, Oxford Instruments, Cambridge Nanotech и др.

Рынок установок МН/АСО в России сформирован исключительно за счет импорта, так как оборудование данного типа в России практически не производится. По данным Агентства маркетинговых исследований DISCOVERY Research Group [84], в период 2012–2018 гг. в Россию были поставлены: компанией Beneq Oy (Финляндия) — 1 установка, Picosun Oy (Финляндия) — 4 установки, Sentech Instruments GmbH (Германия) — 1 установка и LC Odomer Inc. (США) — 2 установки. Общий объем поставок за указанный период составил более 3 млн \$ США. В целом к 2023 г. финские компании Beneq Oy и Picosun Oy поставили на рынок России около двух десятков установок, в основном в вузы (СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, СПбПУ Петра Великого, МФТИ, ЮФУ и др.).

Учитывая тенденции развития зарубежного рынка, современную ситуацию, связанную с санкциями против России, следует предположить, что в будущем объем рынка продукции МН и, следовательно, установок МН в России должен постепенно расти.

В России есть отдельные группы, которые изготавливают и даже продают лабораторные установки МН вакуумного типа. Однако указанные работы не решают задачи разработки конструкторской документации и организации промышленного производства необходимого оборудования. Поэтому в последние пять лет (2019–2023 гг.) основные усилия коллектива ВНШ на кафедре ХН и МЭТ в СПбГТИ(ТУ) были направлены на разработку технической документации и организацию серийного изготовления установок МН проточно-вакуумного типа как наиболее востребованных на рынке. Существенный прорыв в развитии НИОКР/ОТР по организации промышленного производства установок МН и технологий создания инновационных материалов в связи с их применением в последние годы обусловлен частичной финансовой поддержкой указанных работ со стороны Минобрнауки России.

В качестве победителя конкурса “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.” СПбГТИ(ТУ) силами кафедры ХНиМЭТ в 2019–2020 гг. выполнял работу “Разработка технологических процессов и оборудования для создания инновационных адсорбционно-каталитических и керамических материалов на основе твердофазных матриц с модифицированной методом молекулярного наплавления поверхностью” (соглашение № 05.607.21.0328 от 23.12.2019 г.). Индустриальным партнером выступало ООО “Инжиниринговый центр “Цифровые платформы” при поддержке ООО “Ботлихский радиозавод” (ООО “БРЗ”). При выполнении проекта были разработаны технологии и оборудование для получения по методу МН нанолегированной шихты, используемой при изготовлении керамических конденсаторов в производстве рентгеновских трубок, а также экспериментальная укрупненная установка проточного типа для получения модифицированных сорбентов ИВС-1 и ФС-1-3 для изделий авиаприборостроения.

Следует отметить, что первая лабораторная установка МН вакуумного типа была изготовлена в начале 1970-х гг. В.Е. Дроздом, аспирантом кафедры химии твердых веществ (руководитель – профессор С.И. Кольцов) [157]. Типовая схема автоматизированной вакуумной установки (рис. 3) включает следующие основные узлы: обогреваемый химический реактор (3), вакуумный насос (1), систему подачи реагентов (11), блок автоматизации, а также комму-

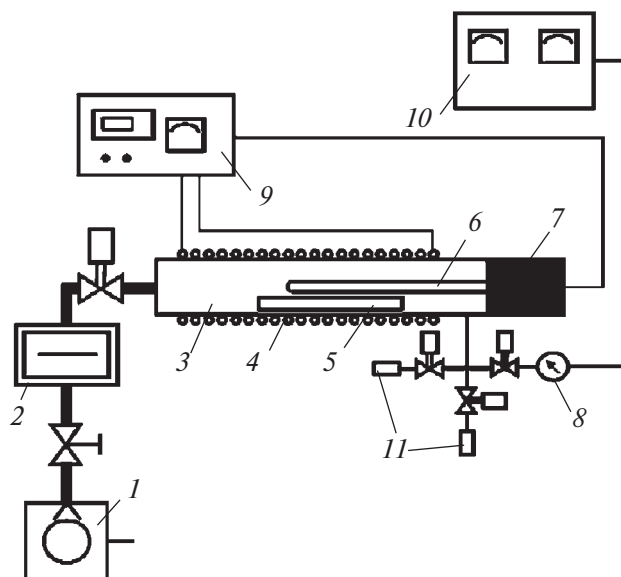


Рис. 3. Схема типовой установки молекулярного наплавления вакуумного типа: 1 – вакуумный насос; 2 – ловушка; 3 – реактор; 4 – нагревательная спираль; 5 – подложка; 6 – карман для термопары; 7 – вакуумное уплотнение; 8 – вакуумметр; 9 – вторичный прибор для контроля и поддержания температуры; 10 – вторичный прибор для контроля давления; 11 – источники с реагентами.

тирующие и контролирующие вакуум (8), температуру (9) и расход газа (10) элементы.

