

# Лекция №1

## **Введение в нанотехнологии**

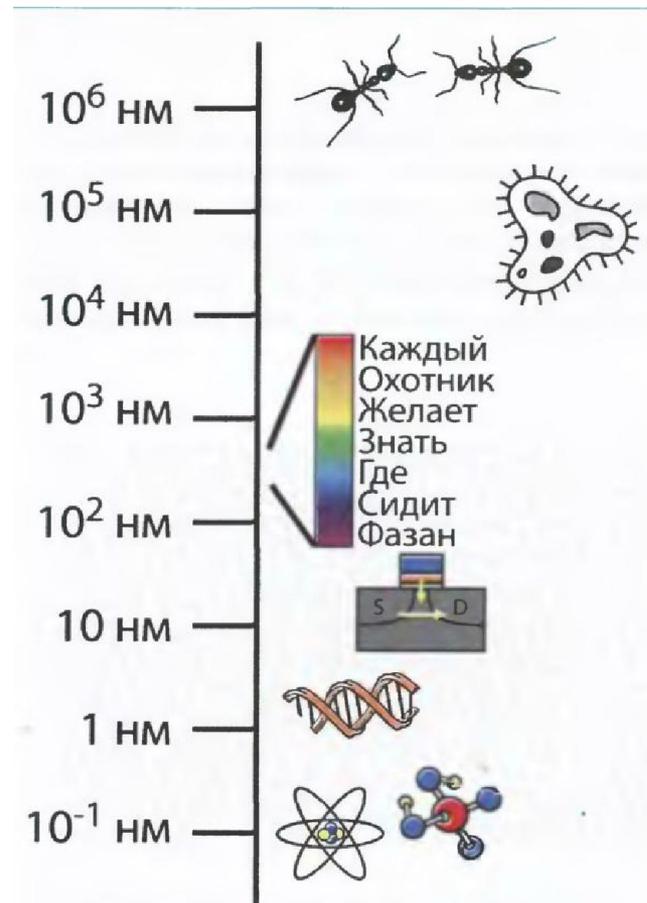
Нанотехнологии - это "самые высокие" технологии, на развитие которых ведущие экономические державы тратят сегодня миллиарды долларов. По прогнозам ученых нанотехнологии в XXI веке произведут такую же революцию в манипулировании материей, какую в XX произвели компьютеры в манипулировании информацией", а их развитие изменит жизнь человечества больше, чем освоение письменности, паровой машины или электричества.

Нанотехнология - высокотехнологичная отрасль, направленная на изучение и работу с атомами и молекулами. Разработки в этой области ведут к революционным успехам в медицине, электронике, машиностроении и создании искусственного интеллекта. Если 10 лет назад единицы людей представляли себе, что такое нанотехнологии, то, через 5 лет, по оценкам экспертов, вся промышленность будет развиваться, используя технологии работы с атомами и молекулами.

С помощью нанотехнологий можно очищать нефть и победить многие вирусные заболевания, можно создать микроскопических роботов и продлить человеческую жизнь, можно победить СПИД и контролировать экологическую обстановку на планете, можно построить в миллион раз более быстрые компьютеры и освоить Солнечную систему. А представьте себе ноутбук с нанотехнологическими топливными ячейками вместо батареек. Такая машина, созданная японской компанией, может работать сутками без подзарядки. Область науки и техники, именуемая нанотехнологией, как и соответствующая терминология, появились сравнительно недавно. Однако её перспективы настолько грандиозны для нашей цивилизации, что необходимо широкое распространение основных идей нанотехнологии,

"Нано" означает одну миллиардную ( $10^{-9}$ ) долю чего-либо. Например, нанометр - одна миллиардная доля метра. Примерно таковы размеры молекул (поэтому часто нанотехнологию называют также молекулярной технологией). Для сравнения, человеческий волос приблизительно в **шестьдесят тысяч раз** толще одной молекулы. Наноразмерный масштаб используют для характеристики самых маленьких объектов, например, атомов и молекул. **Размер атома кремния составляет 0,24 нм, а молекулы фуллерена  $C_{60}$  («футбольного мяча», состоящего из шестидесяти атомов углерода) - 0,75 нм.**

Нанометры являются привычными единицами для описания длины волн света. Например, видимый свет имеет длины волн в диапазоне от 400 до 700 нм. В нанометрах измеряют также размеры микроорганизмов, клеток и их частей, биомолекул. Вот лишь некоторые примеры: диаметр спирали ДНК человека - 2 нм; длина одного витка ДНК — 3,4 нм; молекула гемоглобина — 6,4 нм.



Механически изготовленные приборы не позволяют измерять длину нанootрезков. Это делают с помощью сложных приборов — электронных и атомно-силовых микроскопов, однако для их применения нужно провести калибровку, то есть создать специальные «нанолинейки». Создавать «нанолинейки» с использованием интерферометров начали в начале 90-х годов прошлого века. Современный интерферометр позволяет измерять перемещение тел с точностью до долей диаметра атома, это достигается детектированием изменения картин интерференции 3-х световых потоков от одного источника лазерного излучения.

Пожалуй, наибольшего успеха в области создания «нанолинеек» добились исследователи Массачусетского технологического института, которые методом растровой интерференционной литографии на пластине с фоторезитом диаметром 300 мм нанесли периодические насечки, создав таким образом своеобразную линейку с ошибкой измерения длины в 1,1 нм. Не отстает от мирового прогресса и Россия, где производятся аналогичные «линейки» для измерения длин нанootрезков с ошибкой от 0.5 до 3 нм. Поддалась измерению и масса наночастиц: с развитием масс-спектрологии оказалось возможным зарегистрировать массы отдельных нанокластеров и макромолекул.

Если мы внимательно проанализируем историю науки (как и человечества в целом), мы увидим, что многие революционные изменения в обществе были связаны с большими трудностями, вызванными нежеланием людей принять новую информацию, особенно если она противоречит уже устоявшейся, привычной большинству, картине мира.

Более 2000 лет просуществовала уверенность в том, что атом является мельчайшей единицей всего сущего. И когда в XX веке наука открыла субатомные элементарные частицы (электрон, протон, нейтрон и др.), это полностью изменило все базовые представления о Вселенной. Кстати, некоторые субатомные частицы (в частности, **позитрон**) были как бы "придуманы" физиками: сначала рассчитаны, а потом обнаружены экспериментально, что еще раз говорит в пользу человеческой способности постигать разумом то, что неочевидно.

Писатель-фантаст и ученый Эрик Дрекслер, перу которого принадлежит фундаментальный труд "Машины созидания", считается пионером нанотехнологий.

1Первые компьютеры в начале 1950-х занимали целую комнату. Сегодня же любой карманный компьютер в сотни тысяч раз превосходит их по быстродействию и возможностям.

Легендарный Билл Гейтс, автор операционной системы MSDOS и основатель компании MicroSoft, в 1981 году авторитетно за-явил: "640 килобайт хватит всем!". Мог ли он представить себе в тот момент, насколько далеко благодаря его изобретению про-двинутся программные и технические возможности персональных компьютеров!

В 1959 году появился первый плоский транзистор. В 1965-м уже выпускались микросхемы, состоящие из 50-60 транзисторов.

**Закон Мура**

# Закон Мура

Сорок лет назад Гордон Мур, сооснователь фирмы Intel, предположил, что быстродействие компьютеров (то есть число элементов на микросхеме) будет удваиваться каждые 18 месяцев без существенного изменения цены. Согласно его прогнозу, эта тенденция должна была сохраниться в течение последующих 10 лет, а в 1975 году все с удивлением обнаружили, что прогноз сбылся. "Закон Мура" уже не актуален сейчас.

Обратите внимание, что закон Мура не является законом в буквальном смысле слова, так как не отражает никаких природных закономерностей, обусловленных фундаментальными законами природы. Поэтому, говоря о законе Мура, следует понимать, что на самом деле речь идет лишь о научном прогнозе

Закон Мура

Год выпуска	Модель процессора	Кол-во транзисторов
1971	4004	2.250
1972	8008	2.500
1974	8080	5.000
1978	8086	29.000
1982	286	120.000
1985	386™	275.00
1989	486™ DX	1.180.000
1993	Pentium	3.100.100
1997	Pentium II	7.500.000
1999	Pentium III	24.000.000
2000	Pentium 4	42.000.000

Кстати, для информационных технологий характерен еще ряд интересных закономерностей, которые иногда называют вторым, третьим и т.д. законом Мура. **Так, например, стоимость строительства современной наноэлектронной фабрики (в силу усложнения технологии производства микросхем при все большей их миниатюризации) удваивается каждые три года и к 2010 году достигла фантастической суммы — 50 миллиардов долларов.**

Интересно также, что в последние 20 лет технологии производства микросхем сменяют друг друга с периодичностью раз в два года, причем эта смена сопровождается двукратным уменьшением площади, занимаемой схемообразующим элементом (например, транзистором) на подложке, т.е. линейные размеры элемента уменьшаются на 30%. Аналогичные закономерности наблюдаются в информационных технологиях в целом. Так, емкость жестких дисков удваивается каждые 15-18 месяцев, а скорость записи и считывания информации на магнитные и оптические устройства хранения информации возрастает на порядок за 8-10 лет.

До настоящего времени быстрое действие вычислительной техники увеличивалось за счет увеличения плотности размещения транзисторов, т.е. уменьшения их размеров.

# Our limit to visibility goes out ~10 years

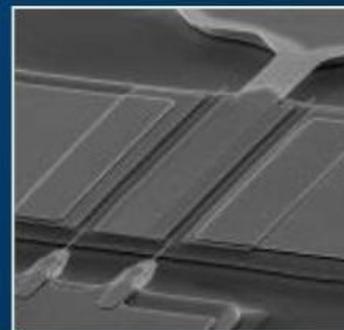
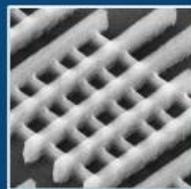
## TECHNOLOGY GENERATION

45nm 2007    32nm 2009    22nm 2011    14nm 2013    10nm 2015    7nm 2017    Beyond 2020

MANUFACTURING

DEVELOPMENT

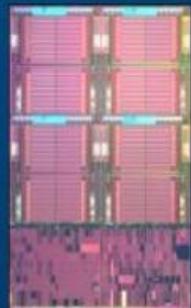
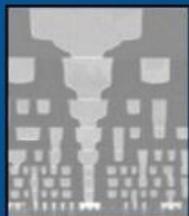
RESEARCH



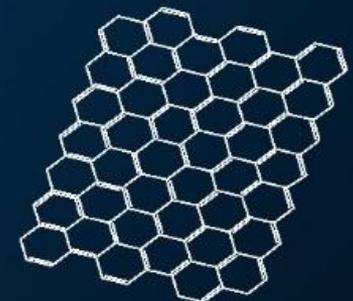
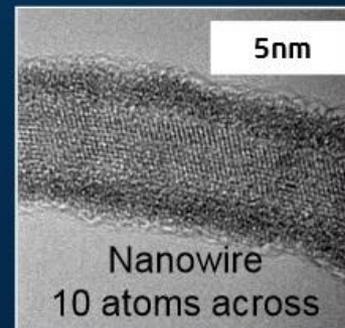
Carbon Nanotube  
~1nm diameter



Graphene  
1 atom thick



QW III-V Device



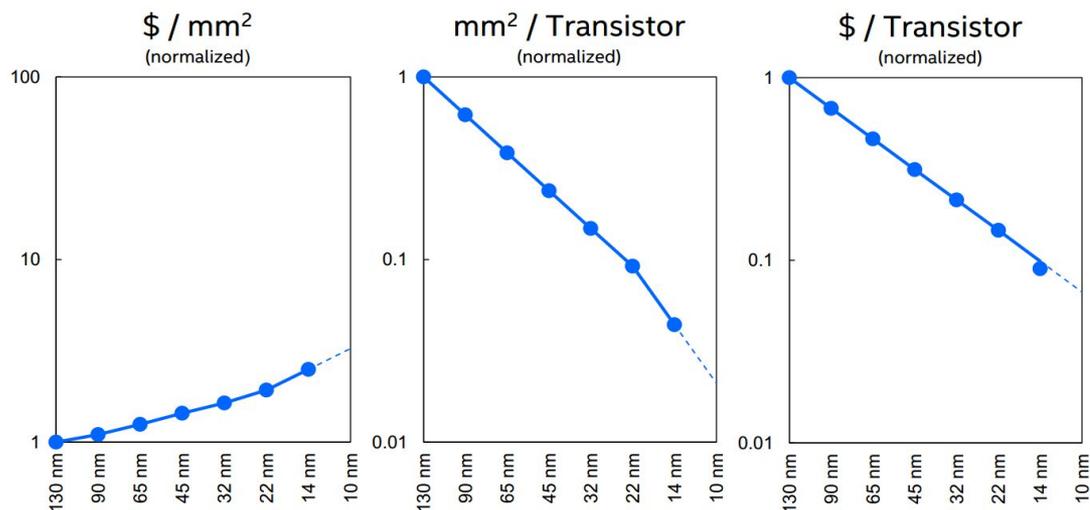
*Not to scale*

- Silicon lattice is ~ 0.5nm, hard to imagine good devices smaller than 10 lattices across - reached in 2020

Intel гордится покорением 14 нанометров. Это достижение далось с трудом и задержками в 6—9 месяцев в зависимости от класса продукта, но компания всё же смогла добиться превосходящих Samsung и TSMC показателей. Intel считает, что только им удалось добиться настоящих 14 нм: об этом говорят меньшие размеры отдельных элементов и другие характеристики, к примеру, размер ячейки SRAM.

Intel предсказывает, что и при переходе на 10 нм будут улучшения, но конкретных сроков начала поставок не называлось. Если ориентироваться на предыдущие планы, то 10 нанометров появятся на прилавках в конце 2016 или начале 2017 года. 10 нм и дальнейшие уменьшения будут даваться очень тяжело. Intel учится на своих ошибках при работе над 14 нм и надеется избежать тех же граблей при движении к 10.

## (EP1) Moore's Law Challenges Below 10nm: Technology, Design and Economic Implications

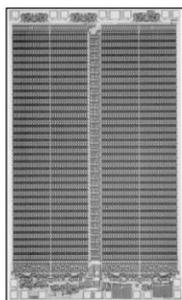


Вопрос также касался себестоимости процесса. На графике от Марка Бора можно увидеть, как происходит удешевление отдельных элементов. Можно заметить, что 14 нанометров показали несколько более крупное падение стоимости, чем это ожидалось. Это было достигнуто за счёт оптимизации процесса литографии и использования масок. И пусть у 10 нанометров шагов применения масок будет ещё больше, задержек, которые мы наблюдали в ситуации с 14, не будет. В Intel поняли, что задержки 14 нм были вызваны возросшим количеством тестов и проверок. В результате коррекции тестовые мощности техпроцесса 10 нанометров работают в полтора раза быстрее, чем в случае с 14 нм. Пусть и постоянные затраты 10 нанометров будут выше, но стоимость на транзистор снизится с использованием тех же технологий литографии. Intel рассматривает глубокий ультрафиолет, но не хочет использовать его без крайней необходимости из-за более мелкого процесса

Кроме этого, исследовательская группа Intel рассказала о использовании технологий 3D (слой за слоем) и 2.5D (отдельные слои на подложке). Эти решения могут позволить уместить больше транзисторов: ограничить в некоторых случаях энергопотребление (2.5D) или построить более компактные конструкции (3D). В частности, Intel рассматривает сценарии, в которых логические цепи разных методов производства укладываются слоями вместо реализации подобного на одном слое. Такое может появиться в мобильных устрой

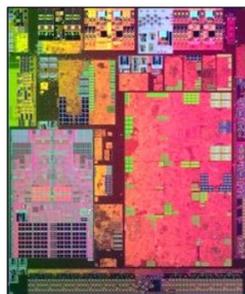
(EP1) Moore's Law Challenges Below 10nm: Technology, Design and Economic Implications

Early Memory Chips



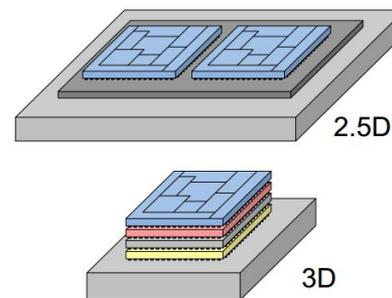
- Enhancement NMOS
- Depletion NMOS

Modern SoC



- High Perf. CMOS
- Low Power CMOS
- Dense Memory
- Analog
- High Voltage I/O

Future Integrated System

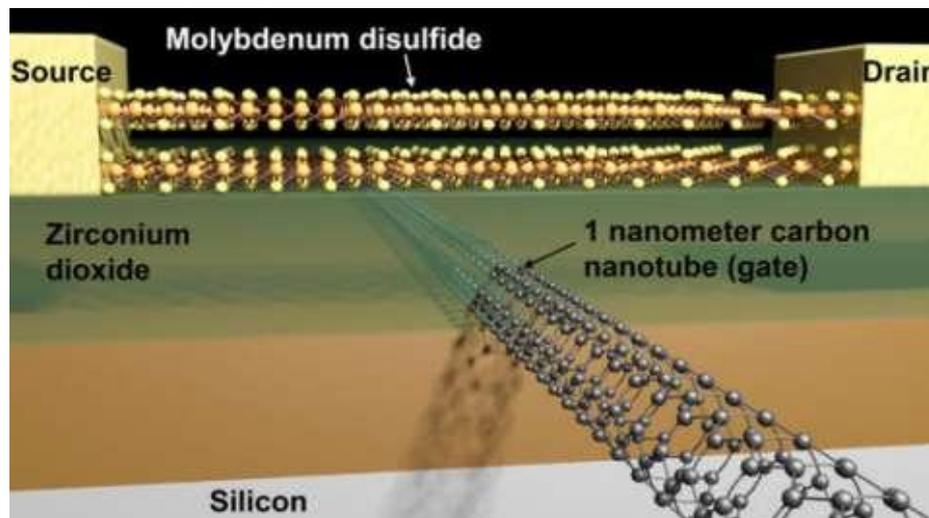
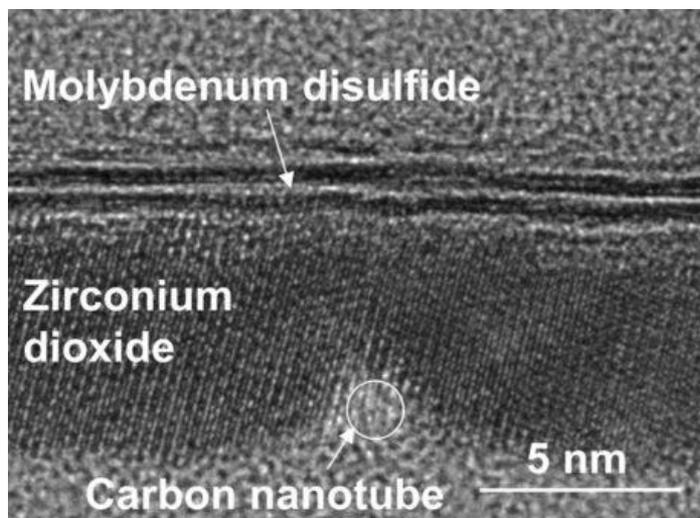


- Good for System Integration
- Poor for Low Cost

Heterogeneous integration is an increasingly important part of scaling

10 нанометров потребуют нововведений, **а переход к семи и вовсе будет возможен только с новыми материалами и процессами.** Но ничего конкретного названо не было, хотя обсуждались III-V полупроводники. Речь идёт о комбинациях элементов третьей группы периодической таблицы (алюминий, галлий, индий) с элементами пятой группы (азот, фосфор, мышьяк, сурьма). Подвижность электронов у них выше, чем у кремния, что позволяет уменьшать размер транзисторов. В Intel начали смотреть в эту сторону несколько лет назад, возможно, уже через несколько лет ядром компьютеров будет чип на арсениде галлия-индия.

На протяжении долгого времени вся полупроводниковая промышленность считала, что сделать затвор полупроводника длиной менее 5 нм невозможно, поэтому их разработка и изготовление практически не рассматривались. Но в последние годы эта теория пошатнулась, а группа учёных из Калифорнийского университета в Беркли и вовсе создала транзистор с длиной затвора всего 1 нм. Для этого они использовали графен, а также дисульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$ ), что и позволило достичь поставленной цели.



Создание рабочего транзистора с длиной затвора 1 нм является действительно важным достижением, так как большая часть современных полупроводников из кремния имеют затворы с длиной 20 нм. Для сравнения, новейшие процессоры Kaby Lake от Intel имеют затвор длиной 14 нм, а к производству транзисторов с длиной затвора 10 нм Intel приступит в 2016/2017 г.

Одна из проблем создания подобных рабочих транзисторов заключалась в том, что при использовании в их производстве только кремния существенно усложнялся **процесс контроля потока электронов через материал, в результате чего транзисторы не могут быть выключены**. Но так как электроны становятся "**тяжелее**", когда они проходят  $\text{MoS}_2$ , это позволило преодолеть барьер в 5 нм.

## Нанотехнология

В начале главы мы уже упоминали о том, что приставка *нано* (от греч. "nannos" — "карлик") означает одну миллиардную ( $10^{-9}$ ) долю какой-либо единицы (в нашем случае - метра). Современные микросхемы с размерами компонентов в одну десятую толщины тончайшего волоса могут считаться маленькими в стандартах тесальщиков кремня, но каждый транзистор все еще содержит триллионы атомов, и микрочипы все еще видимы невооружённым глазом.

Нанотехнология - это совокупность методов производства продуктов с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами.

В связи с данным определением нанотехнологий возникает естественный вопрос: каким же образом мы можем манипулировать веществом на уровне атомов и молекул? Этот вопрос является камнем преткновения современной нанонауки. Самое изящное решение этой проблемы, способное совершить новую технологическую революцию, предложил Эрик Дрекслер в книге «Машины созидания».

По определению Дрекслера нанотехнология - "ожидаемая технология производства, ориентированная на дешевое получение устройств и веществ с заранее заданной атомарной структурой".

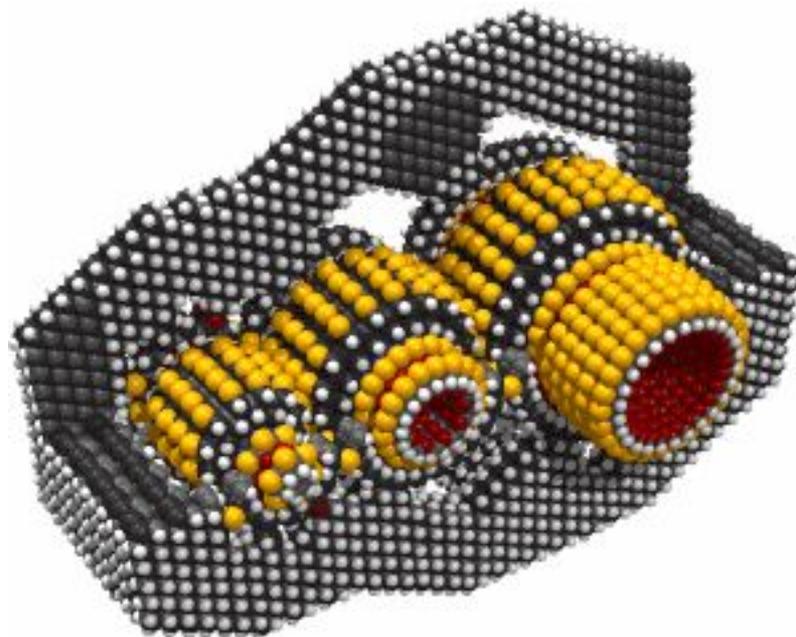
Как считают многие специалисты, в течение следующих 50-ти лет многие устройства станут такими маленькими, что тысяча таких наномашин вполне смогут разместиться на площади, занимаемой точкой в конце этого предложения. Чтобы собирать наномашин, необходимо:

(1) научиться работать с одиночными атомами – брать их и ставить на нужное место.

2) разработать сборщики (assemblers) – наноустройства, которые могли бы работать с одиночными атомами так, как это объяснено в п.1, по программам, написанным человеком, но без его участия. Так как каждая манипуляция с атомом требует определённого времени, а атомов очень много, то по оценкам учёных необходимо изготовить миллиарды или даже триллионы таких наносборщиков, чтобы процесс сборки не занимал много времени.

(3) разработать репликаторы – устройства, которые бы изготовляли наносборщики, т.к. их придётся изготовить очень и очень много.

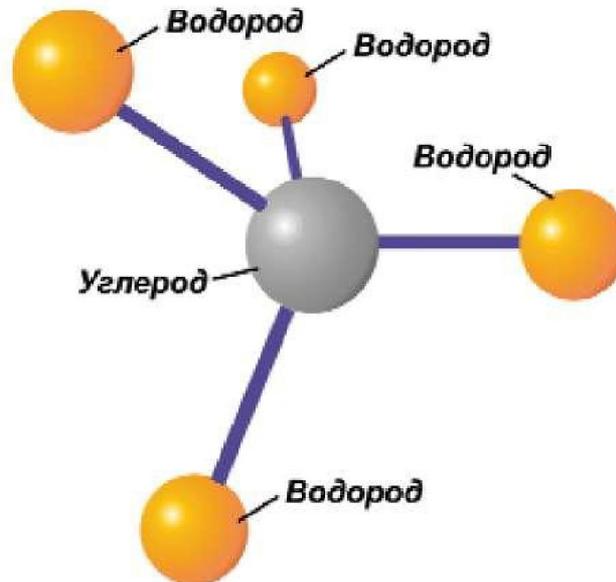
Если п.п. 1-3 будут выполнены, то в недалёком будущем мы, может быть, будем использовать механическую передачу от одной группы атомов к другой.



Анимация работы редуктора из 15342 атомов

## Ассемблеры – молекулярные машины

Чтобы их представить, нужно сначала наглядно представить, как выглядит молекула. Для этого мы изобразим атомы как бусинки, а молекулы как группы бусинок, соединённые между собой кусочками проволоки (несмотря на чрезвычайную простоту такого представления, химики часто используют именно его, строя модели из пластмассовых шаров, связанных спицами в нескольких направлениях). Атомы имеют круглую форму подобно шарам, и хотя молекулярные связи - не кусочки проволоки, наша визуальная модель, как минимум, даёт важное представление о том, что связи могут быть порваны и восстановлены. Наномашины должны уметь захватывать атомы или молекулы и соединять их между собой, причем не хаотично, а в соответствии с заданным алгоритмом. Важно отметить, что такие машины уже тысячи лет превосходно функционируют в природе, и примером их работы может служить механизм синтеза белка рибосомами.



Молекула ДНК (дезоксирибонуклеиновой кислоты) представляет собой две спирально закрученные одна вокруг другой нити. Ширина такой двойной спирали — около 2 нм. Длина же — в десятки тысяч раз больше — несколько сотен тысяч нанометров.

За открытие двойной спирали ДНК, несущей наследственную информацию, в 1962 году ученые Уотсон и Крик получили Нобелевскую премию.

В ДНК запрограммирована структура белка. Знать код ДНК — значит знать сочетание нуклеотидов, соответствующее каждой аминокислоте.

Чтобы закодировать одну аминокислоту, сочетания из трех нуклеотидов вполне достаточно (из 4 нуклеотидов можно создать 64 комбинации, по три нуклеотида в каждой:  $4^3=64$ ). Такое сочетание называется *триплетом* или *кодоном*. Код ДНК обладает *однозначностью* (один триплет шифрует не более одной аминокислоты) и *универсальностью* (т.е. для всего живущего и растущего на Земле — бактерий, грибов, злаков, муравья, лягушки, лошади, человека — одни и те же триплеты кодируют одни и те же аминокислоты). В настоящее время код ДНК расшифрован полностью, т.е. для каждой аминокислоты точно установлены кодирующие ее триплеты.

Генные инженеры сегодня пытаются построить первые экспериментальные искусственные наномашинки, используя биологический природный материал: аминокислоты, белки, молекулы ДНК и др. Однако биоподобные наномашинки (и все, что они могут создать) - это органика, а значит, их возможности ограничены. Они теряют стабильность или разрушаются при повышенных температурах и давлениях (происходит

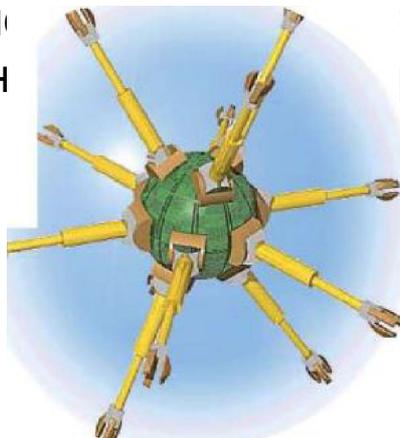
сворачивание белка), подвержены радиации, не могут обрабатывать твердый материал, действовать в химически агрессивных средах и т.д.

Поэтому было бы неразумно отказаться от грандиозных наработок человечества в сфере балк-технологии. Это все то, до чего "не додумалась" природа, от колеса до компьютера. В то же время без биоподобных структур очень трудно манипулировать отдельными атомами и молекулами. Поэтому наномашин-ассемблеры должны представлять собой синтез живых и технических систем.

**Ассемблер** — это молекулярная машина, способная к саморепликации, которая может быть запрограммирована строить практически любую молекулярную структуру или устройство из более простых химических строительных блоков.

Главная задача ассемблера - соединение атомов и молекул в заданном порядке. Он должен уметь строить наносистемы любого назначения - двигатели, станки, вычислительные устройства и т.д.

Наиболее популярная схема н



редставлена на рисунке.

Управлять сборщиками должны будут нанокomпьютеры, программируемые на каком-нибудь обычном языке управления промышленными роботами и имеющие

Возможности использования нанотехнологий неисчерпаемы: от "проживающих" в организме нанокomпьютеров, убивающих раковые клетки и ремонтирующих поврежденные ткани и органы, до автомобильных двигателей, не загрязняющих окружающую среду.

Сегодня Foresight Institute — базис всех мировых нанотехнологий — обещает \$250.000 тому, кто построит нано-манипулятор — "руку", которая сможет оперировать на молекулярном уровне, и тому, кто создаст 8-битный сумматор, уместящийся в кубике со стороной в 50 нанометров.

Оптимисты считают периодом расцвета практических нанотехнологий первую четверть наступившего века. Пессимисты отодвигают срок до середины века. Значит, тем, кто сегодня определяет свою будущую профессию, стоит задуматься: быть может, программист нанороботов и конструктор молекулярных компьютеров станут наиболее популярными специальностями уже через несколько лет.

## Краткая справка по истории нанотехнологий

Дедушкой нанотехнологий можно считать греческого философа Демокрита.

2400 лет назад он впервые использовал слово "атом" для описания самой малой частицы вещества.

**1905** Швейцарский физик Альберт Эйнштейн опубликовал работу, в которой доказал, что размер молекулы сахара составляет примерно 1 нанометр.

**1931** Немецкие физики Макс Кнолл и Эрнст Руска создали электронный микроскоп, который впервые позволил исследовать нанообъекты.

**1959** Американский физик Ричард Фейнман впервые опубликовал работу, где оценивались перспективы миниатюризации. Основные положения нанотехнологий были намечены в его легендарной лекции "Там внизу — много места" ("There's Plenty of Room at the Bottom"), произнесенной им в Калифорнийском Технологическом Институте. Фейнман научно доказал, что с точки зрения фундаментальных законов физики нет никаких препятствий к тому, чтобы создавать вещи прямо из атомов.

Тогда его слова казались фантастикой только лишь по одной причине: еще не существовало технологии, позволяющей оперировать отдельными атомами (то есть опознать атом, взять его и поставить на другое место). Чтобы стимулировать интерес к этой области, Фейнман назначил приз в \$1000, тому, кто впервые запишет страницу из книги на булавоочной головке, что, кстати, осуществилось уже в 1964 году.

**1968** Альфред Чо и Джон Артур, сотрудники научного под-разделения американской компании Bell, разработали теоретические основы нанообработки поверхностей.

**1974** Японский физик Норио Танигучи ввел в научный оборот слово "нанотехника", предложив называть так механизмы размером менее 1 микрона.

**1981** Германские физики Герд Бинниг и Генрих Рорер создали сканирующий туннельный микроскоп - прибор, позволяющий осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне. Через четыре года они получили Нобелевскую премию.

**1985** Американский физики Роберт Керл, Хэрольд Крото и Ричард Смолли создали технологию, позволяющую точно измерять предметы диаметром в один нанометр.

**1986** Создан атомно-силовой микроскоп, позволяющий, в отличие от туннельного микроскопа, осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими.

**1986** Нанотехнология стала известна широкой публике. Американский футуролог Эрик Дрекслер опубликовал книгу, в которой предсказал, что нанотехнология в скором времени начнет активно развиваться.

**1989** Дональд Эйглер, сотрудник компании IBM, выложил название своей фирмы атомами ксенона.

**1998** Голландский физик Сеез Деккер создал нанотранзистор.

**2000** Администрация США объявила "Национальную нанотехнологическую инициативу" (National Nanotechnology Initiative). Тогда из федерального бюджета США было выделено \$500 млн. В 2002 сумма ассигнований была увеличена до \$604 млн. На 2003 год "Инициатива" запросила \$710 млн., а в 2004 году правительство США приняло решение увеличить финансирование научных исследований в этой области до \$3,7 млрд. в течение четырех лет. В целом, мировые инвестиции в нано в 2004 году составили около \$12 млрд.

**2004** Администрация США поддержала "Национальную наномедицинскую инициативу" как часть National Nanotechnology Initiative Стремительное развитие нанотехнологий вызвано еще и потребностями общества в быстрой переработке огромных массивов информации.

При ширине дорожки в 40-50 нанометров возрастут квантовомеханические помехи: электроны начнут пробивать переходы в транзисторах за счет туннельного эффекта (о нем речь пойдет ниже), что равнозначно короткому замыканию. Выходом могли бы послужить наночипы, в которых вместо кремния используются различные углеродные соединения размером в несколько нанометров. В настоящее время ведутся самые интенсивные разработки в этом направлении.

# Лекция №2

## **Оборудование нанотехнологии**

Всякая технология, будь то обработка материала на макро, микро- или наноуровне, не может обходиться без средств измерения соответствующих величин. Среди многообразия измерительных приборов существуют специальные приборы для измерения как больших, так и малых расстояний. Так, малые расстояния вплоть до миллиметрового ( $10^{-3}$  м) порядка легко измеряются с помощью обычной линейки. Чтобы идти дальше в сторону еще меньших расстояний, необходимы увеличительные приборы, из которых всем наиболее знаком обычный оптический микроскоп.

Оптический микроскоп позволяет видеть мелкие детали величиной **до 0,25 мкм**. Дальнейшие способы улучшения микроскопа, работающего на принципах оптики, привели к созданию его электронного варианта, с помощью которого удастся наблюдать предметы с размерами порядка нанометра. **Электронный микроскоп позволяет различать даже атомные решетки, но вот обнаружить в них дефекты он уже не может**. А ведь для целей нанотехнологии нужно хорошо визуализировать отдельные атомы! Поэтому когда все возможности данного устройства были исчерпаны, ученые принялись искать новые пути решения поставленной задачи. И вот в начале XX века появилась оригинальная идея изучать вещество, **не увеличивая визуально исследуемую площадь его поверхности, а как бы трогая её**. Здесь пригодился открытый к тому времени туннельный эффект, на основе которого в 1981 году был создан первый сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). Подробным изучением СТМ и туннельного эффекта мы займемся позже, а пока лишь в общих чертах раскроем их суть.

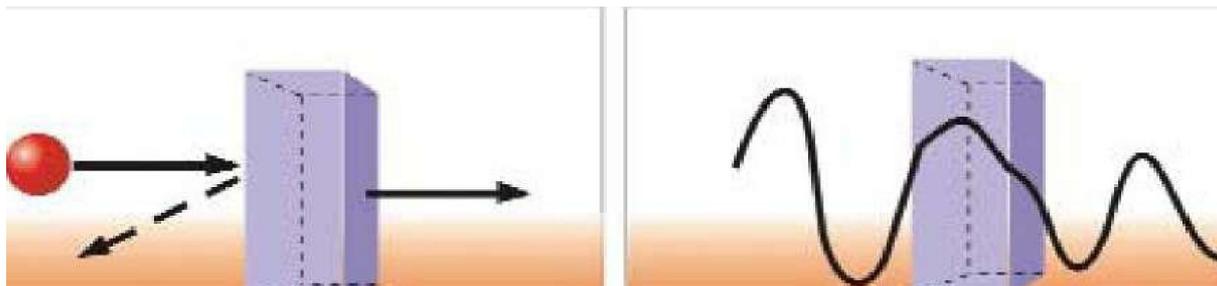
## Туннельный эффект и сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)

Туннельный эффект является принципиально квантовомеханическим эффектом, не имеющим аналога в классической физике, и потому представляет огромный интерес для исследователей. Он основан на корпускулярно-волновом дуализме — двойственной природе элементарных частиц. С точки зрения классической механики очевидно, что никакое материальное тело, имеющее энергию  $E$ , не может преодолеть потенциальный барьер высотой  $E_0$ , если  $E_0 > E$ .

Однако если в качестве материального тела рассмотреть электрон, то оказывается, что даже если высота потенциального барьера выше, чем собственная энергия электрона, то он с определенной вероятностью может оказаться с другой стороны барьера, лишь незначительно изменив свою энергию, как если бы в "заборе" оказалась некая "дырка" или туннель.

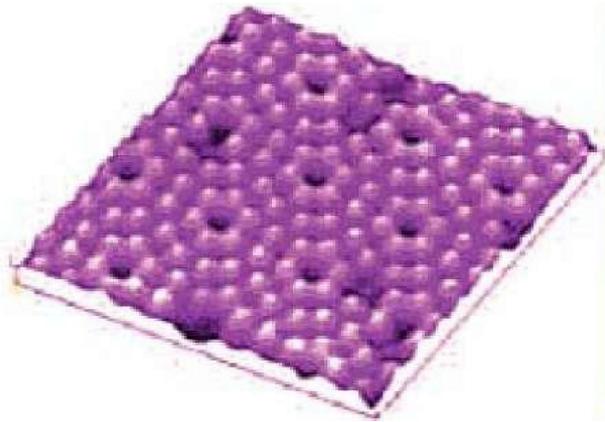
Это необъяснимое, на первый взгляд, туннелирование является следствием того, что электрону присущи как корпускулярные, так и волновые свойства. Будь электрон классической частицей, обладающей энергией  $E$ , он, встретив на своем пути преграду, требующую для преодоления большей энергии, должен был бы отразиться от этой преграды. Однако, будучи одновременно и волной, он проходит сквозь эту преграду, подобно тому, как рентгеновские волны свободно проходят сквозь материальные объекты. Таким образом, над поверхностью любого проводника или полупроводника всегда наблюдается некоторое количество свободных электронов, "вышедших" за его пределы не в результате термоэлектронной эмиссии, а благодаря туннельному эффекту.

Если взять два проводящих вещества, расположить их на расстоянии 0,5 нм друг от друга и приложить к ним сравнительно малую разность потенциалов (0,1-1 В), то между ними возникнет электрический ток, обусловленный туннельным эффектом, который называется туннельным током.



Если повторить тот же опыт, но к поверхности интересующего тела поднести острый предмет, например, очень тонкую иглу с кончиком в атом толщиной, то, проводя ею над изучаемым объектом (сканируя его поверхность) можно получать информацию о строении объекта на атомном уровне.

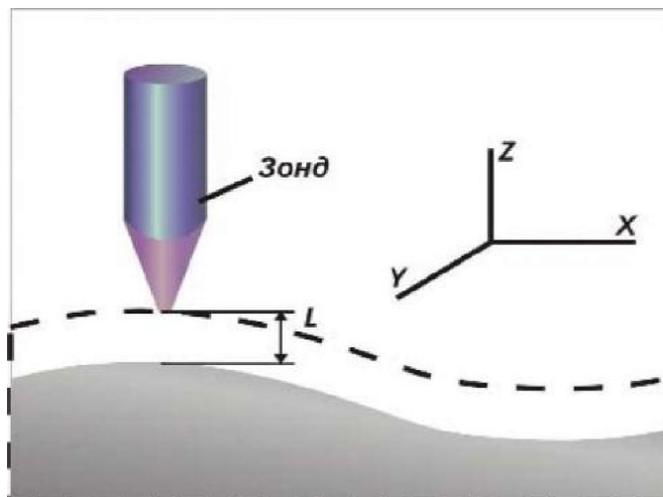
В 1981 году сотрудники компании ИВМ Г. Бининг и Г. Рорер на основе этого явления построили первый сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) и в 1982 г. с его помощью впервые в истории получили изображение поверхности золота, а затем и кремния с атомарным разрешением. За это открытие в 1985 году ученые были удостоены Нобелевской премии, а дальнейшее развитие сканирующей микроскопии привело к бурному развитию нанотехнологий.