При выполнении НИОКР/ОТР по соглашению № 05.607.21.0328 от 23.12.2019 г. были разработаны и изготовлены экспериментальные установки МН проточно-вакуумного типа (рис. 4, 5) для нанесения функциональных нанопокровов на поверхность оптических кварцевых волокон – компонентов

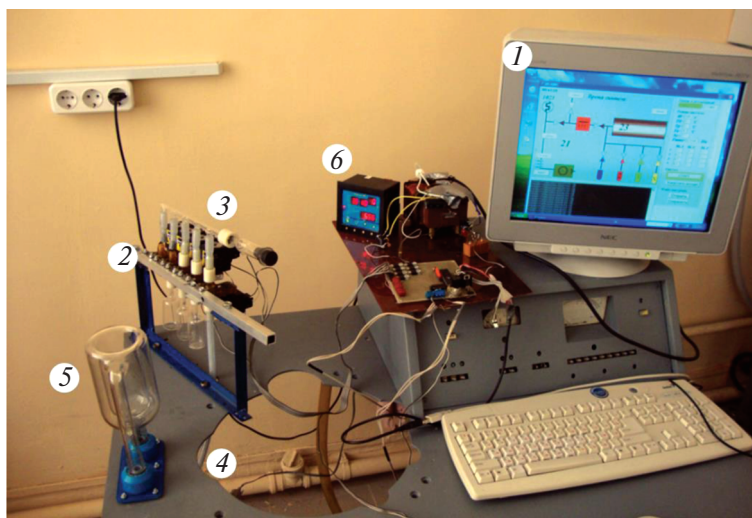


Рис. 4. Автоматизированная проточно-вакуумная установка МН для нанесения функциональных нанопокровов на оптические кварцевые волокна: 1 – блок управления; 2 – блок источников реагентов; 3 – реактор; 4 – вакуумный насос; 5 – ловушка; 6 – терморегулятор.

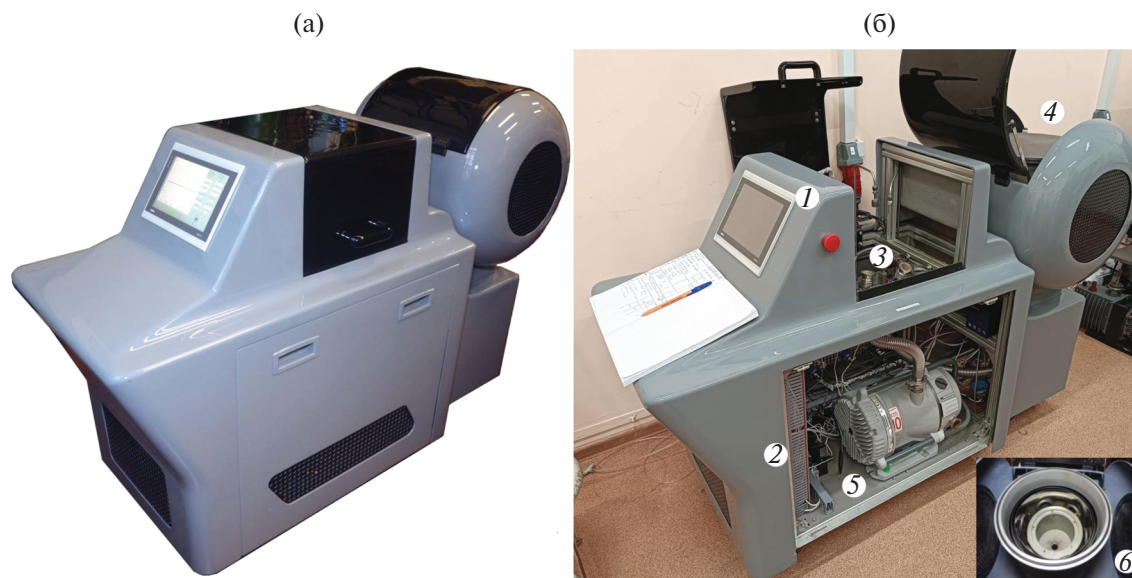


Рис. 5. Пилотная автоматизированная установка МН: а – общий вид, б – основные узлы установки: 1 – сенсорный экран; 2 – узел автоматизации; 3 – узел источников реагентов с системой напуска; 4 – реакторный блок; 5 – вакуумный насос; 6 – объемный реактор с нагревателями.

волоконно-оптических датчиков [130] и элементов электронной техники (полупроводниковых и стеклянных пластин диаметром до 150 мм). Особенностью конструкций таких установок является высокая степень унификации комплектующих, а также масштабируемость. Наиболее вариативной частью таких устройств является химический реактор, требования к которому определяются в основном размерами обрабатываемого материала или изделия. Остальные узлы (вакуумный насос, источник реагентов и блок автоматизации) существенно не изменяются.

В соответствии с соглашением № 075-11-2021-037 от 24.06.2021 г., заключенным между Минобрнауки России и ООО “Ботлихский радиозавод”, последнему предоставлена субсидия на реализацию в 2021–2023 гг. комплексного проекта “Создание высокотехнологичного производства оборудования для нанесения функциональных нанопокровов по технологии молекулярного наплаивания”, где головным исполнителем проекта является СПбГТИ(ТУ).

В настоящее время силами СПбГТИ(ТУ) совместно с ООО “Инжиниринговый центр молекулярного наплаивания” (ООО “ИЦМН”) разработана конструкторская и технологическая документация на изготовление установок МН проточно-вакуумного типа, изготовлены экспериментальные и опытные образцы установок (рис. 6, 7) и проведены их предварительные испытания. По завершении работ вся необходимая документация будет передана ООО “БРЗ” для организации промышленного про-

изводства установок молекулярного наплаивания, выпуск которых планируется начать в 2024 г.

Фотографии установок, представленных на рис. 5–7, наглядно иллюстрируют отмеченную вариативность в конструкции установок проточно-вакуумного типа, связанную в основном с размерами реактора. В зависимости от задач количество источников реагентов и транспортных линий обычно составляет 4–6.

Сравнение характеристик изготовленных опытных установок проточно-вакуумного типа (рис. 5–7), согласно результатам их испытаний, с зарубежными образцами свидетельствует о том, что отечественные устройства по параметрам процесса в целом соответствуют характеристикам установок финских компаний Veneq Oy и Picosun Oy: температура синтеза до 500°C; давление в реакторе 1–5 мбар (100–500 Па); потребляемая мощность 4–10 кВт. Отечественные установки пока имеют ручную загрузку подложек, тогда как зарубежные оснащены полуавтоматическими модулями. Характеристики покрытий по равномерности толщины и конформности у сравниваемых устройств идентичны.

Развиваются и жидкостные методы реализации процессов МН. Так, для нанесения покрытий по технологии ионного наплаивания в СПбГУ разработана автоматизированная установка [158].

Возможности ВНШ “Химия высокоорганизованных веществ” расширяются в связи с созданием в соответствии с соглашением с Минобрнауки



Рис. 6. Установка МН проточно-вакуумного типа с реактором объемом 30 л: 1 — общий вид установки; 2 — реактор; 3 — блок подачи реагентов; 4 — блок автоматизации.

России № 075-15-2021-028 от 24.03.2021 г. Первого всероссийского Инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания (ИЦТМН).

В настоящее время в составе ИЦТМН функционируют научно-исследовательская и технологическая лаборатории, оснащенные современными приборами и технологическими установками МН. В составе ИЦТМН работают сотрудники кафедры ХНиМЭТ, привлекаются ученые из других организаций. Партнерами ИЦТМН являются ООО “Вириал”, АО “Светлана-Рентген”, АО “Феррит-Домен”, ООО “ИЦМН”, ООО “Химическая сборка наноматериалов”, АО “Раменский приборостроительный завод” и др. При проведении фундаментальных и прикладных исследований ИЦТМН активно сотрудничает с академическими институтами (ИНХС РАН, ИОНХ РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН).

Наряду с перечисленными выше направлениями, развиваемыми ИЦТМН, важной задачей является создание необходимых для процесса МН реагентов, что неразрывно связано с развитием малотоннажной химии. АО “СКТБ Кольцова” в настоящее время организует на своей базе производство наиболее востребованных реагентов для процесса МН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в настоящем обзоре результаты работ, проводимых в области МН/АСО, свидетельствуют о том, что сформулированные более полувека назад идеи В.Б. Алесковского, положенные в основу ведущей научной школы “Химия высокоорганизованных веществ”, развиваются не только в России, но и во многих ведущих и развивающихся странах.

Сегодня мировой рынок оборудования и химических реагентов, используемых для производства



Рис. 7. Установки МН проточно-вакуумного типа с щелевым реактором: 1 – общий вид установки; 2 – щелевой реактор.

пленок по технологии МН/АСО, оценивается примерно в 3 млрд \$ США.

Результаты последних НИОКР/ОТР позволяют с уверенностью смотреть в завтрашний день, когда технология МН и в России займет одно из ведущих мест в высокотехнологичных процессах. Важнейшим аргументом в пользу жизнеспособности и успешного развития ВНШ “Химия высокоорганизованных веществ” служит тот факт, что исследования и технологические разработки в указанном направлении активно развиваются во многих странах.

На базе полученных в последние годы результатов и тенденций развития высокотехнологичных производств можно сформулировать следующие перспективные области практического применения нанотехнологии МН:

- микро- и наноэлектроника (планарная технология ИС, подзатворные диэлектрики, полупроводниковые и проводящие покрытия);
- элементы суперконденсаторов, солнечных батарей, мемристорных устройств, электролюминесцентных изделий, сенсоров;