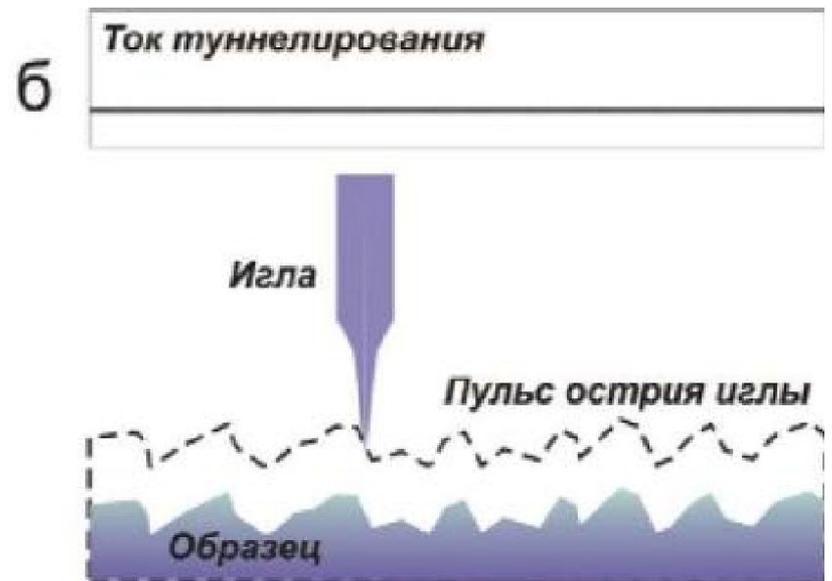
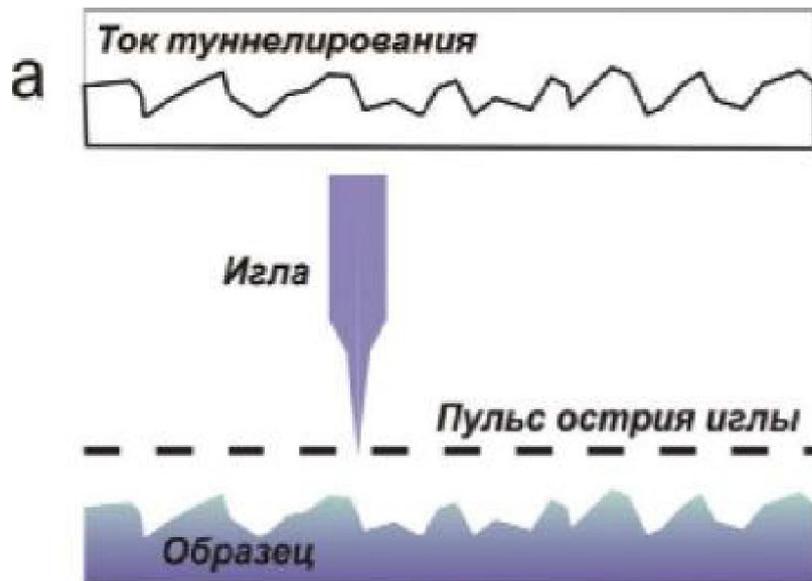


### STM изображение поверхности монокристаллического кремния

Рабочим органом STM - зондом - служит токопроводящая металлическая игла. Зонд подводится к изучаемой поверхности на очень близкое расстояние ( $\sim 0,5$  нм) и при подаче на зонд постоянного напряжения между ними возникает туннельный ток, который экспоненциально зависит от расстояния между зондом и образцом. **Это значит, что при увеличении расстояния лишь на 0,1 нм туннельный ток уменьшается почти в 10 раз!** Именно это и обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа, поскольку незначительные изменения по высоте рельефа поверхности вызывают существенное изменение туннельного тока. Поддерживая ток и расстояние постоянным при помощи следящей системы, зонд сканирует поверхность, перемещаясь над ней по осям X и Y, то опускаясь, то поднимаясь в зависимости от ее рельефа.

Информация об этом перемещении отслеживается компьютером и программно визуализируется, чтобы исследователь мог увидеть на экране объект с нужным разрешением.





Существуют два варианта конструкции СТМ в зависимости от режима сканирования образцов.

В режиме постоянной высоты острие иглы перемещается в горизонтальной плоскости над образцом, а ток туннелирования изменяется.

Исходя из данных о величине тока туннелирования, измеренной в каждой точке поверхности, строится образ ее рельефа. В режиме постоянного тока СТМ задействуется система обратной связи для поддержания постоянного тока туннелирования путем подстройки высоты сканирующего устройства над поверхностью в каждой ее точке.

У каждого режима есть преимущества и недостатки. **Режим постоянной высоты быстрее, так как системе не приходится передвигать сканирующее устройство вверх-вниз, но при этом можно получить полезную информацию только с относительно гладких образцов.**

В режиме постоянного тока можно с высокой точностью изучать сложные поверхности, но он занимает и больше времени. Важной деталью сканирующего туннельного микроскопа является механический манипулятор, который должен обеспечивать перемещение зонда **над поверхностью с точностью до тысячных долей нанометра.**

Обычно механический манипулятор изготавливают из пьезокерамического материала.

Удивительным свойством такого материала является пьезоэффект. Суть его заключается в следующем: если из пьезоматериала вырезать прямоугольную балку, нанести на противоположные стороны металлические электроды и приложить к ним разность потенциалов, то под действием тока произойдет изменение геометрических размеров балки.

И, наоборот: при малейшей деформации (сжатии) балки на ее противоположных концах возникнет разность потенциалов. Таким образом, управляя малыми изменениями тока, можно добиться перемещения зонда на очень малые расстояния, необходимые для работы сканирующего микроскопа.

В практических конструкциях обычно используют пьезокерамические манипуляторы, выполненные в виде тонкостенной трубки с несколькими отдельными электродами. Управляющее напряжение вызывает удлинение или изгиб таких манипуляторов и, соответственно, перемещение зонда по всем трем пространственным координатам X, Y и Z. Конструкции современных манипуляторов обеспечивают диапазон перемещения зонда до 100—200 мкм в плоскости и до 5—12 мкм по высоте.

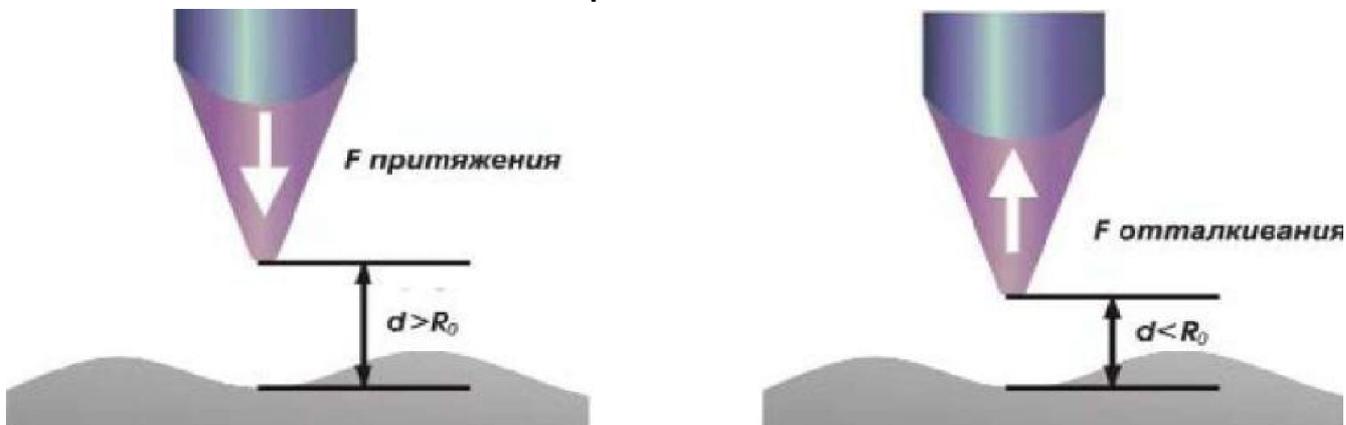
Туннельный микроскоп позволил ученым исследовать поверхности на атомном уровне. Однако этот прибор имеет и ряд ограничений. **Основанный на туннельном эффекте, он может применяться только для изучения материалов, хорошо проводящих электрический ток.** Но прогресс не стоит на месте, и в 1986 г в лаборатории цюрихского отделения IBM были созданы микроскопы следующего поколения — **атомно-силовые (АСМ).**

### Атомно-силовой микроскоп

Атомно-силовой микроскоп АСМ тоже позволяет исследовать поверхности с атомной точностью, но уже вовсе необязательно электропроводящие. Сегодня именно он представляет наибольший интерес для исследователей.

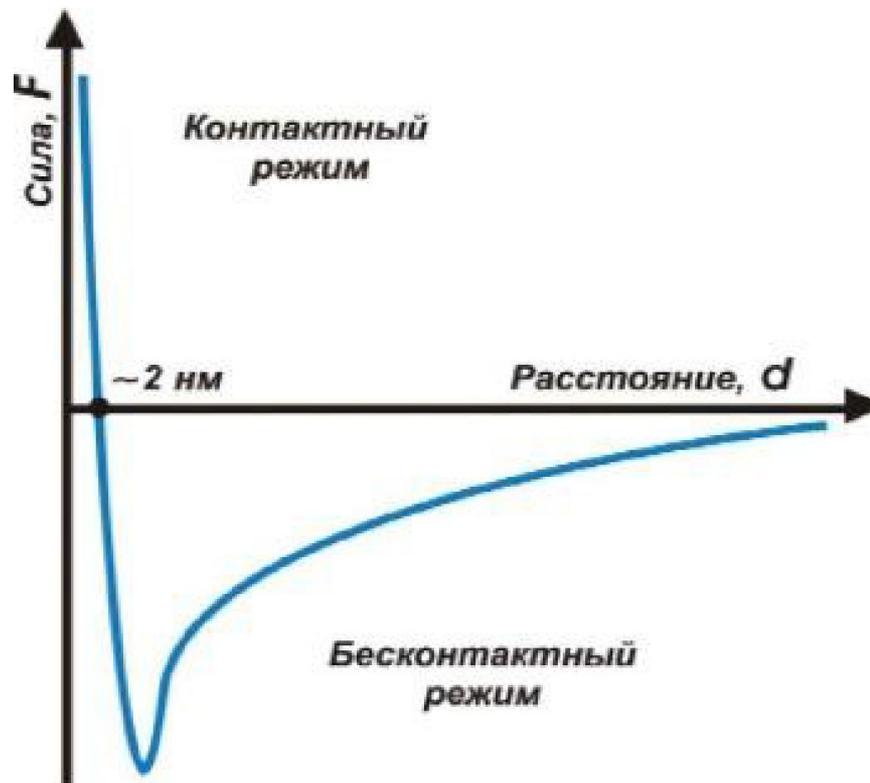
**Принципы действия атомно-силового и туннельного микроскопов практически одинаковы, только в отличие от туннельного работа атомно-силового микроскопа основана на использовании сил межатомных связей.**

На малых расстояниях (около 0,1 нм) между атомами двух тел действуют силы отталкивания, а на больших — силы притяжения.



В сканирующем атомно-силовом микроскопе такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над нею острие. В качестве зонда в АСМ обычно используется алмазная игла.

При изменении силы  $F$ , действующей между поверхностью и острием, пружинка, на которой оно закреплено, отклоняется, и это регистрируется датчиком. Величина отклонения упругого элемента (пружинки) несет информацию о рельефе поверхности. На рисунке представлена кривая зависимости межатомной силы от расстояния между острием иглы и образцом



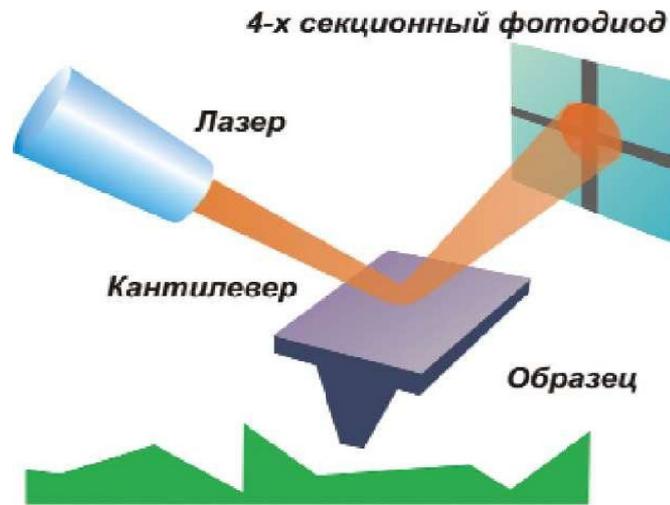
Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между острием и образцом

По мере приближения иглы к поверхности ее атомы все сильнее притягиваются к атомам образца. Сила притяжения будет возрастать, пока игла и поверхность не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически.

При дальнейшем сближении электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения. Эти силы уравниваются на расстоянии между атомами около 0,2 нм.

Подобно СТМ в АСМ сканирование поверхности может происходить двумя способами: сканирование кантилевером (зондом) и сканирование подложкой.

В первом случае вдоль исследуемой поверхности движется кантилевер, во втором относительно неподвижного кантилевера движется сама подложка. Для регистрации сил взаимодействия зонда с поверхностью обычно используют метод, основанный на регистрации отклонения лазерного луча, отраженного от кончика зонда. Луч направляется на самый кончик кантилевера, покрытый специальным алюминиевым зеркальным слоем, после чего попадает в специальный четырёхсекционный фотодиод



Таким образом, малейшие отклонения кантилевера приводят к смещению луча лазера относительно секций фотодиода, что, в свою очередь, меняет сигнал с фотодиода, показывающего смещения кантилевера в ту или иную сторону. **Такая система позволяет измерять отклонения луча на угол  $0.1''$ , что соответствует отклонению кантилевера всего на сотые доли нанометра!** Поскольку АСМ не требует, чтобы образцы были проводящими, он позволяет исследовать свойства проводников и изоляторов, молекул ДНК и других мягких материалов.

Дальнейшее развитие зондовой микроскопии показало, что изложенный принцип может быть реализован практически для любого вида взаимодействия острия зонда с поверхностью. Это привело к созданию целого ряда различных подвидов микроскопов, носящих общее название - атомносиловой микроскоп.

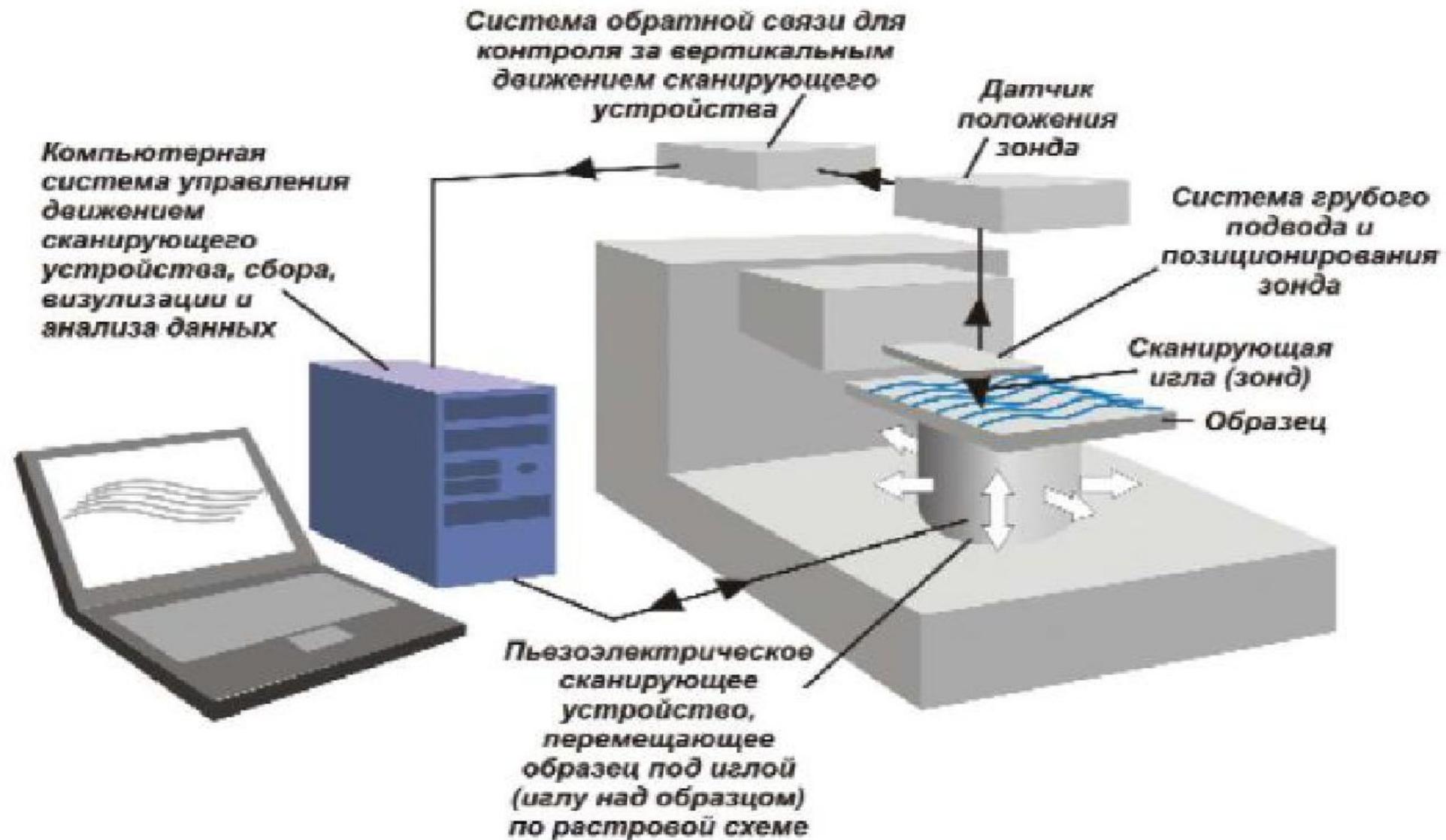
## Сканирующие зондовые микроскопы

Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ). Сегодня наиболее известны следующие их разновидности:

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

К более подробному изучению некоторых типов СЗМ мы обратимся в следующих лекциях, а пока представляем общую схему СЗМ.

В конструкции каждого сканирующего зондового микроскопа есть свои особенности. Однако общая схема остается более или менее одинаковой. В состав СЗМ обычно входит компьютер, который управляет работой электромеханической части микроскопа, принимает и записывает регистрируемые зондом данные и производит на их основе построение СЗМ-изображения.



Общая схема работы СЗМ

Кроме того, специальное программное обеспечение позволяет исследователю как угодно манипулировать полученным изображением (масштабировать, поворачивать, строить сечения и т.п.), чтобы проанализировать наблюдаемую картину поверхности.

Терминология, сложившаяся в сканирующей зондовой микроскопии, несет на себе отпечаток своего англоязычного происхождения. Так, часто острие сканирующей иглы называется "типом" (tip), а консоль — "кантилевером" (cantilever).

Сегодня СЗМ являются основными инструментами нанотехнологии. Благодаря значительным усовершенствованиям они позволяют изучать не только топологию (геометрические свойства) исследуемых объектов, но и массу других характеристик: магнитные и электрические свойства, твердость, однородность состава и др., и все это с нанометровым разрешением!

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

Существуют два основных способа манипуляции атомами с помощью иглы СТМ: горизонтальный и вертикальный.

При вертикальной манипуляции после захвата нужный атом отрывают от поверхности, поднимая зонд на несколько ангстрем. Отрыв атома от поверхности контролируют по скачку тока. Разумеется, отрыв и перетаскивание атома требует больших усилий, чем просто его "перекатывание" по поверхности, как при горизонтальной манипуляции, но зато потом процесс переноса не зависит от встречающихся на поверхности препятствий (ступеней, ям, адсорбированных атомов). После перемещения в необходимое место атом "сбрасывают", приближая острие к поверхности и переключая напряжение на игле.

Сегодня в мире в широком ассортименте выпускаются СЗМ и принадлежности к ним. Среди наиболее известных фирм можно назвать Digital Instruments, Park Scientific Instruments, Omicron, Topometrix, Burleigh и др.

Цены на них колеблются в широких пределах — от 40 тыс.долл. за простейший АСМ до 100-200 тыс. долл. и выше в зависимости от комплектации и спектра решаемых задач. В России СЗМ изготавливают фирмы Нанотехнология-МДТ, Концерн Наноиндустрия и др.

## Самосборка

Чтобы материалы обладали высоким качеством, они должны быть хорошо структурированы на уровне атомов и молекул.

Одним из нанотехнологических способов создания таких заданных структур является самосборка.

Стремление к беспорядку является одним из фундаментальных законов термодинамики, согласно которому энтропия (мера беспорядка) любой изолированной системы стремится увеличиться. Иначе говоря, согласно этому закону, вещи «просто мечтают» самопроизвольно оказаться разбросанными по комнате, и разложатся по ящикам лишь в том случае, если комната перестанет быть изолированной, и в нее начнет приток энергии извне в виде вашей кропотливой работы. Этих законов никто не отменял и в наномире. Если вы хотите упорядочение «разложить» молекулы или наночастицы, последние наверняка не будут разделять ваше желание.

Впрочем, бывают ситуации, когда при определенных условиях микро- или нанообъекты вдруг начинают *сами* выстраиваться в виде упорядоченных структур. Например, одинаковые по размеру шарики в стакане сами складываются в плотнейшую шаровую упаковку. Противоречия с фундаментальными законами природы здесь нет - система в данном случае оказывается не изолирована, и на нанообъекты оказывается какое-то внешнее воздействие. Однако в отличие от постадийных методов организации системы, данное воздействие направлено не на конкретную частицу, а на все сразу.

Вам не нужно выстраивать требуемую структуру вручную, помещая нанообъекты в требуемые точки пространства один за другим — создаваемые условия таковы, что нанообъекты делают это сами и одновременно.