- полимерные и неорганические электреты материалы и изделия на их основе;
- сорбционно-каталитические материалы, в том числе мембранные каталитические системы для получения водорода, этилена;
- керновые пигменты и наполнители, керамические композиционные материалы и изделия на их основе;
- нанопокртия различного функционального назначения: защитные, прочностные, антифрикционные, коррозионно-стойкие, огнегасящие, термостойкие.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа подготовлена в рамках выполнения программы развития Первого всероссийского Инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2021-028).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устюжанина Е.В., Евсюков С.Г., Петров А.Г. и др. Научная школа как структурная единица научной деятельности. М.: ЦЭМИ РАН, 2011. 73 с.
2. Алесковский В.Б. Основная гипотеза и опыт приготовления некоторых активных твердых тел. Дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1952. 374 с.
3. Алесковский В.Б., Кольцов С.И. // НТК ЛТИ им. Ленсовета. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1965. С. 67.
4. Кольцов С.И. Синтез твердых веществ методом молекулярного наслаивания. Дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1971. 383 с.
5. Hanke W.V., Bienert R., Jerschke W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. V. 414. № 2. P. 109. <https://doi.org/10.1002/zaac.19754140203>
6. Damyanov D., Mekhandzhiev D. // Изв. химия Българ. АН. 1976. Т. 9. № 2. С. 294.
7. Ольман Г. // Изв. химия Българ. АН. 1980. Т. 18. № 1. С. 48.
8. Suntola T., Pakkala A., Lindfors S. Pat. FI 57975 C. Publ. 10.11.1980. Menetelmä ja laite yhdisteohutkalvojen kasvatuksessa - Förfarande och anordning vid uppbyggande av tuna föreingshinnor.
9. Айдыл А.К., Таммак А.-А.А. // Ученые записки Тартусского ун-та. Тарту, 1983. Вып. 655. С. 120.
10. Öhlmann G. // Z. Chem. 1984. V. 24. № 5. P. 161. <https://doi.org/10.1002/zfch.19840240502>

11. Multia J., Karppinen M. // Adv. Mater. Interfaces. 2022. V. 9. № 15. P. 2200210. <https://doi.org/10.1002/admi.202200210>
12. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: Прогноз направления исследований / Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С., Аливисатоса П. М.: Мир, 2002. 291 с.
13. Aarik J., Aav J., Ahvenniemi E. et al. // EuroCVD 22 - Baltic ALD 16 Conf. June 24–28, 2019. Luxembourg, 2019. P. 1.
14. Малыгин А.А. Теоретические и экспериментальные основы технологии модифицирования поверхности дисперсных и пористых материалов методом молекулярного наплавления. Дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1991. 413 с.
15. Малыгин А.А., Малков А.А., Соснов Е.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 11. С. 1939.
16. Кольцов С.И., Малыгин А.А., Малков А.А., Соснов Е.А. Фундаментальные и прикладные основы нанотехнологии молекулярного наплавления. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2021. 279 с.
17. Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M. // Chem. Vap. Deposition. 2015. V. 21. № 10–12. P. 216. <https://doi.org/10.1002/cvde.201502013>
18. Ahvenniemi E., Akbashev A.R., Ali S. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. V. 35. № 1. P. 010801. <https://doi.org/10.1116/1.4971389>
19. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 8. С. 967. <https://doi.org/10.31857/S0044461821080028>
20. Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. // Журн. общей химии. 2020. Т. 90. № 5. С. 795. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20050212>
21. Drozdov E.O., Buzina D.V., Malkov A.A., Malygin A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 12. P. 2870. <https://doi.org/10.1134/S1070363222120398>
22. Drozdov E.O., Dubrovenskii S.D. // New Materials: Preparation, Properties and Applications in the Aspect of Nanotechnology / Eds. Syrkov A.G., Levine K.L. N.Y.: Nova Science Publishers, 2020. P. 65.
23. Фадеев А.В., Руденко К.В. // Журн. тех. физики. 2018. Т. 88. № 8. С. 1264. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.08.46319.2625>
24. Анисимов К.С., Малков А.А., Малыгин А.А. // Журн. общей химии. 2014. Т. 84. № 12. С. 1954.
25. Bodalyov I.S., Malkov A.A., Maslennikova T.P. et al. // Mater. Today Chem. 2019. V. 11. P. 156. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.10.013>
26. Sosnov E.A., Malkov A.A. // Chemisorption: Properties, Reactions and Uses / Ed. Norup M. NY: Nova Science Publishers, 2019. P. 29.
27. Malkov A.A., Sosnov E.A., Malygin A.A. // Adv. Materials Sci. Res. 2022. V. 55. P. 1.
28. Малков А.А., Кукушкина Ю.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1303. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2012012X>
29. Малков А.А., Васильева К.Л., Альмяшева О.В., Малыгин А.А. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 5. С. 736.
30. Малков А.А., Чернякова Н.В., Числов М.В., Малыгин А.А. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 5. С. 545.
31. Абдулагатов А.И., Оруджев Ф.Ф., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М. // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 8. С. 1015.
32. Ежовский Ю.К., Михайловский С.В. // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 2. С. 110. <https://doi.org/10.31857/S0544126922020053>
33. Ежовский Ю.К. // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 2. С. 106. <https://doi.org/10.1134/S0544126919020030>
34. Малыгин А.А., Антипов В.В., Кочеткова А.С., Буймистрюк Г.Я. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 1. С. 17.
35. Ежовский Ю.К. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1413. <https://doi.org/10.7868/S0044453714090155>
36. Ежовский Ю.К., Захарова Н.В. // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 1. С. 21. <https://doi.org/10.7868/S054412691601004X>
37. Ежовский Ю.К., Михайловский С.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 439. <https://doi.org/10.7868/S004445371803007X>
38. Ежовский Ю.К., Михайловский С.В. // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 4. С. 272. <https://doi.org/10.1134/S0544126919030049>
39. Абдулагатов А.И., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М. // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 6. С. 413. <https://doi.org/10.31857/S0544126920050026>
40. Абдулагатов А.И., Рамазанов Ш.М., Даллаев Р.С. и др. // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 2. С. 131. <https://doi.org/10.7868/S0544126918020059>
41. Абдулагатов А.И., Амашаев Р.Р., Ашурбекова К.Н. и др. // Журн. общей химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1381. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18080231>
42. Земцова Е.Г., Морозов П.Е., Семенов Б.Н. и др. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 1. С. 162. <https://doi.org/10.1134/S0044460X1901027X>
43. Кочеткова А.С., Семенова В.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 8. С. 1150. <https://doi.org/10.31857/S0044461820080113>
44. Радюк Е.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 8. С. 1036. <https://doi.org/10.1134/S0044461819080115>
45. Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К. и др. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 7. С. 835. <https://doi.org/10.31857/S0044461821070045>
46. Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К. и др. // Журн. общей химии. 2022. Т. 92. № 8. С. 1310. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22080182>

47. Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1490. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100181>
48. Максумова А.М., Бодалёв И.С., Сулейманов С.И. и др. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 4. С. 384. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2304005X>
49. Абдулагатов А.И., Ашурбекова К.Н., Ашурбекова К.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 3. С. 305.
50. Ashurbekova K., Abdulagatov I., Abdulagatov A. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 62. P. 8778. <https://doi.org/10.1039/d0cc04195e>
51. Амашаев Р.Р., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 1078. <https://doi.org/10.31857/S0044453721070049>
52. Ashurbekova K., Ashurbekova K., Saric I. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. № 17. P. 2160. <https://doi.org/10.1039/d0cc07858a>
53. Амашаев Р.Р., Абдулагатов А.И., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х. Пат. RU 2749573 С9. Оpubл. 15.06.2021. Способ получения тонких пленок карбида кремния на кремнии пиролизом полимерных пленок, полученных методом молекулярно-слоевого осаждения.
54. Амашаев Р.Р., Абдулагатов А.И., Абдулагатов И.М. Пат. RU 2784496 С1. Оpubл. 28.11.2022. Способ формирования пленок карбида вольфрама на гетероструктуре вольфрам-кремний пиролизом пленки полиамида, полученного методом молекулярно-слоевого осаждения.
55. Максумова А.М., Максумова И.М., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И. Пат. RU 2802043 С1. Оpubл. 22.08.2023. Способ получения нанопленок диоксида титана, легированного молибденом, с использованием технологии атомно-слоевого осаждения.
56. Ежовский Ю.К. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 117. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19020039>
57. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 7. С. 1101. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19070163>
58. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 1. С. 5. <https://doi.org/10.31857/S0044461820010016>
59. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю., Кулакова П.И. Химия поверхности неорганических наночастиц. М.: Техносфера, 2020. 380 с.
60. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю. // Журн. общей химии. 2021. Т. 91. № 5. С. 794. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21050188>
61. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 1819.
62. Оленин А.Ю., Коротков А.С., Ягов В.В., Лисичкин Г.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 1. С. 107. <https://doi.org/10.31857/S0044453721010210>
63. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // Журн. общей химии. 2020. Т. 90. № 10. С. 1601. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20100157>
64. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2022. Т. 63. № 6. С. 375.
65. Кулакова И.И., Переяславцев А.Ю., Лисичкин Г.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2019. Т. 60. № 5. С. 325.
66. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В., Яковлев Р.Ю. Химическое модифицирование поверхности детонационного наноалмаза. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2019. 94 с.
67. Яковлев Р.Ю., Мингалев П.Г., Леонидов Н.Б., Лисичкин Г.В. // Химико-фармацевт. журнал. 2020. Т. 54. № 4. С. 29. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2020-54-4-29-44>
68. Badun G.A., Chernysheva M.G., Gus'kov A.V. et al. // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. № 5. P. 361. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1685982>
69. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 9. С. 1104. <https://doi.org/10.31857/S0044461821090024>
70. Tolstoy V., Kaneva M., Fedotova N., Levshakova A. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 12. P. 20122. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.087>
71. Tolstoy V.P., Kaneva M.V., Lobinsky A.A., Koroleva A.V. // J. Alloys Compd. 2020. V. 834. P. 155205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155205>
72. Kaneva M.V., Reveguk A.A., Tolstoy V.P. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 8. P. 11672. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.025>
73. Толстой В.П., Гулина Л.Б., Мелешко А.А. // Успехи химии. 2023. Т. 92. № 3. RCR5071. <https://doi.org/10.57634/RCR5071>
74. Громов В.К. Введение в эллипсометрию. Л.: Изд-во ЛУ, 1986. 192 с.
75. Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films. John Wiley & Sons, 2003. 733 p.
76. Толстой В.П. Введение в оптическую абсорбционную спектроскопию наноразмерных материалов. СПб.: СОЛО, 2014. 187 с.
77. Соснов Е.А., Кочеткова А.С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 5. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S0207352819010189>
78. Соснов Е.А., Трубина Т.С., Курдюков Д.А., Малыгин А.А. // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 5. С. 458. <https://doi.org/10.1134/S0132665119050123>
79. Sosnov E.A., Tsipanova A.S. // Adv. Mater. Sci. Res. 2023. V. 63. P. 119.