Процессы, использующие создание таких особых условий, называются процессами **самосборки**, и уже сейчас они играют важнейшую роль во многих областях науки и техники.

В настоящее время известны примеры того, как с помощью различных методов самосборки удавалось получать упорядоченные структуры как из молекул, так и из более крупных образований — нано- и даже микрочастиц. Для создания особых условий, при которых в конкретной системе происходит самосборка, могут быть использованы гравитационное, электрическое или магнитное поля, капиллярные силы, игра на смачиваемости—несмачиваемости компонентов.

Многообразие микро- и наноструктурированных материалов, полученных методами самосборки велико — это и самособирающиеся монослои, и различные мезопористые структуры, и фотонные кристаллы... Огромное значение процессы самосборки имеют и в живой (рост кораллов, ракушек, зубной эмали...), и в неживой природе (снежинки, опалы...).

В настоящее время процессы самосборки начинают активно использоваться и в производстве. В частности, известная компания IBM внедряет процессы самосборки для создания компьютерных чипов нового поколения. О ней мы поговорим позднее.

## Наноэффекты в природе

Геккон — безобидной красивой ящерке, давно привлекающей внимание ученых своей уникальной способностью лазать как угодно и где угодно. Гекконы не только взбираются по отвесным стенам - они с такой же легкостью ходят по потолку или оконному стеклу.

Долгое время ученые не могли понять, каким образом геккон бегаёт по совершенно гладкому вертикальному стеклу, не падая и не соскальзывая. Было предпринято много попыток объяснить этот природный феномен.

Сначала полагали, что весь секрет в уникальных присосках, которыми снабжены лапки животного.

Но выяснилось, что на лапах геккона нет ничего, похожего на присоски, которые, обеспечивали бы ящерице хорошее сцепление. Не оправдалось и предположение, что геккон бегаёт по стеклу, приклеиваясь к его поверхности клейкой жидкостью, подобно тому, как держится на разных предметах улитка. В случае клейкой жидкости на стекле оставались бы следы от его лап; тем более никаких желез, способных выделять такую жидкость, на лапах геккона не обнаружена!



Разгадка этого явления буквально поразила общественность: ведь при движении геккончик использует законы молекулярной физики!

Ученые внимательно изучили лапку геккона под микроскопом. Выяснилось, что она покрыта мельчайшими волосками, диаметр которых в десять раз меньше, чем диаметр человеческого волоса. На кончике каждого волоска находятся тысячи мельчайших подушечек размером всего двести миллионных долей сантиметра. Снизу подушечки прикрыты листочками ткани, и при большом увеличении видно, что каждый листочек покрыт сотнями тысяч тонких волосообразных щетинок. А щетинки, в свою очередь, делятся на сотни лопатообразных кончиков, диаметр каждого из которых всего 200 нм! Сотни миллионов этих волосков позволяют цепляться за малейшие неровности поверхности. Даже совершенно гладкое, на наш взгляд, стекло дает гекконам достаточно возможностей зацепиться. Как оказалось, здесь работают силы Ван-дер-Ваальса, или, говоря иначе, силы межмолекулярного взаимодействия.

Теория Ван-дер-Ваальса основывается на квантовой механике. Молекулы веществ на малых расстояниях отталкиваются, а на больших притягиваются (тот же принцип положен в основу работы АСМ).

Когда геккон опускает лапку на поверхность, лопаточки на концах нанощетинок столь плотно прилегают к ней, что лапка как бы прилипает к вертикальной стене или потолку. Но чуть геккон напряжет мышцы и потянет лапку - силы Ван-дер-Ваальса исчезают, и она легко отделяется от поверхности!

**Силы Ван-дер-Ваальса очень малы, однако расположение волосков на пальчиках гекконов позволяет обеспечить достаточно большую поверхность взаимодействия, чтобы ящерица могла удержаться, например, на потолке при помощи всего одного пальца своей пятипалой лапы или кончика хвоста.** Все это побудило исследователей к попыткам использовать сделанное открытие. Сотрудники американской компании iRobot сконструировали робота, который может передвигаться вертикально по стенкам аквариума. В дальнейшем планируется снабдить его искусственными волосками и увеличить прижимающую силу. А если удастся прикрепить к роботу хвост геккона, он сможет бегать по острым граням. Если эксперименты по созданию ящерицеподобных роботов будут успешными, эти механизмы можно будет использовать в самых разных областях — от мытья окон в высотных зданиях до путешествий по пыльным тропинкам далеких планет.

Можно положить данный принцип в основу изготовления липкой ленты, подобной скотчу, которую можно использовать повторно и даже в вакууме (обычный скотч в космосе не работает). Ведутся разработки нового поколения так называемых "сухих клеев" с широким диапазоном характеристик, которые будут обеспечивать высокую адгезию (липучесть) на основе электростатики.

Можно изготовить обувь и перчатки, прочно удерживающие человека на вертикальной стене. Они облегчили бы жизнь не только альпинистам и монтажникам-скалолазам, но и всем остальным людям.

## Фуллерены и углеродные нанотрубки

Еще Демокрит в своей атомистической концепции Вселенной обратил внимание на то, что мир состоит из множества "кирпичиков" - химических элементов и их соединений, различающихся между собой особыми свойствами. Как неодинаковы свойства каждого из "кирпичей мироздания", так неодинаковы и их истории. Одни элементы, такие, как медь, железо, сера, углерод, известны с доисторических времен. Возраст других измеряется только веками, несмотря на то, что ими, даже не открытыми, человечество пользовалось всегда (тот же кислород, к примеру, был открыт лишь в XVIII веке). Третьи были открыты 100-200 лет тому назад, но приобрели первостепенную важность лишь в наше время. К ним относятся уран, алюминий, бор, литий, бериллий и др. У четвертых рабочая биография только начинается...

В 1985 году Роберт Керл, Гарольд Крото и Ричард Смолли совершенно неожиданно открыли принципиально новое углеродное соединение — фуллерен, уникальные свойства которого вызвали целый шквал исследований. В 1996 году первооткрывателям фуллеренов присуждена Нобелевская премия.

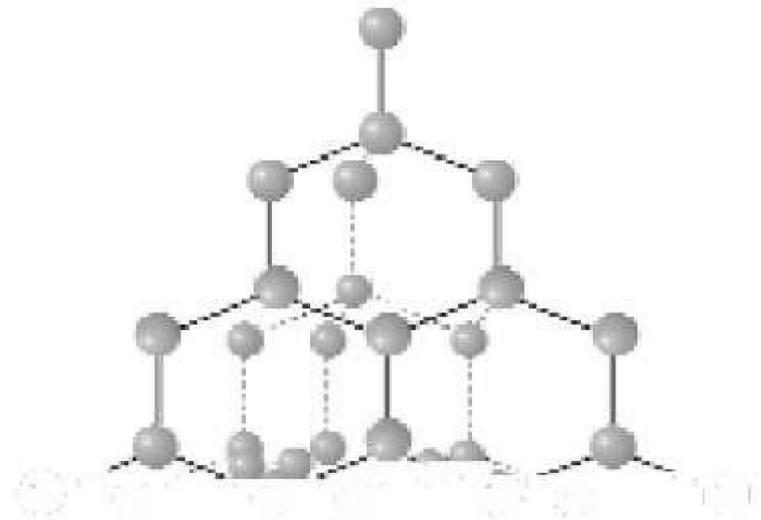
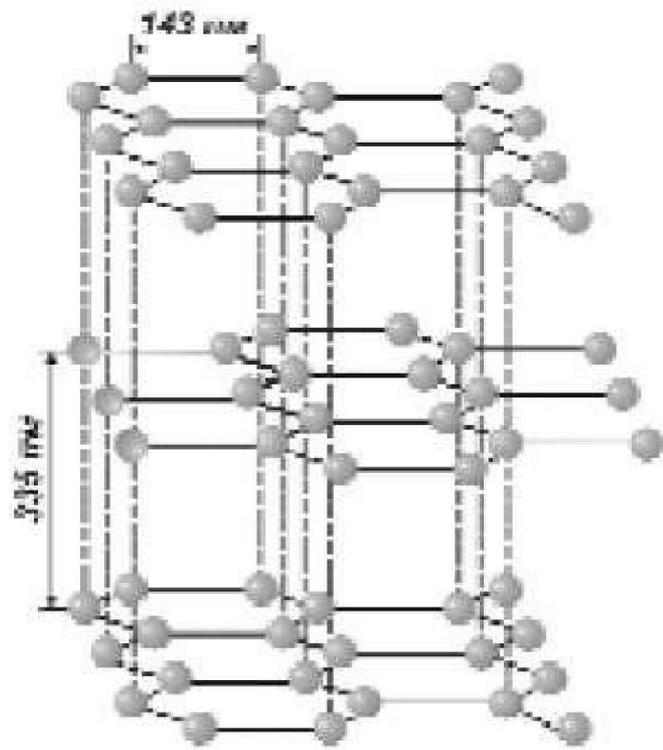
Основой молекулы фуллерена является углерод - этот уникальнейший химический элемент, отличающийся способностью соединяться с большинством элементов и образовывать молекулы самого различного состава и строения.

Известно, что углерод имеет два основных аллотропных состояния: графит и алмаз. Так вот, с открытием фуллерена, можно сказать, углерод приобрел еще одно аллотропное состояние. Для начала рассмотрим структуры молекул графита, алмаза и фуллерена.

Графит обладает слоистой структурой. Каждый его слой состоит из атомов углерода, ковалентно связанных друг с другом в правильные шестиугольники. Соседние слои удерживаются вместе слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Поэтому они легко скользят друг по другу. Примером этого может служить простой карандаш - когда вы проводите графитовым стержнем по бумаге, слои постепенно "отслаиваются" друг от друга, оставляя на ней след.

Алмаз имеет трехмерную тетраэдрическую структуру. Каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя другими. Все атомы в кристаллической решетке расположены на одинаковом расстоянии (154 нм) друг от друга.

Каждый из них связан с другими прямой ковалентной связью и образует в кристалле, каких бы размеров он ни был, одну гигантскую макромолекулу. Благодаря высокой энергии ковалентных связей C-C алмаз обладает высочайшей прочностью и используется в качестве сырья для изготовления металлорежущего и шлифовального инструмента

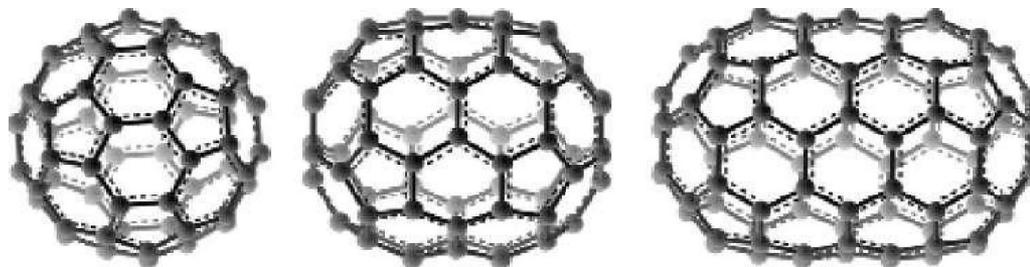


Фуллерены получили свое название в честь архитектора Бакминстера Фуллера, который придумал подобные структуры для использования их в архитектуре (поэтому их также называют бакиболами). Фуллерен имеет *каркасную структуру*, очень напоминающую футбольный мяч, состоящий из "заплаток" пяти- и шестиугольной формы.

Если представить, что в вершинах этого многогранника находятся атомы углерода, то мы получим самый стабильный фуллерен C<sub>60</sub>. В молекуле C<sub>60</sub>, которая является наиболее известным, а также наиболее симметричным представителем семейства фуллеренов, число шестиугольников равно 20.

**Структура молекулы фуллерена интересна тем, что внутри такого углеродного "мячика" образуется полость, в которую благодаря капиллярным свойствам можно ввести атомы и молекулы других веществ, что дает, например, возможность их безопасной транспортировки.**

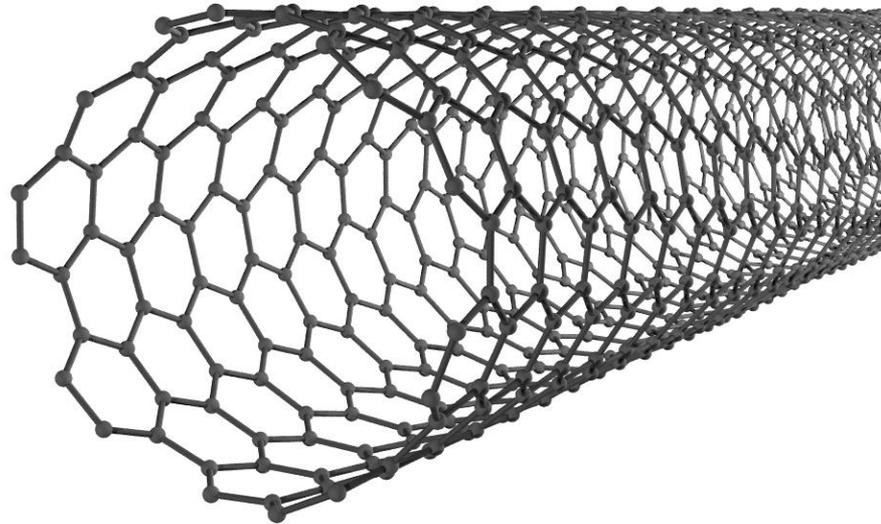
По мере исследования фуллеренов были синтезированы и изучены их молекулы, содержащие различное число атомов углерода - от 36 до 540.



Представители фуллеренов а) C<sub>60</sub> б) C<sub>70</sub> в) C<sub>90</sub>

Однако разнообразие углеродных каркасных структур на этом не заканчивается. В 1991 году японский профессор Сумио Иидзума обнаружил длинные углеродные цилиндры, получившие названия нанотрубок (НТ).

Нанотрубка — это молекула из более миллиона атомов углерода, представляющая собой трубку **с диаметром около нанометра** и длиной несколько десятков микрон. В стенках трубки атомы углерода расположены в вершинах правил



Структуру нанотрубок можно представить себе так: берем графитовую плоскость, вырезаем из нее полоску и "склеиваем" ее в цилиндр (на самом деле, конечно, нанотрубки растут совсем по-другому). Казалось бы, что может быть проще — берешь графитовую плоскость и сворачиваешь в цилиндр! — однако до экспериментального открытия нанотрубок никто из теоретиков их не предсказывал. Так что ученым оставалось только изучать их и удивляться.

А удивляться было чему — ведь эти изумительные нанотрубки в 100 тыс. раз тоньше человеческого волоса оказались на редкость прочным материалом. Нанотрубки в 50-100 раз прочнее стали и имеют в шесть раз меньшую плотность! *Модуль Юнга* — уровень сопротивления материала деформации — у нанотрубок вдвое выше, чем у обычных углеродных волокон. То есть трубки не только прочные, но и гибкие, и напоминают по своему поведению не ломкие соломинки, а жесткие резиновые трубки. Под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки ведут себя довольно экстравагантно: они не "рвутся", не "ломаются", а просто на просто перестраиваются!

Эти необычные свойства нанотрубок можно использовать для создания искусственных мускулов, которые при одинаковом объеме могут быть вдесятеро сильнее биологических, не боятся высоких температур, вакуума и многих химических реагентов.

Из нанотрубок можно создать сверхлегкие и сверхпрочные композиционные материалы, чтобы шить из них одежду, не стесняющую движений, для пожарных и космонавтов. Нанокабель от Земли до Луны из одиночной трубки можно было бы намотать на катушку размером с маковое зернышко. Небольшая нить диаметром 1 мм, состоящая из нанотрубок, могла бы выдержать груз в 20 т, что в несколько сотен миллиардов раз больше ее собственной массы!

Правда, в настоящее время максимальная длина нанотрубок составляет десятки и сотни микрон — что, конечно, очень велико по атомным масштабам, но слишком мало для повседневного использования. Однако длина получаемых нанотрубок постепенно увеличивается - сейчас ученые уже вплотную подошли к сантиметровому рубежу. Получены многослойные нанотрубки длиной 4 мм. Поэтому есть все основания надеяться, что в ближайшем будущем ученые научатся выращивать нанотрубки длиной в метры и даже сотни метров.

Нанотрубки бывают самой разной формы: однослойные и многослойные, прямые и спиральные. Кроме того, они демонстрируют целый спектр самых неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств.

**Например, в зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости (хиральности) нанотрубки могут быть как проводниками, так и полупроводниками электричества.** Электронные свойства нанотрубок можно целенаправленно менять путем введения внутрь трубок атомов других веществ. Пустоты внутри фуллеренов и нанотрубок давно привлекали внимание ученых. Эксперименты показали, что если внутрь фуллерена внедрить атом какого-нибудь вещества (этот процесс носит название "интеркаляция", т.е. "внедрение"), то это может изменить его электрические свойства и даже превратить изолятор в сверхпроводник!

Таким же образом ученые смогли изменить свойства нанотрубок, поместив во внутрь нанотрубки целую цепочку **из фуллеренов с уже внедренными в них атомами гадолиния.** Электрические свойства такой необычной структуры сильно отличались как от свойств простой, полый НТ, так и от свойств НТ с пустыми фуллеренами внутри. Интересно отметить, что для таких соединений разработаны специальные химические обозначения. Описанная выше структура записывается

Может ли какой-либо иной материал с таким простым химическим составом похвастаться хотя бы частью тех свойств, которыми обладают НТ? Спектр их возможного применения очень широк. Вот лишь несколько примеров. Из НТ можно делать, например, уникальные провода для микроприборов. Уникальность их заключается в том, что ток протекает по ним практически без выделения тепла и достигает громадного значения —  $10^7$  А/см<sup>2</sup>. Классический проводник при таких значениях мгновенно бы испарился. Разработано также несколько применений НТ в компьютерной индустрии. Уже в 2006 году появятся эмиссионные мониторы с плоским экраном, работающие на матрице из НТ под действием напряжения, прикладываемого к одному из концов НТ, другой конец начинает испускаться электроны, которые попадают на фосфоресцирующий экран и вызывают свечение пикселя. Получающееся при этом зерно изображения будет фантастически малым: порядка микрона!

Другой пример — использование НТ в качестве иглы сканирующего микроскопа. Обычно такое острие представляет собой остро заточенную вольфрамовую иглу, но по атомным меркам такая заточка все равно достаточно грубая. НТ же представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов. Прикладывая определенное напряжение, можно подхватывать атомы и целые молекулы, находящиеся на подложке непосредственно под иглой, и переносить их с места на место.

Необычные электрические свойства НТ сделают их одним из основных материалов нанoeлектроники. На их основе изготовлены новые элементы для компьютеров. Эти элементы обеспечивают уменьшение устройств по сравнению с кремниевыми на несколько порядков. Сейчас активно обсуждается вопрос о том, в какую сторону пойдет развитие электроники после того, как возможности дальнейшей миниатюризации электронных схем на основе традиционных полупроводников будут полностью исчерпаны (это может произойти в ближайшие 5-6 лет). И нанотрубкам отводится бесспорно лидирующее положение среди перспективных претендентов на место кремния.

Еще одно применение нанотрубок в нанoeлектронике — создание полупроводниковых гетероструктур, т.е. структур типа "металл/полупроводник" или стык двух разных полупроводников (нанотранзисторы).

Теперь для изготовления такой структуры не надо будет выращивать отдельно два материала и **затем "сваривать" их друг с другом**. Нужно лишь в процессе роста нанотрубки создать в ней структурный дефект (а именно - заменить один из углеродных шестиугольников пятиугольником) просто надломив его посередине особым образом. Тогда одна часть НТ будет обладать металлическими свойствами, а другая - свойствами полупроводников!

Нанотрубки — идеальный материал для безопасного хранения газов во внутренних полостях. В первую очередь это относится к водороду, который давно стали бы использовать как топливо для автомобилей, если бы громоздкие, толстостенные, тяжелые и небезопасные баллоны для хранения водорода не лишали водород его главного преимущества — **большого количества энергии, выделяемой на единицу массы** (на 500 км пробега

Ввиду того, что запасы нефти на нашей планете не бесконечны, автомобиль на водородном топливе был бы эффективным решением многих экологических проблем. Поэтому, возможно, скоро вместо традиционного бензина новые водородные "бензобаки" с нанотрубками будут заполнять водородным топливом стационарно под давлением, а извлекать — небольшим подогревом такого "водородобака". Чтобы превзойти обычные газовые баллоны по плотности запасенной энергии, нужны нанотрубки с полостями относительно большого диаметра — более 2—3 нм.

В НТ можно не только "загонять" атомы и молекулы поодиночке, но и буквально "вливать" вещество.

Как показали эксперименты, открытая НТ обладает капиллярными свойствами, то есть как бы втягивает вещество в себя.

Таким образом НТ можно использовать как микроскопические контейнеры для перевозки и хранения химически или биологически активных веществ: белков, ядовитых газов, компонентов топлива и даже расплавленных металлов.