80. *Sosnov E.A., Malkov A.A.* // Opt. Spectrosc.: Technology, Properties and Performance / Ed. Tomozeiu N. N.Y.: Nova Science Publishers, 2014. P. 149.
81. *Малыгин А.А.* // Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / Отв. ред. А.Б. Ярославцев. М.: Научный мир, 2015. С. 84.
82. *Zemtsova E.G., Arbenin A.Y., Valiev R.Z., Smirnov V.M.* // Titanium in Medical and Dental Applications. Kidlington, UK: Woodhead Publ., 2018. P. 115.
83. *Абдулагатов А.И., Абдулагатов И.М., Абдуллаев Г.О. и др.* Нанотехнологии и перспективные наноматериалы. Махачкала: Дагестанский ГУ, 2019. 474 с.
84. Анализ рынка установок атомно-слоевого осаждения в России. М.: Discovery Research Group, 2018. 46 с.
85. Atomic Layer Deposition (ALD): Market Size & Forecast Report. 2014–2025. N.Y.: Million Insights Inc., 2017. 92 p.
86. Atomic Layer Deposition Equipment (ALD) Market: Global Industry Analysis, Growth, Share, Size, Trends, and Forecast. 2023–2031. N.Y.: Growth Market Reports, 2023. 184 p.
87. Atomic Layer Deposition (ALD). N.Y.: Global Industry Analysts, 2023. 78 p.
88. Atomic Layer Deposition (ALD) Equipment Market: Global Forecast and Analysis (2023–2029). P. 35272. Maximize Market Research Pvt. Ltd., 2023. 230 p.
89. Atomic Layer Deposition Equipment Market Outlook (2022–2032). Future Market Insights, 2023. 300 p.
90. *Ritala M., Niinistö J.* // ECS Trans. 2009. V. 25. № 8. P. 641.
<https://doi.org/10.1149/1.3207651>
91. *Oviroh P.O., Akbarzadeh R., Pan D. et al.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2019. V. 20. № 1. P. 465.
<https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694>
92. *Ahn J., Ahn C., Jeon S., Park J.* // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 10. P. 1990.
<https://doi.org/10.3390/app9101990>
93. *Ashurbekova K., Ashurbekova K., Botta G. et al.* // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 34. P. 342001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8edb>
94. *Mattinen M., Leskelä M., Ritala M.* // Adv. Mater. Interfaces. 2021. V. 8. № 6. P. 2001677.
<https://doi.org/10.1002/admi.202001677>
95. *Fonseca J., Lu J.* // ACS Catalysis. 2021. V. 11. № 12. P. 7018.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01200>
96. *Xu H., Akbari M.K., Kumar S. et al.* // Sens. Actuators, B. 2021. V. 331. P. 129403.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129403>
97. *Zhang J., Li Y., Cao K., Chen R.* // Nanomanufacturing and Metrology. 2022. V. 5. № 3. P. 191.
<https://doi.org/10.1007/s41871-022-00136-8>
98. *Robertson J.* // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 69. № 2. P. 327.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/2/r02>
99. *Kittl J.A., Opsomer K., Popovici M. et al.* // Microelectron. Eng. 2009. V. 86. № 7–9. P. 1789.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.03.045>
100. *Перевалов Т.В., Гриценко В.А.* // Успехи физ. наук. 2010. Т. 180. № 6. С. 587.
101. *Chernikova A., Kozodaev M., Markeev A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 11. P. 7232.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b11653>
102. *Батулин А.С., Булах К.В., Григал И.П. и др.* // Нано-и микросистемная техника. 2013. № 6 (155). С. 13.
103. *Alekhn A.P., Chouprik A.A., Gudkova S.A. et al.* // J. Vac. Sci. Technol., B. 2011. V. 29. № 1. P. 01A302.
<https://doi.org/10.1116/1.3533763>
104. *Alekhn A.P., Chouprik A.A., Grigal I.P. et al.* // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 14. P. 4547.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.186>
105. *Chernikova A.G., Kozodaev M.G., Khakimov R.R. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 117. № 19. P. 192902.
<https://doi.org/10.1063/5.0022118>
106. *Romanov R.I., Kozodaev M.G., Myakota D.I. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. № 12. P. 7521.
<https://doi.org/10.1021/acsnanm.9b01539>
107. *Markeev A.M., Kozodaev M.G., Slavich A.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 51. P. 28169.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09769>
108. *Romanov R.I., Kozodaev M.G., Lebedinskii Y.Y. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 33. P. 18156.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05446>
109. *Gismatulin A., Gritsenko V., Perevalov T. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2021. V. 258. № 3. P. 2000432.
<https://doi.org/10.1002/pssb.202000432>
110. *Королева А.А., Козодаев М.Г., Маркеев А.М.* // Наноиндустрия. 2021. Т. 14. № S7 (107). С. 680.
<https://doi.org/10.22184/1993-8578.2021.14.7s.680.682>
111. *Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 35. P. 32108.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b08189>
112. *Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Y. et al.* // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 21. P. 215205.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab746d>
113. *Koroleva A.A., Kuzmichev D.S., Kozodaev M.G. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 122. № 2. P. 022905.
<https://doi.org/10.1063/5.0138218>
114. *Алехин А.П., Батулин А.С., Григал И.П. и др.* Пат. RU 2472254 С1. Опубл. 10.01.2013. Мемристор на основе смешанного оксида металлов.
115. *Лебединский Ю.Ю., Зенкевич А.В., Маркеев А.М., Егоров К.В.* Пат. RU 2524415 С1. Опубл. 27.07.2014. Мемристор на основе смешанного оксида металлов.
116. *Kuzmichev D.S., Chernikova A.G., Kozodaev M.G., Markeev A.M.* // Phys. Status Solidi. A. 2020. V. 217. № 18. P. 1900952.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201900952>
117. *Koroleva A.A., Kozodaev M.G., Lebedinskii Y.Y., Markeev A.M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. № 50. P. 504004.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac26f6>

118. Барган В.А., Барган П.А., Халявин А.Б. и др. Пат. RU 2444078 С1. Оpubл. 27.02.2012. Способ изготовления слоистой наноструктуры для двухобкладочных конденсаторов.
119. Маркеев А.М., Черникова А.Г. Пат. RU 2528010 С2. Оpubл. 10.09.2014. Твердотельный суперконденсатор на основе многокомпонентных оксидов.
120. Малыгин А.А., Антипов В.В., Малков А.А. и др. Пат. RU 2572816 С2. Оpubл. 20.01.2016. Многослойный нанокомпозит для двухобкладочных конденсаторов и способ его изготовления.
121. Козодаев М.Г., Маркеев А.М., Черникова А.Г. и др. Пат. RU 2609591 С1. Оpubл. 02.02.2017. Способ изготовления сегнетоэлектрического конденсатора.
122. Malygin A.A., Malkov A.A., Mikhaylovskiy S.V. et al. // *Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection* / Eds. Basile A., Gallucci F. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2011. P. 357.
123. Жилиева Н.А., Ермилова М.М., Орехова Н.В. и др. // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 11. С. 1202. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110167>
124. Жилиева Н.А., Елизарова В.И., Миронова Е.Ю. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 1. С. 96. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600918>
125. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 463. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>
126. Gorokh G., Bogomazova N., Taleb A. et al. // *Sensors*. 2021. V. 21. № 12. P. 4169. <https://doi.org/10.3390/s21124169>
127. Толстой В.П., Голубева А.А., Коломина Е.О. и др. // *Журн. аналит. химии*. 2022. Т. 77. № 3. С. 201. <https://doi.org/10.31857/S0044450222030112>
128. Arbenin A.Y., Zemtsova E.G., Ermakov S.S. et al. // *Mater. Res. Express*. 2020. V. 7. № 3. P. 035401. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab77ef>
129. Arbenin A.Yu., Petrov A.A., Nazarov D.V. et al. // *Chemosensors*. 2022. V. 10. № 10. P. 433. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10100433>
130. Малыгин А.А., Антипов В.В., Буймистрюк Г.Я. Пат. RU 153476 U1. Оpubл. 20.07.2015. Устройство молекулярного наслаивания титаноксидных нанопокрывтий на поверхность оптических кварцевых волокон.
131. Малыгин А.А., Антипов В.В., Кочеткова А.С., Буймистрюк Г.Я. // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 1. С. 17.
132. Ежовский Ю.К. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2021. № 3. С. 66. <https://doi.org/10.31857/S1028096021020047>
133. Марков Л.К., Павлюченко А.С., Смирнова И.П. и др. // *Физика и техника полупроводников*. 2021. Т. 55. № 4. С. 365. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.04.50742.9574>
134. Марков Л.К., Павлюченко А.С., Смирнова И.П. и др. // *Физика и техника полупроводников*. 2022. Т. 56. № 8. С. 825. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.08.53153.9856>
135. Кочеткова А.С., Соснов Е.А., Малков А.А. и др. // *Журн. прикл. химии*. 2019. Т. 92. № 7. С. 827. <https://doi.org/10.1134/S0044461819070028>
136. Абдулагатов А.И., Амашаев Р.Р., Ашурбекова К.Н. и др. // *Микроэлектроника*. 2019. Т. 48. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S0544126919010022>
137. Тетюхин Д.В., Козлов Е.Н., Молчанов С.А. и др. Пат. RU 2554819 С1. Оpubл. 27.06.2015. Способ получения биоактивного покрытия на имплантируемом в костную ткань человека титановом имплантате.
138. Тетюхин Д.В., Козлов Е.Н., Молчанов С.А. и др. Пат. RU 2566060 С1. Оpubл. 20.10.2015. Биоактивное покрытие титанового имплантата, вводимого в костную ткань человека.
139. Земцова Е.Г., Морозов П.Е., Смирнов В.М. // *Физика и механика материалов*. 2015. Т. 24. № 4. С. 374.
140. Nazarov D.V., Smirnov V.M., Zemtsova E.G. et al. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2018. V. 4. № 9. P. 3268. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b00342>
141. Мелешко А.А., Толстой В.П., Афиногенов Г.Е. и др. // *Ортопедия, травматология и восстановительная хирургия детского возраста*. 2020. Т. 8. № 2. С. 217. <https://doi.org/10.17816/PTORS33824>
142. Земцова Е.Г., Морозов П.Е., Смирнов В.М. Пат. RU 2694963 С1. Оpubл. 18.07.2019. Способ получения композиционного нанопокрывтия на наноструктурированном титане.
143. Абдулагатов А.И., Амашаев Р.Р., Максумова А.М. и др. // *Экологическая медицина*. 2019. Т. 2. № 1. С. 96. <https://doi.org/10.34662/ЕМ.2019.2.1.96-106>
144. Рагимов Р.М., Маммаев С.Н., Хамидов М.А. и др. Пат. RU 2756124 С1. Оpubл. 28.09.2021. Способ улучшения функциональных свойств сетчатых имплантов для пластики грыжевых дефектов.
145. Рагимов Р.М., Абдулагатов И.М., Абдуллаева Н.М. и др. Пат. RU 2791214 С1. Оpubл. 06.03.2023. Способ придания антибактериальных свойств дверным ручкам.
146. Яценко П.Ю., Бодаев И.С., Малков А.А. // *Изв. СПбГТИ(ТУ)*. 2021. № 58 (84). С. 38. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2021-58-84-38-45>
147. Абдулагатов А.И., Ашурбекова Кр.Н., Ашурбекова Ка.Н. и др. // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 3. С. 305.
148. Ashurbekova K., Ashurbekova K., Saric I. et al. // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. № 3. P. 1022. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04408>
149. Кочеткова А.С., Ефимов Н.Ю., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. № 1. С. 116.