Попав внутрь нанотрубки, атомы или молекулы уже не могут выйти наружу: концы нанотрубок надежно "запаяны", а углеродное кольцо слишком узко для того, чтобы большинство атомов "пролезло" через него. В таком виде активные атомы или молекулы можно безопасно транспортировать. Попав в место назначения, нанотрубки раскрываются с одного конца и выпускают свое содержимое в строго определенных дозах.

Это не фантастика, эксперименты такого рода уже сейчас проводятся во многих лабораториях, а операции "запаивания" и "распаивания" концов нанотрубок вполне под силу современной технологии. Уже создана нанотрубка с одним закрытым концом.

Также не исключено, что через 10-15 лет на базе этой технологии будет проводиться лечение заболеваний: скажем, больному вводят в кровь заранее приготовленные нанотрубки с очень активными ферментами, эти нанотрубки собираются в определенном месте организма некими микроскопическими механизмами и "вскрываются" в определенный момент. Современная технология уже практически готова к реализации такой схемы через 3 - 5 лет. Основной проблемой является отсутствие эффективных методов "открывания" таких механизмов и их интеграции в белковые маркеры для поиска клеток-мишеней.

Возможно, создадут и более эффективные методы доставки лекарств на основе вирусов и нанокапсул. На основе нанотрубок также создан конвейер, способный точно транспортировать отдельные атомы с большими скоростями вдоль нанотрубки.

Благодаря ряду замечательных качеств — например, высокая прочность и отличная проводимость электронов — углеродные НТ считаются сверхперспективным материалом для производства аккумуляторных батарей, микроэлектроники и других приборов. По данным компании LG Chem, до 2020 года потребность в НТ во всём мире ежегодно будет расти на 10 % — с 824 тонн в 2015 году до 1335 тонн в 2020 году.

Сейчас крупнейшими заводами по производству материалов на основе углеродных нанотрубок располагают компании SUSN Sinotech в Китае (600 тонн в

## Ультрадисперсные наноматериалы

Рассмотренные выше фуллерены и нанотрубки из-за своих сверхмалых размеров относятся к ультрадисперсным.

*Дисперсность* — это степень раздробленности вещества на частицы. Чем меньше размер отдельной частицы, тем выше дисперсность. Большинство веществ окружающего нас мира существуют в виде дисперсных систем, например, грунты и почвы, многие технические материалы (песок, различные порошки и т.д.), некоторые продукты (соль, сахар, крупа). По степени дисперсности частицы можно разделить на грубодисперсные, *высокодисперсные* (или коллоидные, размер которых колеблется в пределах от  $10^{-5}$  —  $10^{-7}$  м) и *ультрадисперсные* (соответственно, нанометрового порядка).

**Повышенный интерес ученых к наноматериалам объясняется тем, что уменьшение дисперсности частиц какого-либо вещества может приводить к заметным изменениям их свойств.** Так, еще в XIX веке Майкл Фарадей, впервые создав коллоидную суспензию золота, состоящую из крошечных частиц этого металла, обнаружил, что ее цвет менялся на фиолетовый, что свидетельствует об изменении отражающих свойств суспензии при уменьшении размеров частиц. В последнее время стало известно, что наночастицы серебра оказывают антибактериальное действие, что делает их полезными для лечения многих болезней. Это свойство серебра еще в древности заметили служители церкви, используя серебро для приготовления "святой воды". Но в виде наночастиц антибактериальная активность серебра повышается в тысячи раз!

Такие углеродные наночастицы, как фуллерены и НТ, своими удивительными свойствами тоже подтверждают тот факт, что многие вещества в наноформе не ведут себя так же, как в привычном для нас виде.

Это объясняется тем, что с уменьшением размеров частиц увеличивается интенсивность их взаимодействия с окружающей средой, что приводит к изменению их газонасыщенности, окисленности, токсичности, взрывоопасности, плотности и т.д. по сравнению со свойствами тех же материалов в обычной форме.

Отличие свойств малых частиц от свойств массивного материала известно уже достаточно давно и используется в разных областях техники. Примерами могут служить широко применяемые аэрозоли, красящие пигменты, получение цветных стекол благодаря окрашиванию их коллоидными частицами металлов. Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства различных авиационных материалов. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены ультрадисперсные металлические частицы.

Суспензии металлических наночастиц (обычно железа или меди) размером от 30 нм используют как присадки к моторным маслам для восстановления изношенных деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы.

Ультрадисперсные материалы обычно не встречаются в природе в свободном состоянии, а представляют собой искусственный продукт. В настоящее время существует большое количество способов измельчения веществ, например: механическое дробление (для получения различных порошков), резание (получение стружки), измельчение в шаровых, вибрационных и вихревых

Наночастицы производятся и при помощи нанотехнологии, в частности, туннельнозондовыми методами, использующими "умение" современных сканирующих микроскопов манипулировать отдельными атомами. И, конечно же, большие успехи в этом направлении будут достигнуты после создания ассемблеров - сборщиков атомных структур.

Подробному обсуждению свойств и эффектов, присущих наночастицам, посвящена отдельная лекция "Нанохимия и наноматериалы".

# Лекция №3

**Будущее нанотехнологий:  
проблемы и перспективы**

Благодаря прорыву в области производства микроскопов современные ученые могут манипулировать атомами и располагать их так, как им заблагорассудится. Такого еще не было за всю историю развития человечества.

## Идеальная техническая система

Идеальная техническая система — это система, масса, габариты и энергоемкость которой стремятся к нулю, а ее способность выполнять работу при этом не уменьшается. Предельный случай идеализации техники заключается в уменьшении её размеров (вплоть до полного "исчезновении") при одновременном увеличении количества выполняемых ею функций. В идеале — технического устройства не должно быть видно, а функции, нужные человеку и обществу, должны выполняться. Закон увеличения степени идеальности гласит: развитие всех систем идет в направлении увеличения степени идеальности.

На практике хорошей иллюстрацией этого закона может служить постоянное стремление производителей микроэлектроники и бытовой техники к миниатюризации, созданию устройств всё меньших размеров со все большими функциональными возможностями. Взять, например, те же сотовые телефоны или ноутбуки: размер все уменьшается, в то время как функциональность только растет.

Таким образом, нанотехнологии и наноустройства являются закономерным шагом на пути совершенствования технических систем. И возможно, не

В настоящее время на рынке продаются только скромные достижения нанотехнологии, вроде самоочищающихся покрытий, "умной одежды" и упаковок, позволяющие дольше сохранять свежими продукты питания. Однако ученые предсказывают триумфальное шествие нанотехнологии в недалеком будущем, опираясь на факт её постепенного проникновения во все отрасли производства.

Нанотехнология станет основой новой промышленной революции, которая приведет к созданию устройств в 100 раз более прочных, чем сталь и не уступающих по сложности человеческим клеткам.

Уже создаются и будут создаваться устройства, функциональные возможности которых определяются необычными свойствами новейших материалов. Благодаря обработке на атомарном уровне, привычные материалы будут обладать улучшенными свойствами, постепенно становясь все легче, прочнее и меньше по объему. Согласно прогнозам большинства ученых, это произойдет уже через 10-15 лет.

Как уже говорилось, возможности использования нанотехнологий неисчерпаемы - начиная от микроскопических компьютеров, убивающих раковые клетки, и заканчивая автомобильными двигателями, не загрязняющими окружающую среду, **однако большие перспективы чаще всего несут с собой и большие опасности.**

Взять хотя бы достижения в области атомной энергии и печальные последствия Чернобыльской аварии или трагедию Хиросимы и Нагасаки. Ученые всего мира сегодня должны четко представлять себе, что подобные "неудачные" опыты или халатность в будущем могут обернуться трагедией, ставящей под угрозу существование всего человечества и планеты в целом

В связи с этим становится понятно, почему с самого появления нанотехнологии её развитию мешают страхи, часть которых однозначно относится к разряду научной фантастики, но некоторые, однако ж, вовсе не лишены основания.

## Материаловедение

Качество многих привычных материалов может быть повышено за счет использования наночастиц и атомарной обработки. Нанотехнологии позволят создавать более легкие, тонкие и прочные композитные (смешанные, сложносоставные) материалы. Появятся так называемые "умные" материалы, способные изменять свою структуру в зависимости от окружающей среды. Также появятся материалы сверхпрочные, сверхлегкие и негорючие (на основе алмазоида), которые могут использоваться в аэрокосмической и автомобильной промышленности.

Современная наука знает примеры того, как совмещение вполне заурядных материалов позволяет создавать объекты, свойства которых не только не присущи используемым компонентам, но и в принципе не могут быть найдены в природе и, как может показаться на первый взгляд, запрещены законами физики. Это метаматериалы! Процесс создания метаматериала тоже подобен волшебству, так как компоненты метаматериала недостаточно просто смешать, их необходимо правильно структурировать.

Метаматериалы — это композитные материалы свойства которых обусловлены не столько индивидуальными физическими свойствами их компонентов, сколько микроструктурой.

Термин «метаматериалы» особенно часто применяют по отношению к тем композитам, которые демонстрируют свойства, нехарактерные для объектов, встречающихся в природе.

Одним из наиболее горячо обсуждаемых в последнее время типов метаматериалов являются объекты с отрицательным показателем преломления.

Показатель преломления среды ( $n$ ) является величиной, показывающей во сколько раз фазовая скорость электро-магнитного излучения в среде ( $V$ ) меньше скорости света в вакууме ( $c$ ):

$$n=c/V$$

Показатель преломления вакуума равен 1 (что, собственно, следует из определения), тогда как для большинства оптических сред он больше. Например, обычное силикатное стекло имеет показатель преломления 1.5, а значит, свет распространяется в нем со скоростью в 1,5 раза меньше, чем в вакууме.

На теоретическую возможность существования уникальных материалов с отрицательным показателем преломления указал советский физик Виктор Веселаго почти 40 лет назад. Дело в том, что коэффициент преломления связан с двумя фундаментальными характеристиками вещества: диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и магнитной проницаемостью  $\mu$ , простым соотношением:  $n^2 = \epsilon \cdot \mu$ .

Несмотря на то, что данному уравнению удовлетворяют как положительные, так и отрицательные значения  $n$ , ученые долго отказывались верить в физический смысл последних - до тех пор, пока Веселаго не показал, что  $n$  может быть меньше 0.

С точки зрения физики метаматериалы с отрицательным показателем преломления являются антиподами обычных материалов. В случае отрицательного показателя преломления происходит обращение фазовой скорости электромагнитного излучения; доплеровский сдвиг происходит в противоположную сторону; черенковское излучение от движущейся заряженной частицы происходит не вперед, а назад; собирающие линзы становятся рассеивающими и наоборот.

Практическое использование таких материалов, в первую очередь, связано с возможностью создания на их основе терагерцевой оптики, что, в свою очередь, приведет к развитию метеорологии и океанографии, появлению радаров с новыми свойствами и средств всепогодной навигации, устройств дистанционной диагностики качества деталей и систем безопасности, позволяющих обнаружить под одеждой оружие, а также уникальных медицинских приборов.

## Электроника, компьютерные технологии, робототехника

С появлением новых средств наноманипулирования возможно создание механических компьютеров, способных в кубе с ребром 100 нм функционально повторить современный микропроцессор Intel Pentium II. Применение нанотехнологий в микроэлектронике (т.е. теперь уже наноэлектронике) позволяет перейти от планарной технологии изготовления процессоров (с количеством транзисторов 108 шт. на  $\text{см}^2$ ) к 3D-технологии, то есть к 1012 транзисторов на  $\text{см}^3$  соответственно, что в 10 тыс. раз больше.

Развитие методов атомно-силовой микроскопии может обеспечить производство памяти с поверхностной плотностью данных до 17 терабит/ $\text{см}^2$ . Это позволит создать компьютеры и микропроцессорные системы гораздо большей производительности, чем существующие сейчас.

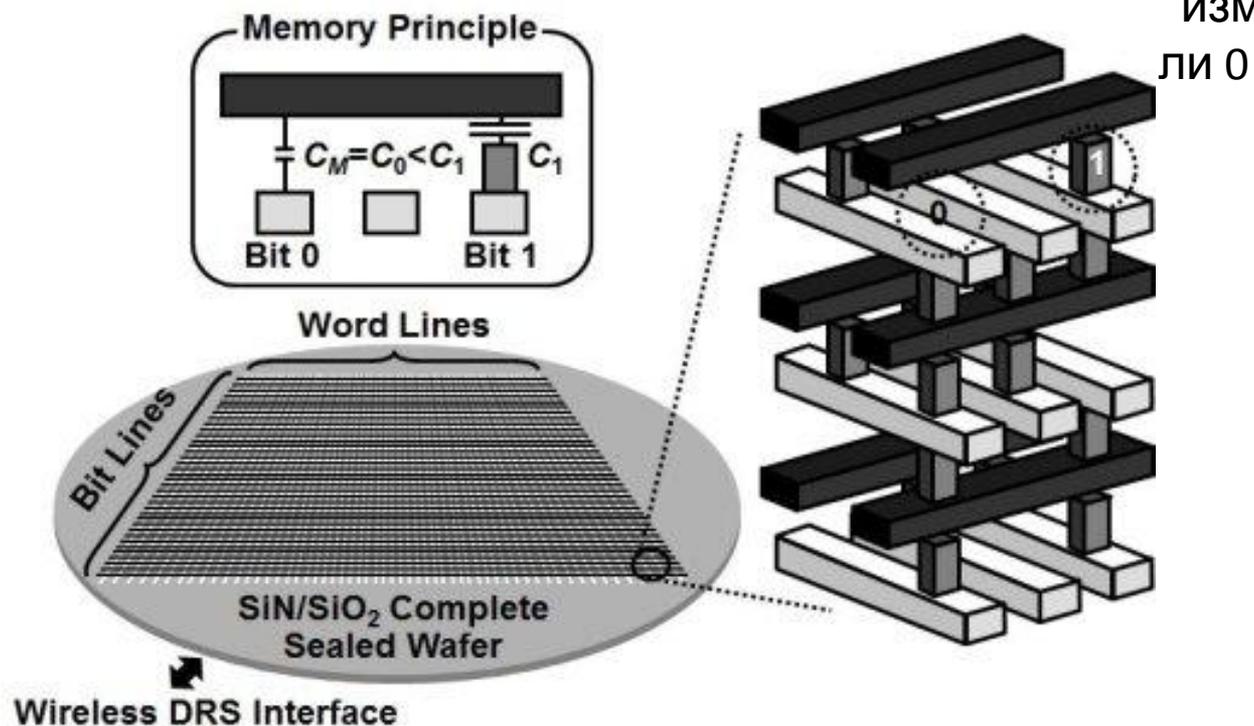
В 2002 году компания HP создала память с электронной адресацией, имеющую большую плотность данных. Опытный лабораторный образец 64-битной памяти использует молекулярные переключатели (ключи) как активные устройства и по размерам не превосходит квадратного микрона. Эта область настолько мала, что больше 1000 таких устройств может поместиться на торце человеческого волоса. Плотность битов в устройстве более чем в 10 раз больше, чем в современных кремниевых аналогах.

Исследовательская группа из университета Кобэ (Kobe University), Япония, разработала технологию, позволяющую создавать устройства хранения информации, способные обеспечить сохранность записанных в них данных на протяжении одной тысячи лет.

Кроме этого, чипы такой памяти имеют показатель плотности записи информации, сопоставимые с аналогичным показателем современных жестких дисков.

Работа памяти нового типа основана на технологии **создания металлических наноточек**, расположенных в местах пересечения линий выбора адреса и бита, сформированных на кремниевой подложке. Наличие наноточки влияет на значение эле

значение этой



Поскольку данные кодируются при помощи металлических частиц, вся эта технология является стойкой по отношению к температуре, давлению и временной деградации. А если запечатать чип памяти в защитную оболочку, то данные на этом чипе могут храниться в течение очень долгого периода времени. Специальные элементы на чипе позволят ему получать энергию, передаваемую беспроводным путем, а чтение информации также будет производиться при помощи беспроводных технологий.

В качестве демонстрации японские исследователи предоставили опытный образец чипа памяти, который имеет четыре информационных слоя. Этот чип был изготовлен при помощи стандартной 180-нанометровой CMOS-технологии, при этом, показатель плотности записи информации составил 10 Гбит на квадратный дюйм. Но если при изготовлении чипов памяти использовать 14-нанометровую технологию и увеличить количество информационных слоев до семи, то можно получить показатель плотности, равный 1 Тбит на квадратный дюйм.

Скорость чтения информации с опытного кристалла невелика и составляет около 40 килобит в секунду. Но ее можно будет поднять в будущем при помощи более быстродействующих аналого-цифровых преобразователей и других электронных компонентов.

Естественно, что проверка времени хранения информации производилась учеными при помощи технологии ускоренной временной деградации под воздействием высокой температуры. Этот метод дает несколько приблизительный результат, но и эти приблизительные результаты показали, что срок хранения информации составит не менее одной тысячи лет.

IBM официально объявила о создании самого крохотного в мире магнита на основе одного атома, и практическом его применении для записи и чтения бита данных с помощью электрического тока. Научная публикация на эту тему под названием «Reading and writing single-atom magnets» [опубликована](#) в последнем выпуске журнала Nature.

В своей работе ученые показали, что два атомарных магнита могут быть использованы для независимой друг от друга записи и чтения данных даже если расстояние между ними не превышает одного нанометра. Столь плотное размещение магнитных носителей в перспективе поможет создать магнитные накопители, плотность размещения данных в которых в 1000 раз превышает показатели современных жестких дисков и чипов твердотельной памяти (SSD).

Для пластин обычного жесткого диска характерно использование порядка 100 тысяч атомов для хранения одного бита данных. Возможность считывать и записывать один бит информации на каждый атом создает совершенно новые возможности для накопителей данных.

С течением времени предполагается дальнейшее уменьшение компьютерных компонентов с помощью нанотехнологии. Это приведет к оснащению практически всех бытовых устройств встроенными компьютерами.

Планируется создание нанороботов размером всего 1-2 микрон, оснащенных бортовыми механокомпьютерами и источниками энергии, которые будут полностью автономны и смогут выполнять разнообразные функции, вплоть до самокопирования.

На основе нанотрубок уже сейчас создают детали наномашин — подшипники, передачи. Создание наномоторов на основе АТФ (универсального аккумулятора и переносчика энергии во всех биологических системах) позволит приводить в движение нанороботов, а развитие беспроводной лазерной связи позволит управлять ими и служить "энергопроводом".

### Социальные последствия

По прогнозам экспертов Национальной нанотехнологической инициативы США, развитие нанотехнологий через 10 -15 лет позволит создать новую отрасль экономики с оборотом в \$1.000.000.000.000 и миллионы рабочих мест.

Принципиально иным станет образование. Изменится и сам подход к обучению, традиционная безличная классно-урочная система канет в прошлое, изменятся учебные программы. Игровые и учебные наномашинки откроют доступ к мировым знаниям, разовьют по индивидуальной программе умственные способности каждого ребенка. (Мечты....)

## Промышленность и космонавтика

Ожидается, что уже в 2025 году появятся первые ассемблеры, созданные на основе нанотехнологий. Теоретически возможно, что они будут способны конструировать из готовых атомов любой предмет. Достаточно будет спроектировать на компьютере любой продукт - и он будет собран и размножен сборочным комплексом нанороботов.

Нанотехника, встроенная в космический скафандр и обеспечивающая круговорот веществ, позволит человеку находиться в нем неограниченное время, к тому же превратит оболочку скафандра в "умножитель силы".

Нанороботы способны воплотить также мечту фантастов о коонизации иных планет - эти устройства смогут создать на них среду обитания, необходимую для жизни человека. Станет возможным автоматическое строительство орбитальных систем, самособирающихся колоний на Луне и Марсе, любых строений в мировом океане, на поверхности земли и в воздухе (эксперты прогнозируют это к 2025 гг.). Возможность самосборки может привести к решению глобальных вопросов человечества: проблемы нехватки пищи, жилья и энергии. В освоении космоса начнется новая эра.

## Космический лифт

Тот, кто думает, что с помощью нанотехнологии можно создать только что-то субмикроскопическое, невидимое для человеческого глаза, вероятно, будут удивлены проектом, разрабатываемым в последнее время специалистами из NASA и привлечшим столько внимания со стороны ученых и широкой общественности. Речь идет о проекте так называемого космического лифта.

Космический лифт — это трос длиной в несколько десятков тысяч километров, соединяющий орбитальную космическую станцию с платформой, размещенной посреди Тихого океана.

Идее космического подъемника более века. Первым о нем заговорил в 1895 году великий русский ученый Константин Циолковский, основоположник современной космонавтики. Он указывал на то, что принцип, положенный в основе современного ракетостроения, не позволяет современным ракетносителям быть эффективным средством для доставки груза в космос. Причин тому несколько:

Во-первых, КПД современных ракет очень низок из-за того, что львиная доля мощности двигателей первой ступени уходит на работу по преодолению силы земного тяготения.

Во-вторых, известно, что значительное увеличение массы топлива в несколько раз даёт лишь небольшой прирост скорости ракеты. Потому, например, американский ракетный комплекс "Сатурн-Аполлон" при стартовой массе 2900 тонн выводил на орбиту только 129 тонн. Отсюда астрономическая стоимость космических запусков с помощью ракет (стоимость вывода килограмма груза на низкую орбиту составляет в среднем около \$10.000.) И, несмотря на многократные попытки снизить стоимость запуска ракет, по-видимому, радикально удешевить транспортировку грузов и людей на орбиту до стоимости стандартных авиаперевозок на базе современных ракетных технологий принципиально невозможно.

Чтобы отправлять грузы в космос более дешевым способом, исследователи из Лос-Аламосской национальной лаборатории предложили создать космический лифт. Цена запуска груза с по мощью лифта по предварительным оценкам может снизиться с десятков тысяч долларов до \$10 за килограмм.

Ученые полагают, что космический лифт сможет в буквальном смысле перевернуть мир, дав человечеству совершенно новые возможности.

По сути, лифт будет представлять собой кабель, соединяющий орбитальную станцию с платформой на поверхности Земли. Кабинки на гусеничном ходу будут перемещаться по кабелю вверх и вниз, перенося спутники и зонды, которые нужно вывести на орбиту. С помощью этого лифта на самом верху можно будет построить в космосе стартовую площадку для космических аппаратов, отправляющихся к Луне, Марсу, Венере и астероидам. Оригинально решена проблема подачи энергии к самим лифтовым "кабинам": трос будет покрыт солнечными батареями либо кабины будут оснащены небольшими фотоэлектрическими панелями, которые с Земли будут подсвечивать мощные лазеры.

Ученые предлагают разместить наземную базу космического лифта в океане, в экваториальных водах Тихого океана, за сотни километров от маршрутов коммерческих авиарейсов. Известно, что ураганы никогда не пересекают экватор и здесь почти не бывает молний, что обеспечит лифту дополнительную защиту.

Космический лифт описан в произведениях Циолковского, а также писателя-фантаста Артура Кларка, а проект строительства такого лифта был разработан ленинградским инженером Юрием Арцутановым в 1960 году. Долгие годы активным пропагандистом идеи космического лифта был астраханский ученый Г.Поляков.

Но до сих пор никто не мог предложить материал такой лег-кости и прочности, чтобы из него можно было бы сделать космический трос. До недавнего времени самым прочным материалом являлась сталь. Но изготовить из стали трос длиной в несколько тысяч километров не представляется возможным, так как даже упрощенные расчеты говорят о том, что стальной трос не обходимой прочности рухнул бы под собственной тяжестью уже на высоте в 50 км.

Однако с развитием нанотехнологий появилась реальная возможность изготовить трос с нужными характеристиками на основе волокон из сверхпрочных и сверхлегких углеродных нанотрубок. Пока никому не удалось сделать даже метровый кабель из нанотрубок, но, по уверениям разработчиков проекта, технологии производства нанотрубок совершенствуются ежедневно, так что подобный кабель вполне может быть сделан уже через несколько лет.

Главный элемент подъемника — трос, один конец которого крепится на поверхности Земли, а другой теряется в космосе на вы-соте около 100 тыс. км. Этот трос будет не просто "болтаться" в космическом пространстве, а будет натянут, как струна, благодаря воздействию двух разнонаправленных сил: центробежной и центростремительной.

Уравновешение сил будет происходить, когда центр масс гигантского каната находится на высоте 36 тысяч километров, то есть на так называемой геостационарной орбите. Именно там искусственные спутники висят неподвижно над Землей, совершая вместе с ней полный оборот за 24 часа. В этом случае он будет не только натянут, но и сможет постоянно занимать строго определенное положение - вертикально к земному горизонту, точно по направлению к центру нашей планеты. Один из участников разработки космического лифта Морган прогнозирует, что первый лифт в космос человечество сможет построить всего через 12-15 лет, что он будет способен поднимать до 20 тонн грузов каждые 3 дня, а его предварительная стоимость составит 10 миллиардов долларов.

## Экология

Нанотехнологии способны также стабилизировать экологическую обстановку. Новые виды промышленности не будут производить отходов, отравляющих планету, а нанороботы смогут уничтожить последствия старых загрязнений — нанотехника восстановит озоновый слой, очистит от загрязнений почву, реки, атмосферу, океаны, демонтирует заводы, плотины, рудники, запечатывает радиоактивные отходы в вечные самовосстанавливающиеся контейнеры. Более того, эксперименты с образцами почв, пораженных радиационно и химически (в том числе и чернобыльских), показали возможность восстановления их с помощью нанопрепаратов на основе бактериородопсина до естественного состояния микрофлоры и плодородности за несколько месяцев!

Следы промышленной деятельности почти исчезнут с лица Земли, сократятся сельскохозяйственные угодья, большую часть планеты покроют сады и естественные экосистемы...

С помощью механоэлектрических нанопреобразователей можно будет преобразовывать любые виды энергии с большим КПД и создавать эффективные устройства для получения электроэнергии из солнечного излучения с КПД около 90%. Утилизация отходов и глобальный контроль за энергосистемами позволит существенно увеличить сырьевые запасы человечества.

Остро встают вопросы следующего типа:

- Способна ли образовательная система обучить достаточно нанотехнологических специалистов?

- Может ли прогресс нанотехнологий подорвать традиционный бизнес и оставить тысячи людей без работы?

- Может ли снижение стоимости продукции благодаря нанотехнологиям и молекулярной биологии сделать их легкодоступными для террористов, чтобы разработать опасные микро-организмы?

- Каким будет эффект от вдыхания некоторых веществ, которые в настоящее время формируются в молекулярном масштабе? Исследования показали, что та же нанотрубка, представляющая собой соединение сверхтонких игл, имеет структуру, похожую на асбест, а этот материал при вдыхании вызывает повреждение легких.

- Что случится, если в окружающую среду будет выпущено большое количества наноматериала, начиная от компьютерных чипов и заканчивая краской для самолетов? Не будут ли наноматериалы вызывать аллергию?

- Не приведет ли вторжение наночастиц в наши тела к непредсказуемым последствиям? Они могут быть меньше белков. Что случится, если наночастицы вызовут пересворачивание белка? Проблемы со сворачиванием белка могут вызвать, например, болезнь Альцгеймера. Эти и другие вопросы, стоящие сегодня перед исследователями, действительно очень актуальны и важны.

## Нано на стыке наук

Если достижения ушедшего века позволяют говорить, что XX век был веком узкоспециализированных профессионалов, то сегодня, поступая в то или иное учебное заведение, молодой человек не может быть абсолютно уверен, что профиль, на который он собирается потратить 5 лет своей жизни, лет через 5-10 не окажется никому не нужным "старьем" в свете современных технологий.

"Так как же быть?", - спросите вы. Неужели традиционное профессиональное образование может обесцениться настолько, что станет не актуальным на рынке труда?

Конечно, нет, но на современном этапе профессионализма в какой-то узкоспециализированной профессии будет явно не хватать. Как вы, наверное, уже поняли, нанотехнологии - это не просто отдельная часть знаний, это масштабная, всесторонняя область исследований. Ее достижения касаются всех сфер жизнедеятельности человека. И поэтому лидирующее положение в будущем, естественно, будут занимать люди, обладающие фундаментальным образованием, основанным на междисциплинарном подходе.

Кстати, если говорить о связи нанотехнологий с фундаментальными науками, то можно сказать, что практически любой предмет, из тех, что изучаются в школе, так или иначе будет связан с технологиями будущего. **Самой очевидной представляется связь "нано" с физикой, химией и биологией.** По-видимому, именно эти науки получают наибольший толчок к развитию в связи с приближающейся нанотехнической революцией.

## Наноиндустрия в России и за рубежом

Считается, что с 2000 года началась эра гибридной наноэлектроники. В настоящее время ежегодно проводятся сотни конференций, посвящённых различным аспектам нанотехнологии. Опубликованы сотни тысяч статей и монографий, созданы специальные сайты в Интернете, происходит интенсивная подготовка к созданию наноэлектронных элементов и различных функциональных устройств: от простейших до нанокomпьютеров.

Кроме наноэлектроники, на основе нанотехнологии наиболее активно развиваются: микро- и наноробототехника, позволяющая создать миниатюрные исполнительные механизмы с быстродействием в миллионы раз выше существующих и более сложные робототехнические системы с распределёнными механическими устройствами: интегральная нанооптоэлектроника, позволяющая создать солнечные элементы с КПД в 4 раза больше существующих, светодиоды и лазеры с перестраиваемым от инфракрасного до ультрафиолетового спектром излучения, высокоэффективные транспаранты и функциональные оптические приборы.

Осознание стратегической важности нанотехнологий привело к тому, что в разных странах на уровне правительств и крупнейших фирм созданы и успешно выполняются программы работ по нанотехнологиям.

В Японии программа работ по нанотехнологии получила высший государственный приоритет "Огато". Данный проект спонсирует не только государство, но и дополнительно около 60 частных фирм.

Кроме данного проекта, в Японии финансировалось около дюжины проектов, посвящённых различным аспектам нанотехнологии - квантовым волнам, флуктуациям в квантовых системах, и др. Крупнейшими проектами являлись "AtomCraftproject" и "Aonoproject".

Внимание, уделяемое государством, было не случайным - ещё 10 лет назад в стране присуждались золотые медали за лучшие достижения в области нанотехнологии. Основные разработки проводились в центре перспективных технологий "Цукуба".

В Европе более чем в 40 лабораториях проводятся нанотехнологические исследования и разработки, финансируемые как по государственным, так и по международным программам (программа НАТО по нанотехнологии).

Кроме того, программы работ по нанотехнологии приобрели статус государственных программ даже в сравнительно небольших странах типа Голландии и Финляндии.

В России фундаментальные исследования по нанотехнологии проводятся по нескольким программам. Наиболее крупные из них: программа "Физика наноструктур", руководимая академиком Ж.И.Алфёровым, и "Перспективные технологии и устройства в микро- и наноэлектронике", руководимая академиком К.А. Валиевым

По данным, о состоянии российской наноиндустрии можно сказать следующее:

Достигнуты высокие результаты в области создания нанотехнологических приборов и установок. Были развиты основы микромеханики и разработаны сканирующие зондовые, туннельные и атомносиловые микроскопы (концерн "Наноиндустрия", фирма НТ-МДТ, НТЕ, НИИФП им. Ф.В.Лукина и др.).

Отечественные ученые создали собственные теоретические и экспериментальные заделы в области твердотельных элементов квантовых компьютеров, квантовой связи, квантовой криптографии. Технологии атомного масштаба (0,5-0,1 нм) открывают абсолютно новые перспективы в этой сфере.

Разрабатываются новые методы получения наноматериалов: синтез и компактирование ультрадисперсных порошков, получение наноматериалов методами интенсивной пластической деформации, кристаллизация из аморфного состояния, пленочная нанотехнология.

Результаты анализа свидетельствуют, что отечественные разработки находятся на уровне мировых достижений, но при очевидных успехах российской науки в области нанотехнологических исследований наша страна пока не может вплотную заняться их массовым промышленным внедрением.

Главная проблема - традиционный недостаток финансирования: в настоящее время в России не существует целевой государственной программы финансирования работ в области нанотехнологий.

Однако все же выдаются гранты на прикладные исследования в нанотехнологии по отдельным международным программам, а также выделяются средства отдельными передовыми предприятиями.

# Лекция №4

## **Законы квантового мира**

## Как возникла квантовая физика

Квантовая физика (механика) как научная теория оформилась в начале XX века. Она ставит перед собой практически те же задачи, что и классическая механика Ньютона, то есть устанавливает способы описания и законы движения физических тел в пространстве и времени. Различие заключается в том, что в качестве объектов изучения выступают не макроскопические тела, как в классической физике, а субмикронные (элементарные) частицы из мира атомов и молекул.

В начале XX столетия выяснилось, что классическая механика не способна адекватно описывать законы взаимодействия микрочастиц, движущихся в чрезвычайно малом объеме (внутри атома), а необходимость установления этих законов и привело к рождению "новой" физики, получившей название квантовой.

**"Квант"** в переводе с латинского означает "наименьшее количество", на которое может измениться дискретная (прерывистая) физическая величина. Квантом также называют частицу-носитель каких-либо свойств (например, фотон — это квант электромагнитного поля).

Переход от классических представлений к квантовым требует от человека определенной психологической перестройки, ибо многие понятия, прочно устоявшиеся в нашем классическом мире, оказываются "вне игры" в мире квантовом.

Например, мы привыкли, что в классической физике положение тела вполне конкретно задается в трехмерном пространстве, а для описания его движения (т.е. изменения положения со временем) используется понятие *траектории*. При этом, каким бы сложным ни было движение тела в классической механике: равномерным, вращательным, колебательным и т.д., — мы, зная уравнение его траектории, всегда можем предсказать положение тела в последующий момент времени.

Причем, говоря о том, что тело движется по некоторой траектории, мы предполагаем, что оно не может в один и тот же момент перемещаться в пространстве еще каким-нибудь образом (согласитесь, сложно представить автомобиль или самолет, движущийся одновременно в двух направлениях).

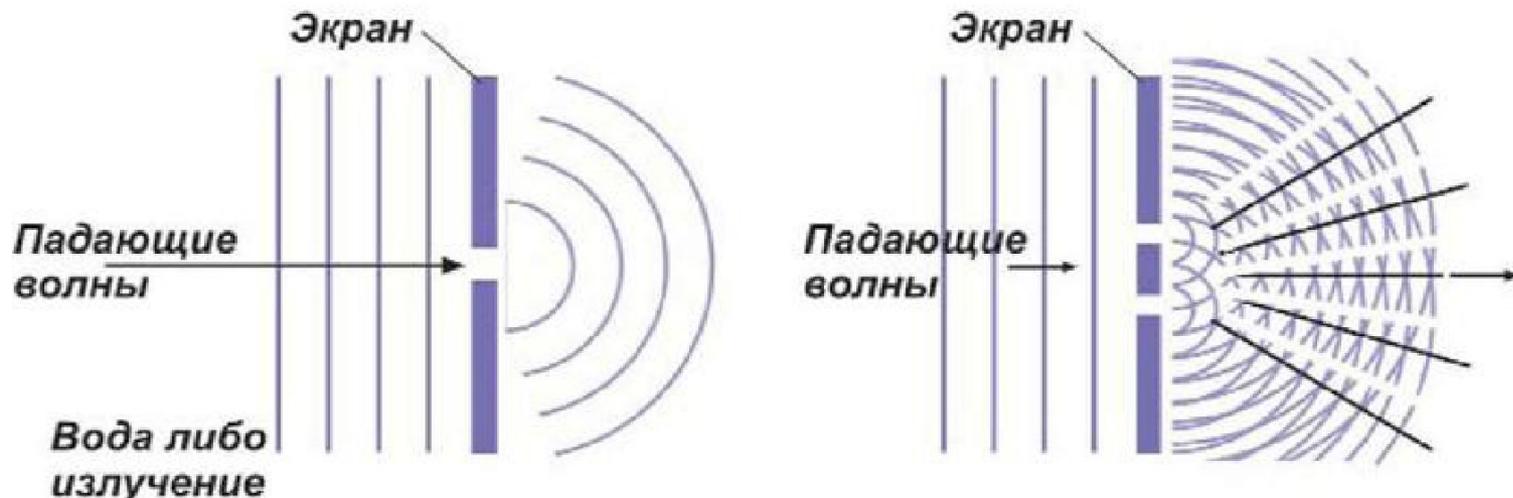
А вот в квантовой механике мы уже не можем оперировать понятием единственно возможной траектории частицы вообще, поскольку современный уровень развития знаний о законах квантового мира пока не позволяет нам однозначно и точно описывать движение элементарных частиц.

В микромире сам квантовый объект умудряется обладать одновременно как волновыми свойствами, так и свойствами частицы. Вспомните хотя бы эффект туннелирования электронов сквозь потенциальный барьер, с которым мы познакомились при изучении СТМ. Какими законами пользоваться — квантовыми или классическими — зависит от конкретной задачи и необходимой точности ее решения.

В начале XIX века Академия наук Франции объявила конкурс на лучшую работу по теории света, на котором **Огюст Френель** представил свою работу по интерференции и дифракции света, согласно которой свет представляет собой волновой процесс.

Когда распространяющийся плоский фронт волн на поверхности воды достигает перегородки, в которой есть узкая щель, волны выходят из нее кругами. Это явление называется **дифракцией**. Дифракция присуща не только обычным волнам, но и всем видам излучения, включая радиоволны, световые волны и рентгеновские лучи. При наличии в перегородке нескольких щелей каждая из них оказывается источником круговых или сферических волн. Эти волны **интерферируют** (взаимодействуют) друг с другом, взаимно уничтожаясь в одних местах и усиливаясь в других.

Характерные дифракционные и интерференционные картины, свидетельствуют о способности волн огибать препятствия, со-размерные длине волны



Появившаяся затем **теория электромагнетизма Максвелла**, из которой следовало существование в природе электромагнитных волн, и экспериментальное обнаружение этих волн Герцем, доказавшим, что их свойства подобны свойствам света, окончательно убедили ученый мир в том, что свет — это электромагнитная волна.

Как известно, обычный свет (видимое излучение) представляет собой совокупность электромагнитных волн разной длины (~400—760 нм), воспринимаемых человеческим глазом. Об этом наглядно свидетельствует радуга — природная демонстрация разложения белого цвета на "составляющие". Ни для кого не секрет, что наш глаз воспринимает различные цвета не потому, что объекты обладают некоторым абстрактным свойством "цвет", а потому, что они способны **поглощать** и **отражать** электромагнитные волны некоторой длины. Так, мы воспринимаем траву и листья деревьев зелеными не потому, что они "зеленые сами по себе", а потому, что они поглощают все электромагнитные волны, кроме тех, которые соответствует зеленой части спектра. Если бы было иначе, мы бы могли различать цвета и в темноте, чего не наблюдается (недаром возникла поговорка "ночью все кошки серы").

В 1900-м году немецкий ученый Макс Планк, выдвинув гипотезу **квантов** света. Одним из основных идеологических моментов классической физики было понятие *непрерывности* светового потока, то Планк ввел в физику понятие *дискретности*, предположив, что свет испускается отдельными порциями (квантами), которые он назвал **фотонами**.

## Основные понятия и законы квантовой механики

Суть гипотезы Планка: атомы вещества могут испускать свет, но не непрерывно, а в виде отдельных порций (квантов). Энергия отдельного кванта пропорциональна частоте световой волны:

$$E = \hbar \cdot \nu,$$

где  $E$  — энергия кванта света, называемого также фотоном;  $\nu$  - его частота;

$\hbar$  -  $1,054 \cdot 10^{-34}$  Дж·с - постоянная Планка.

В физике величину, имеющую такую размерность в системе СИ (Дж·с - энергия, умноженная на время), называют **действием**. Это разумно: подействовать - значит сообщить телу определенную энергию в течение определенного времени.

Так вот, постоянная Планка есть не что иное, как *квант действия, то есть наименьшее по величине действие, возможное в природе*. Ввиду малости величины  $\hbar$  квантовый характер воздействия для макроскопических тел не проявляется.

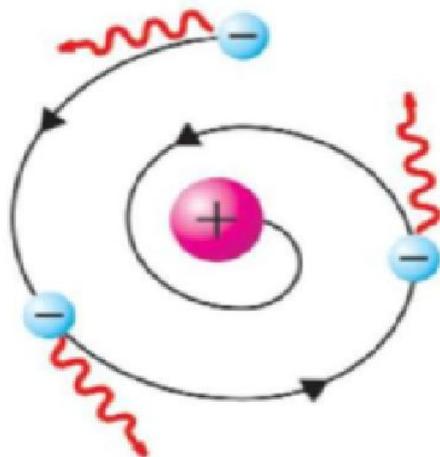
Позже Эйнштейн для объяснения законов фотоэлектрического эффекта воспользовался гипотезой Планка и доказал, что свет не только *испускается* квантами, но и *поглощается* такими же порциями.

Принципиальное свойство света — двойственная природа, или **корпускулярно-волновой дуализм**. С одной стороны, свет — это совокупность э/м волн разной частоты, с другой — это поток частиц (квантов, фотонов). Чтобы увидеть ту или другую сторону природы света, нужно поставить соответствующие опыты. Например, если мы поставим опыты по интерференции или дифракции света, то убедимся, что свет — это волновой процесс. Если же поэкспериментируем с фотоэффектом, то убедимся, что свет — это поток фотонов. Разрешение этого противоречия как раз и привело к становлению и развитию квантовой механики

## Структура атома

С точки зрения классических законов физики непонятна устойчивость атома и линейчатый характер атомных спектров. К началу XX века опыты показали, что электроны представляют собой отрицательно заряженные частицы, являющиеся составной частью атома. Электрический ток является ни чем иным, как упорядоченным движением электронов вдоль металлического провода, и в этом смысле *электрон есть квант электричества*.