150. Новожилова Е.А., Малыгин А.А., Рычков А.А., Кузнецов А.Е. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 6. С. 767. <https://doi.org/10.31857/S0044461821060116>
151. Ципанова А.С., Соснов Е.А., Кузнецов А.Е. и др. // Журн. общей химии. 2021. Т. 91. № 6. С. 966. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21060147>
152. Рычков А.А., Рычков Д.А., Кузнецов А.Е. и др. Пат. RU 2523337 C1. Оpubл. 20.07.2014. Способ изготовления пленочного электрета.
153. Рычков А.А., Кузнецов А.Е., Рычков Д.А. и др. Пат. RU 2528618 C1. Оpubл. 20.09.2014. Способ изготовления пленочного электрета.
154. Кочеткова А.С., Соснов Е.А., Ефимов Н.Ю. и др. Пат. RU 2648360 C1. Оpubл. 26.03.2018. Электретный материал на основе полиэтилена и способ его изготовления.
155. Новожилова Е.А., Малыгин А.А., Рычков А.А., Кузнецов А.Е. Пат. RU 2748032 C1. Оpubл. 19.05.2021. Способ изготовления электретного материала на основе фторполимера.
156. Захарова Н.В., Малыгин А.А., Аккулева К.Т. Пат. RU 2798829 C2. Оpubл. 28.06.2023. Способ контроля сроков хранения продукции.
157. Дрозд В.Е. Синтез и исследование оксидных покрытий, полученных методом молекулярного наплавления на поверхности полупроводников: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1978. 131 с.
158. Толстой В.П., Кукло Л.И. Пат. RU 2774818 C1. Оpubл. 23.06.2022. Устройство для послойного синтеза покрытий из труднорастворимых соединений на поверхности подложек.

V.B. ALESKOVSKII'S LEADING SCIENTIFIC SCHOOL «CHEMISTRY OF HIGHLY ORGANIZED SUBSTANCES»: FROM FUNDAMENTAL RESEARCH TO WIDESPREAD PRACTICAL IMPLEMENTATION

A. A. Malygin^{a, *}, A.A. Malkov^a, and E. A. Sosnov^a

^a*Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint-Petersburg, 190013 Russia*

The current state of research conducted within the framework of the leading scientific school of V.B. Aleskovskii "Chemistry of highly organized substances" is presented, including both new fundamental and applied results on the synthesis of innovative solid-phase materials by molecular layering and the most promising areas of their implementation in industry, as well as achievements in the development of hardware and technological design of the molecular layering process.

Keywords: chemistry of highly organized substances, molecular layering, fundamental and applied research, inorganic nanoscale coatings, structural and dimensional effects, inorganic materials, molecular layering installations