Исходя из этого, Э. Резерфорд предложил в 1910 г **планетарную модель атома**, в которой отрицательно заряженные электроны вращаются вокруг центрального положительно заряженного ядра (напомним, что заряды одинаковых знаков отталкиваются, а противоположных - притягиваются). Пользоваться данной аналогией можно только до определенного предела.



Траектория, по которой двигался бы электрон по законам классической физики

Основной ее недостаток следует из природы электрических зарядов: если на заряд действует магнитное поле или силы притяжения какого-нибудь атомного ядра, то заряд не может двигаться равномерно и прямолинейно.

Его траектория будет искривлена, а из теории Максвелла следует, что такой заряд при движении должен испускать электро-магнитные волны, теряя при этом часть своей энергии. Таким образом, из законов классической физики неизбежно следовал вывод, что, двигаясь ускоренно по определенным орбитам, электрон, излучающий энергию в виде электромагнитных волн, со временем должен терять скорость и, в конце концов, упасть на ядро (что положило бы

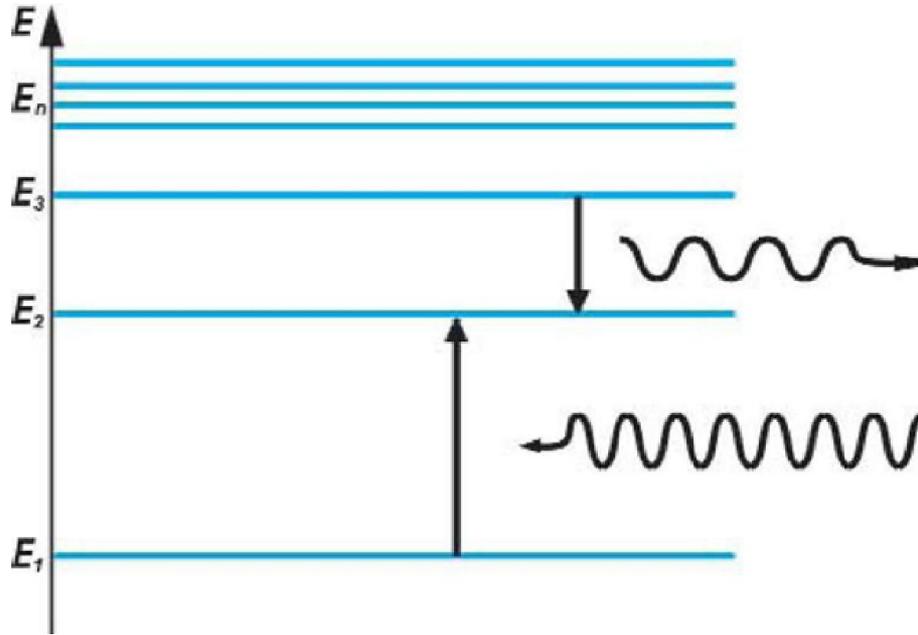
## Постулаты Бора и квантование орбит

Нильс Бор в 1913 г., когда он распространил идеи Планка и Эйнштейна о квантовых свойствах электромагнитного излучения и на атомы вещества. Бор ограничился рассмотрением атома водорода, поскольку он очень прост (единственный электрон вращается вокруг одного протона) и поддается математическому анализу. Изучая линейчатый спектр атома, Бор понял, что существуют очень простые правила, управляющие излучением световых волн атомами вещества, которые хорошо объясняют множество существующих электронных орбит.

**Первый постулат Бора** (постулат стационарных состояний): электроны в атоме могут обладать лишь определенными (разрешенными) значениями энергии, другими словами - находиться на определенных *энергетических уровнях*, образующих дискретный энергетический спектр атома.

**Второй постулат Бора** (правило частот): при определенных условиях электроны могут переходить с одного уровня на другой (или с одной орбиты на другую), поглощая или испуская фотон.

Существует орбита с наименьшей возможной энергией, на которой электрон может находиться неограниченно долго — это его *основное состояние*.



При переходе с низшего энергетического уровня на высший электрон возбуждается, но при каждом удобном случае всегда стремится вернуться из *возбужденного состояния* обратно в основное. В возбужденном состоянии электрон *может находиться не дольше, чем электрон переходит на более высокий уровень?* наносекунды.

Предположим, что атом находится в состоянии  $n$  и обладает энергией  $E_n$ .

Чтобы вынудить электрон перейти на уровень  $m$ , мы должны каким-то образом "выпихнуть" его из основного состояния, придав ему некоторую дополнительную энергию. Для этого будем "обстреливать" электрон световыми фотонами различной частоты. Напоминаем, что энергия фотона зависит от частоты излучения, поэтому она равна:  $E = \hbar \cdot \nu$

Оказывается, не каждый фотон способен вынудить атом перейти в возбужденное состояние, а лишь тот, чья энергия в точности равна разности энергий возбужденного и основного состояний электрона в атоме, то есть:  $\hbar \cdot \nu = E_m - E_n$

Только при такой энергии электрон, поглотив фотон, перейдет на уровень, соответствующий энергии  $E_m$ .

Итак, электрон находится в возбужденном состоянии, из которого он в силу своей природы стремится вернуться обратно на основной уровень. Для этого ему нужно "освободиться" от энергии, полученной от фотона. Поэтому обратный переход сопровождается испусканием светового фотона абсолютно той же частоты, то есть

$$E_n = E_m - \hbar \cdot \nu$$

Если же энергия фотона окажется больше либо меньше необходимой, то он "пролетит" сквозь атом, никоим образом не повлияв на состояние электрона. Так квантовая механика обнаружила, что *атом обладает способностью поглощать и испускать фотоны света*, и это в дальнейшем послужило основой создания лазеров и множества других машин, использующих этот принцип.

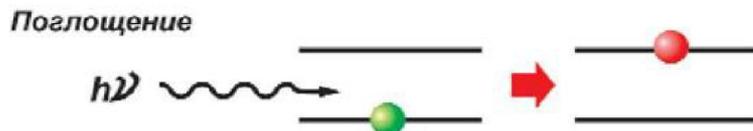
Невозможно представить себе квантовую физику без одного из ее основных принципов:

**Принцип Паули** (или принцип запрета): на каждом энергетическом уровне атома в *данном состоянии* может находиться только один электрон, при этом чем выше уровень электрона, тем большая энергия ему соответствует. Каждому значению энергии соответствует своя орбита электрона вокруг ядра.

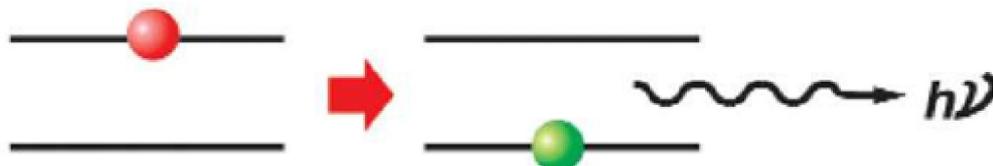
## Принципы работы лазера

Рассмотрим вкратце принцип работы простейшего лазера. Мы выяснили, что при переходе атома из *основного состояния*, которому соответствует более низкий энергетический уровень, в *возбужденное* (где энергия, соответственно, выше) происходит *поглощение* фотона веществом с переходом на более высокий энергетический уровень.

- – невозбужденный атом с энергией  $E_i$
- – возбужденный атом с энергией  $E_j$

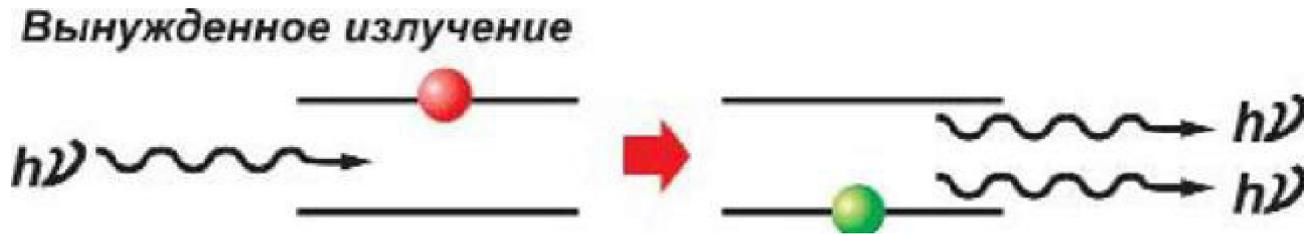


Из возбужденного состояния электрон всегда стремится вернуться в основное, поэтому время его пребывания в таком состоянии чрезвычайно мало - наносекунда. Переход электрона на более низкий энергетический уровень сопровождается излучением кванта света. Такое самопроизвольное излучение принято называть **спонтанным**.



Однако существует и другой вид излучения, открытый Эйнштейном и называемый *вынужденным*, или *индуцированным*. Индуцированное излучение происходит тогда, когда электрон в возбужденном состоянии снова подвергается действию внешнего электромагнитного излучения.

При этом электрон переходит на более низкий энергетический уровень, испуская фотон, *когерентный* (идентичный по энергии и направлению) фотону, спровоцировавшему данный переход.



Таким образом, при индуцированном излучении мы уже имеем два абсолютно идентичных (когерентных) фотона, двигающихся в одном направлении.

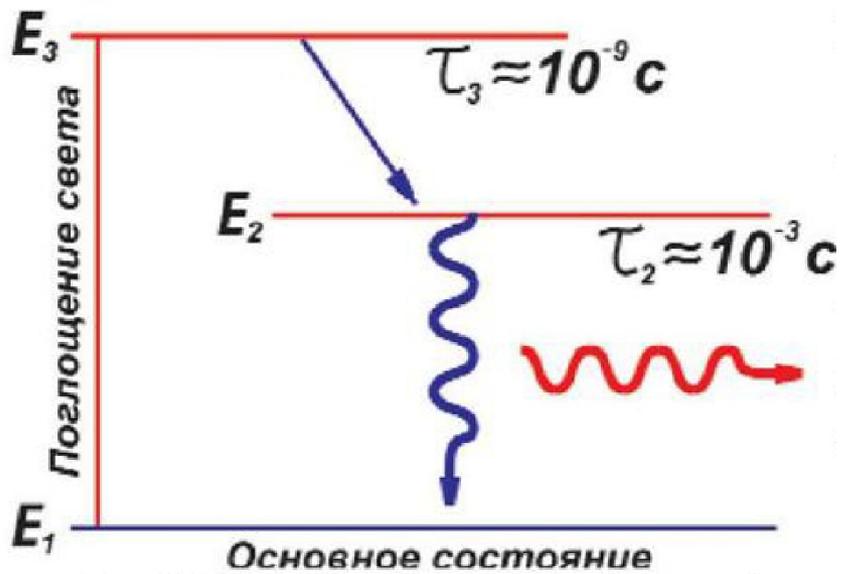
А теперь представим себе цепочку атомов, вытянутую в прямую линию. Если все эти атомы находятся в возбужденном состоянии, то внешний фотон, ударив в крайний атом по направлению вдоль цепочки, вызовет излучение фотона из него, причем излученный фотон будет иметь такую же энергию и направление, что и ударивший. Таким образом, будут двигаться уже два одинаковых фотона. Один из них ударит в следующий атом, который даст излучение ещё одного такого же фотона. Начинается движение уже трех одинаковых фотонов. Так в результате незначительного внешнего излучения начнется лавинообразное усиление светового потока. Теоретически коэффициент усиления может достигать огромнейшего значения:  $10^{20}$ , и в результате такого усиления будет двигаться огромная армия фотонов, имеющих одинаковую энергию и одинаковое направление движения. Таким образом, излучение будет когерентным.

Такая схема получения когерентного (синхронного и син-фазного) излучения впервые предложена в 1939 г. советским ученым В.А. Фабрикантом и получила название лазер. Слово является аббревиатурой от английской фразы: Light Amplification-by Stimulated Emission of Radiation (LASER) — усиление света с помощью вынужденного излучения.

В природе атомы всегда стремятся вернуться к своему основному, невозбужденному состоянию. Поэтому если число возбужденных атомов *меньше или равно* числу невозбужденных, то, сколько их ни облучай с помощью внешнего источника, никакого усиления света не получится (поскольку число фотонов, поглощенных невозбужденными атомами, будет превосходить число фотонов, излученных возбужденными). Значит, для усиления света и получения когерентного излучения надо, чтобы возбужденных атомов было больше, чем находящихся в основном, невозбужденном состоянии.

Если каким-то образом "переселить" электроны на более высокие уровни, то есть возбудить большинство атомов, то получим так называемую инверсию населенности энергетических уровней. Тогда при облучении вещества будут-преобладать переходы с верхнего уровня на нижний, что приведет к усилению падающего на вещество света.

**Состояние вещества, в котором создана инверсная населенность энергетических уровней, называется активным или рабочим, а процесс создания инверсной населенности называется накачкой.** Методы накачки разнообразны и зависят от типа лазера (твердотельного, жидкостного, газового, ядерного, полупроводникового и т.п.).

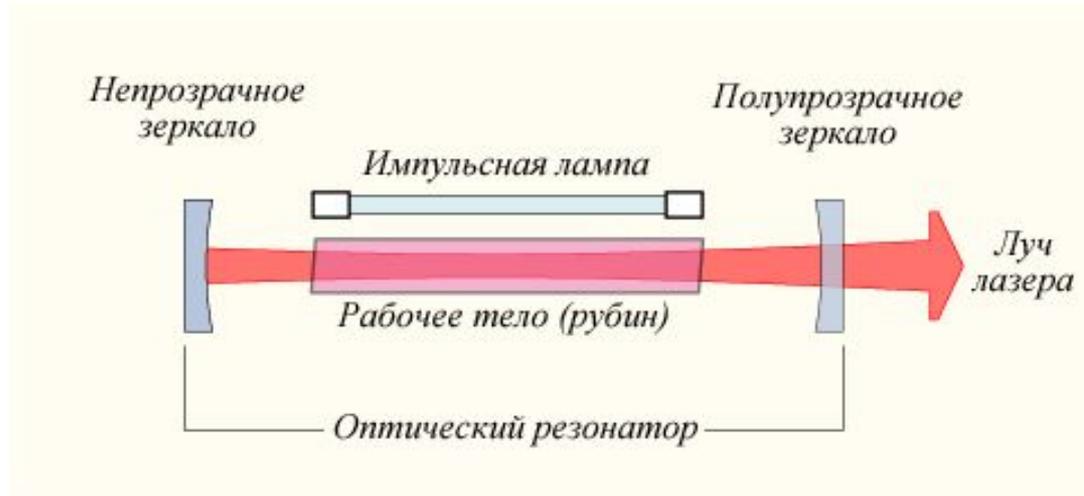


Рассмотрим процесс оптической накачки на примере трех уровневго рубинового лазера. Трехуровневым он называется потому, что энергетический переход электронов здесь осуществляется благодаря третьему, дополнительному уровню, который называется метастабильным (уровень E2). В отличие от возбужденного состояния (уровень E3), время жизни атома на этом уровне  $10^{-3}$  с, что в миллион раз дольше, чем  $10^{-9}$  с.

Необходимость использования метастабильного уровня объясняется вот чем: при оптической накачке атомы сначала возбуждаются, поглощая свет. Но для этого недостаточно только двух уровней. Какой бы мощной ни была лампа накачки, возбужденных атомов не станет больше, чем невозбужденных.

Поглотив первоначальное излучение, атомы переходят в возбужденное состояние (которому соответствует уровень E3), из которого тут же *спонтанно* и *без излучения* перескакивают на метастабильный уровень E2 где и накапливаются. Через некоторое время число атомов на уровне E2 начинает превышать число атомов в основном состоянии, создавая требуемую инверсию населенности.

Однако для нормального функционирования лазера такой процесс должен повторяться многократно и регулярно. Для этого активную среду помещают в оптический резонатор (систему, способную породить колебания определенной амплитуды и частоты), который представляет собой систему двух зеркал.



В пространстве, заполненном активной средой, между двумя зеркалами, одно из которых полупрозрачное, движется поток излучаемых атомами фотонов. Большая часть этого потока проходит через полупрозрачное зеркало и в виде когерентного луча излучается во внешнее пространство, а небольшая часть потока отражается обратно. В свою очередь, эти фотоны вызывают вынужденный переход встретившихся на их пути атомов и т.д. Развивается лавинообразный процесс, причем каждый следующий фотон летит в том же направлении, что и фотон, его вызвавший.

То, оптический резонатор обеспечивает многократное происхождение световых волн, распространяющихся вдоль его оси по усиливающей среде, вследствие чего достигается высокая мощность излучения.

# Лекция №5

## Свойства лазерного излучения

Излучение лазера представляет собой поток летящих почти параллельно одинаковых фотонов. Это придает ему ряд важных особенностей.

**Во-первых**, очень малая расходимость лазерного излучения. Если, например, диаметр лазерного пучка 1 см, а длина волны  $5 \cdot 10^{-5}$  см, то угол расходимости составит всего **0,003°**, то есть, фактически, получаем параллельный поток излучения. С помощью собирающих линз и зеркал лазерные лучи можно сфокусировать в точку размером 500 нм (для видимого света). Если такой луч послать на Луну, то он высветит на её поверхности круг диаметром 30 м. Луч хорошего прожектора осветил бы поверхность диаметром 40.000 км.

**Во-вторых**, лазерное излучение обладает высокой монохромностью, т. е. имеет практически одну-единственную частоту и соответствующую ей одну-единственную длину волны. Это объясняется тем, что у всех фотонов в лазерном луче одинаковая энергия.

**Третья особенность** лазерного излучения состоит в том, что можно в широких пределах управлять длительностью излучения - от сколь угодно длительных до сверхкоротких (вплоть до  $10^{-15}$  с) импульсных вспышек. Импульсы такой малой длительности имеют в пространстве ничтожно малую длину и огромную мощность. **Современные лазеры излучают в одном таком импульсе энергию до нескольких тысяч джоулей!**

Это сравнимо с мощностью крупнейших электростанций. Огромная мощность лазерного излучения приводит к тому, что вещества, освещенные лазером, могут быть нагреты до весьма высоких температур. Интенсивность сфокусированного лазерного луча может быть  $10^{20}$  Вт/см<sup>2</sup> и более, при этом напряженность электрического поля в луче достигает  $10^{11}$  В/см. Под действием такого сильного поля происходит не только ионизация атомов - они расщепляются на электроны и положительные ионы - но и термоядерные реакции, в ходе которых одни элементы превращаются в другие.

Лазеры имеют многочисленные применения в технике для сварки, резки и плавления металлов, в медицине - как бескровные скальпели при лечении разных болезней. Лазерная локация позволила измерить скорость вращения планет и уточнить характеристики движения Луны и Венеры. Лазеры используются в оптоволоконных линиях связи для передачи и обработки большого объема информации. Лазеры считывают информацию с компакт-дисков в каждом компьютере и проигрывателе. Наконец, применяя лазеры для нагрева плазмы, пытаются решить проблему управляемого термоядерного синтеза. В настоящее время созданы лазеры, генерирующие излучение в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом диапазоне длин волн. За создание лазеров советские физики Н. Басов и А. Прохоров вместе с американским физиком Ч. Таунсом в 1964 году получили Нобелевскую премию.

## Корпускулярно-волновой дуализм нанообъектов

Итак, мы уяснили, что свет представляет собой одновременно частицу и волну. В 1924 году французский ученый Шарль де Бройль распространил принцип квантово-волнового дуализма на **все** микрообъекты природы. Согласно де Бройлю, каждой частице следует поставить в соответствие волну, длина которой связана с импульсом этой частицы. По де Бройлевской гипотезе о всеобщности корпускулярно-волнового дуализма, не только фотоны, но и все частицы вообще (электроны, протоны и т.д.) наряду с корпускулярными обладают также волновыми свойствами. Последние, в свою очередь, должны проявляться в явлениях дифракции и интерференции частиц.

Когда мы изучаем свет, сначала бросаются в глаза его волновые свойства, а при более пристальном рассмотрении - корпускулярные. При изучении же частиц наблюдается обратная картина.

В соответствии с известным соотношением Эйнштейна, фотону с энергией

$$E = \hbar \cdot \nu ,$$

соответствует энергия

$$mc^2 = \hbar \cdot \nu ,$$

здесь **c** - скорость света; **m** - масса фотона;  **$\nu$**  - его частота.

Отсюда:

$$m = \frac{\hbar \nu}{c^2}$$

Учитывая, что импульс фотона  **$p=mc$** , а частота света связана с длиной волны соотношением:

$$\nu = \frac{2pc}{\lambda} \implies p = \frac{\hbar\nu}{c} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$$

Данное уравнение является замечательной иллюстрацией двойственной природы света, поскольку объединяет длину волны света, связанную с его волновой природой, и импульс фотона  $p$ , характеризующий его как частицу.

Заслуга де Бройля состоит в том, что он распространил данную формулу на все частицы материи, придав ей универсальное значение

Гипотеза де Бройля была подтверждена экспериментально, в опыте американских физиков К. Дэвидсона и Л. Джермера в 1927 году обнаружена дифракция элементарных частиц - электронов. Для этого они использовали всем хорошо известную электронно-лучевую трубку, применяющуюся в телевизорах, дисплеях и осциллографах.

В этих трубках (или электронных пушках) *электронные пучки*, генерируемые катодом и управляемые электромагнитным полем, направляются в сторону экрана, покрытого люминофором. При попадании частицы в экран на нем возникает светящееся пятнышко. Так вот, на пути от источника к экрану электроны ведут себя как классические частицы, и их движение можно рассчитать средствами классической физики. Однако если на пути летящих в трубке электронов поставить экран со щелью, то после прохождения их через эту щель на экране наблюдается чередование темных и светлых полос, аналогичное дифракционной картине световых волн. Значит, электроны способны к дифракции, то есть ведут себя подобно волнам!

## Квантовые пределы точности измерений

Одной из актуальнейших проблем современной нанотехнологии является так называемая "проблема толстых пальцев", под которой подразумевается сложность манипулирования микро- и наночастицами. Ведь если даже диаметр волоса в несколько тысяч раз превосходит нанометровые размеры, то какими же должны быть инструменты для работы с объектами квантового мира?

Бор сформулировал один из основополагающих принципов квантовой механики — принцип дополнительности, согласно которому невозможно точно измерить одну физическую величину микрообъекта без потери информации о величине, дополнительной к ней.

Фактически суть таких взаимно дополнительных величин описывается и соотношением неопределенностей Гейзенберга, которое утверждает, что существуют такие пары физических величин, одновременное и точное определение которых невозможно.

Примером такой пары величин являются координаты частицы  $x$  и проекция ее импульса  $p$  на ось  $x$ . Количественно соотношение неопределенностей формулируется следующим образом:

Если  $\Delta x$  - неопределенность координаты частицы, а  $\Delta p$  — неопределенность проекции импульса частицы  $p$  на ось  $x$ , то произведение этих неопределенностей должно быть не меньше постоянной Планка  $\hbar$ :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$$

Отсюда следует, что если мы точно определили координату частицы:  $\Delta x \rightarrow 0$  то мы ничего не можем сказать об ее импульсе:  $\Delta p \rightarrow \infty$  и наоборот.

**Из соотношения неопределенностей следует, что чем точнее определено**

Допустим, нам требуется определить координату  $\Delta x$  и импульс  $\Delta p$  электрона. Зная что электрон обладает волновыми свойствами, мы даже интуитивно чувствуем, что волна — это ускользающий объект, который "не дается в руки". Чтобы определить местонахождение электрона  $\Delta x$ , он должен рассеять хотя бы один фотон. При этом вследствие дифракции координата будет определена с точностью до порядка длины волны фотона:  $\Delta x \sim \lambda$

Но, рассеивая фотон, электрон изменяет свой импульс на величину  $\Delta p$ , которая будет примерно равна импульсу фотона:

$$p_{\text{ф}} \sim \hbar / \lambda$$

Из (1) и (2) следует:

$$\Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar,$$

то есть как раз соотношение неопределенностей.

Таким образом, соотношение неопределенностей устанавливает фундаментальные, **принципиально непреодолимые пределы точности измерений**. Можно даже сказать, что природа позволяет изучать себя с точностью только до соотношения неопределенностей, и не более того.

**Никакой эксперимент не может привести к одновременному и точному измерению величин, которые являются дополнительными друг к другу.**

Принцип дополнительности часто объясняют влиянием измерительного прибора на частицы. С одной стороны, это оправданно, поскольку большинство измерительных приборов так или иначе является макроскопическими, грубыми по отношению к размерам квантовых объектов. Понятно, что чем больше техническое несовершенство измерительного прибора, тем менее определенными (точными) будут измерения.

С другой стороны, неопределенность в измерениях связана не только с несовершенством измерительной техники, но и с объективными свойствами материи. Дело в том, что любое измерение как физический процесс обязательно сопровождается воздействием на объект в процессе измерения. Когда мы, предположим, определяем силу тока в цепи с помощью амперметра, в идеале нужно изолировать его от всех внешних факторов, в том числе делать это, например, в абсолютной темноте.

Ведь фотоны света могут оказывать давление на стрелку и показания амперметра в темноте и на свету будут различными.

Разумеется, не стоит учитывать подобные "тонкости" в макромире, но когда речь идет о пространстве квантовых величин, без этого просто не обойтись.

## Волновая функция и вероятностный характер поведения квантовых объектов

Классическая механика решает задачи, в которых состояние системы тел в любой момент времени может быть точно рассчитано. Квантовой же механике приходится иметь дело с объектами, изучение которых ограничено принципом неопределенности, описанным выше.

Если в классическом мире мы выбираем некоторый объем  $dV$  и решаем задачу поиска местонахождения частицы, то имеются только два варианта точного решения этой задачи:

- либо частица находится в данном объеме (вероятность ее нахождения там равна 1 или 100%)
- либо частицы нет в данном объеме (вероятность ее нахождения там равна 0 или 0%)

Законы квантового мира не обладают той степенью наглядности, которая свойственна законам классической механики. Здесь все гораздо сложнее. Например, известно, что указать точное расположение электрона в атоме невозможно — он как бы "размазан" вокруг положительно заряженного ядра-протона. Тем не менее, мы все же можем утверждать, что с *определенной долей вероятности* данный электрон находится на той или иной орбите.

Поэтому для решения задачи нахождения частицы в квантовом мире мы можем лишь указать, что вероятность  $dP$  того, что частица находится в объеме  $dV$  равна:

$$0 \leq dP \leq 1$$

Очевидно, что чем больше рассматриваемый объем, тем выше вероятность обнаружить в нем искомого частицу.

Следовательно, вероятность  $dP$  прямо пропорциональна  $dV$  и связана с ней следующим соотношением:

$$dP = |\Psi|^2 \cdot dV$$

Коэффициент пропорциональности  $|\Psi|^2$  - это квадрат амплитуды *волновой функции*, математический смысл которой соответствует как раз функции плотности распределения вероятностей.

**Волновая функция** - это величина, которая в квантовой механике полностью описывает состояние микрообъекта (электрона, протона, атома и т.п.) и вообще любой квантовой системы.

Исторически название "волновой" она получила потому, что уравнение, определяющее эту функцию (уравнение Шрёдингера). Но на самом деле мы не можем ассоциировать волновую функцию микрочастицы с какой-то физической реальностью, как в случае звуковых или морских волн.

Волновая функция — понятие чисто математическое и имеет вероятностный смысл.

Чтобы обеспечить понимание волновой функции, нам необходимо познакомиться сначала с основами теории вероятностей.

Итак, мы решаем задачу нахождения микрочастицы в некотором объеме  $dV$ , например, ищем местоположение электрона в атоме. Как мы уже знаем, из-за несовершенства измерительных приборов мы не можем точно указать его местоположение, а можем лишь указать вероятность  $dP$  его местонахождения в той или иной части объема  $dV$ .

Кроме того, мы знаем, что эта вероятность  $dP$  прямо пропорциональна  $dV$  и связана с ней следующим соотношением:

Перепишем данное уравнение в виде:

$$|\psi|^2 = \frac{dP}{dV}$$

Видно, что  $|\Psi|^2$  определяет вероятность нахождения частицы в некоторый момент времени  $t$  в некотором объеме  $dV$ , то есть фактически место ее нахождения в точке с координатами  $x, y, z$  (объем имеет три измерения)

В атоме водорода единственный электрон как бы образует вокруг ядра электронное облако — облако отрицательного заряда, плотность которого в некоторой точке характеризует вероятность нахождения там электрона. На рисунке показана вероятность обнаружить электрон на расстоянии  $r$  от ядра атома водорода.

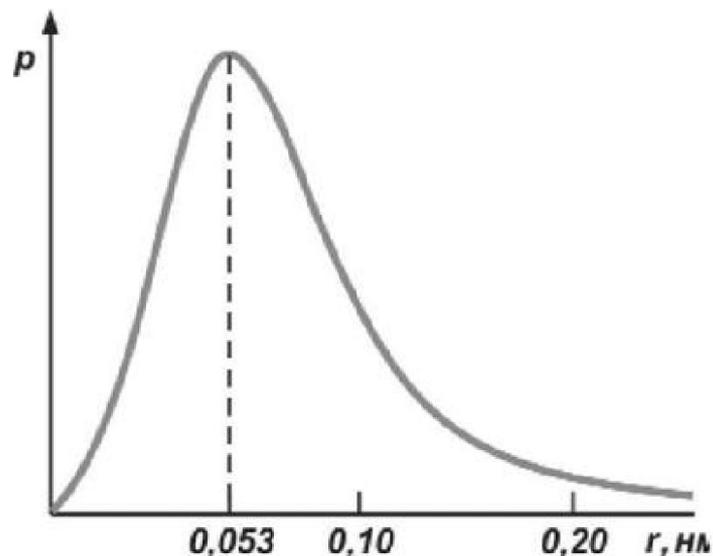


График вероятности обнаружения электрона на разном расстоянии от ядра

Максимальная вероятность найти электрон соответствует расстоянию  $r = 0,053$  нм. Вполне возможно, что в некоторый момент электрон находится или ближе к ядру, или дальше, но вероятность его обнаружения при этом убывает.

Область пространства, для которой вероятность обнаружения электрона составляет 95%, называется **атомной орбиталью**

Важная особенность квантовой механики: поведение элементарных частиц носит вероятностный характер, описываемый волновой функцией

Чтобы определить волновую функцию частицы для конкретной задачи, физики решают *уравнение Шредингера*, которое учитывает влияние электромагнитных сил на ее движение. Это дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка.

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{m_j} \frac{\partial^2}{\partial r_j^2} \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t)$$

## Периодическая система элементов Менделеева

Многообразие нашего мира объясняется огромным разнообразием элементов, существующих во Вселенной. В настоящее время науке известно более 110 элементов с уникальными физико-химическими свойствами.

Атом любого вещества состоит из положительно заряженного ядра, окруженного облаком электронов. Ядро, в свою очередь, состоит из некоторого количества протонов, заряженных положительно, и нейтронов, не имеющих никакого заряда. Атомы стабильны потому, что в своем основном состоянии они энергетически нейтральны.

Ученые всегда стремились упорядочить все разнообразные элементы в некую единую логическую схему и в 1869 году Д.И. Менделеевым, свел в логическую схему, которая лежит в основе современной Периодической системы элементов.

Согласно принципу Паули, электронная оболочка атома не может одновременно содержать два электрона в одном и том же состоянии. А поскольку число электронов в некоторых атомах достигает десятков и даже сотен, то возникает естественный вопрос: как же они все там расположены?

Решение волнового уравнения Шредингера позволило вычислить четыре параметра, которых достаточно, чтобы полностью охарактеризовать состояние любого отдельно взятого электрона. Эти параметры получили название "четыре квантовых числа" - "паспорт", однозначно идентифицирующий каждый электрон в атоме.

**Главное квантовое число** (число  $n$ ) характеризует *оболочку*, в которой находится электрон. Оно соответствует повышающимся энергетическим уровням оболочек.

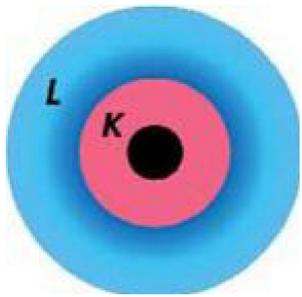


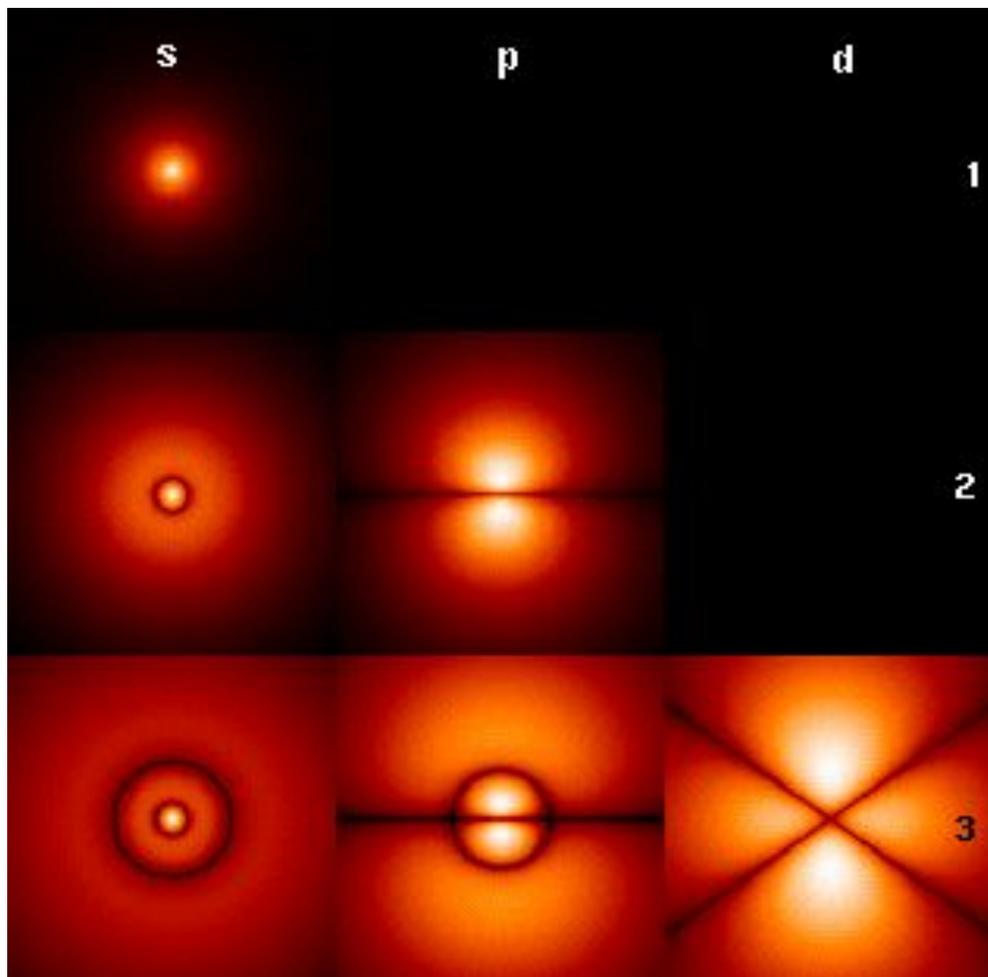
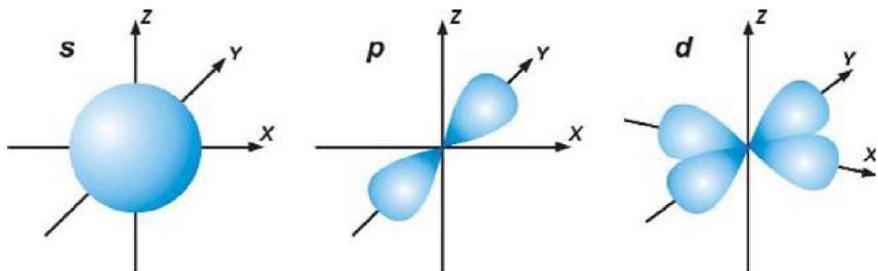
Схема атома с двумя энергетическими оболочками

Чем больше число  $n$ , тем дальше электрон отстоит от ядра и тем выше его энергия. Выделяют четыре энергетических оболочки:  $K(n=1)$ ,  $L(n=2)$ ,  $M(n=3)$  и  $N(n=4)$ .

Но одного деления на оболочки для полного описания состояния электрона недостаточно. Дело в том, что каждая энергетическая оболочка атома может вмещать в себя разное количество электронов. Понятно, что для того, чтобы обеспечить их уникальность (согласно принципу Паули), каждая оболочка должна разбиваться еще на несколько подоболочек, получивших название орбиталей.

Орбитальное квантовое число (число  $l$ ) определяет форму электронных орбиталей.

Решение уравнения Шредингера позволило вычислить формы всех существующих видов электронных орбиталей. Их всего четыре:  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбитали. На рисунке изображен вид  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей.



s-, p- и d-  
орбитали атомов соответствуют  
орбитальным квантовым числам  
 $\ell = 0, 1, 2$ .  
1, 2 и 3 справа — главные  
квантовые числа.

Каждому типу орбитали соответствует определенная энергия электрона. При переходе с одной орбитали на другую электрон испускает излучение, характерное для соответствующего типа линий в атомном спектре, откуда, собственно, и произошло их название:

s-орбиталь соответствует "резкой" (sharp) s-линии атомного спектра;

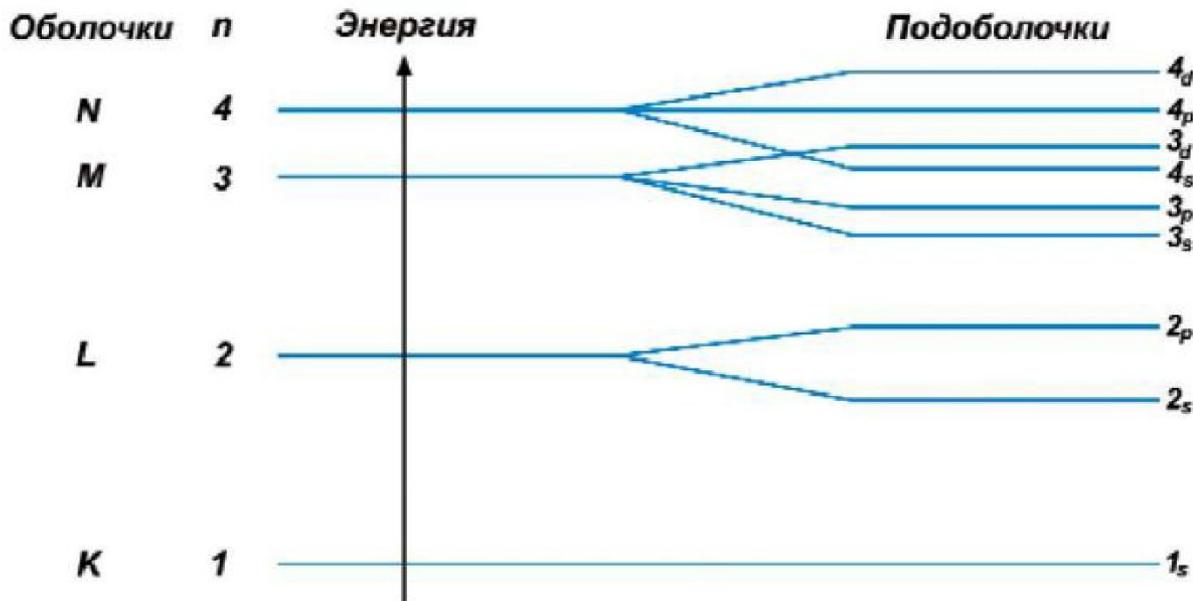
p-орбиталь соответствует "главной" (principal) p-линии;

d-орбиталь соответствует "диффузной" (diffuse) d-линии;

f-орбиталь соответствует "фундаментальной" (fundamental) f-линии;

Энергетические уровни оболочек содержат в себе разное количество орбиталей. На рисунке показано относительное расположение энергетических уровней орбиталей, принадлежащих первым четырем электронным оболочкам:

Так, первая K-оболочка содержит только одну s-орбиталь. Следовательно, на первом энергетическом уровне может "жить" либо один, либо два электрона.



Вторая оболочка включает не только s-, но и 3p-орбитали. Здесь обитают уже 2+6=8 электронов и т.д. Обратите внимание на особенность 4s-подоболочки: ее энергетический уровень расположен чуть ниже 3d-подоболочки.

**Магнитное квантовое число** (число  $m$ ) отражает влияние внешнего магнитного поля на состояние электрона и определяет ориентацию орбиталей в пространстве.

Электрон — это не только отрицательно заряженная частица, но еще и миниатюрный магнит, подобный стрелке компаса с северным и южным полюсами. Электрон нельзя размагнитить, но зато можно поворачивать в пространстве, воздействуя на него внешним электромагнитным полем.

Число  $m$  также показывает максимально электрона возможное число орбиталей для каждой оболочки  $l$ .

Всего на оболочке может быть:

- одна  $s$ —орбиталь;
- три  $p$ —орбитали;
- пять  $d$ —орбиталей;
- семь  $f$  —орбиталей.

Рассмотрим один отдельный взятый электрон. Он, вращается не только вокруг положительно заряженного ядра, но и вокруг собственной оси. Поэтому одной из важнейших характеристик при описании электрона является его спиновое квантовое число.

**Спиновое квантовое число** (число  $s$ ), показывает направление собственного момента вращения, который называется *спином* (от англ. "spin" — вращаться). Вращаться электрон может только в двух состояниях: по часовой стрелке, "спин вверх" ( $s = +1/2$ ), и против часовой стрелки, "спин вниз" ( $s = -1/2$ ).

# Лекция №6

## Квантовые размерные эффекты

Мы познакомились с понятием ультрадисперсности и убедились, что с уменьшением размера частиц какого-либо вещества его физические и химические свойства могут существенно меняться. Это происходит из-за того, что ход физических процессов зависит не только от свойств самого вещества, но и от геометрии той области пространства, в которой они протекают — грубо говоря, от "размеров" этой области.

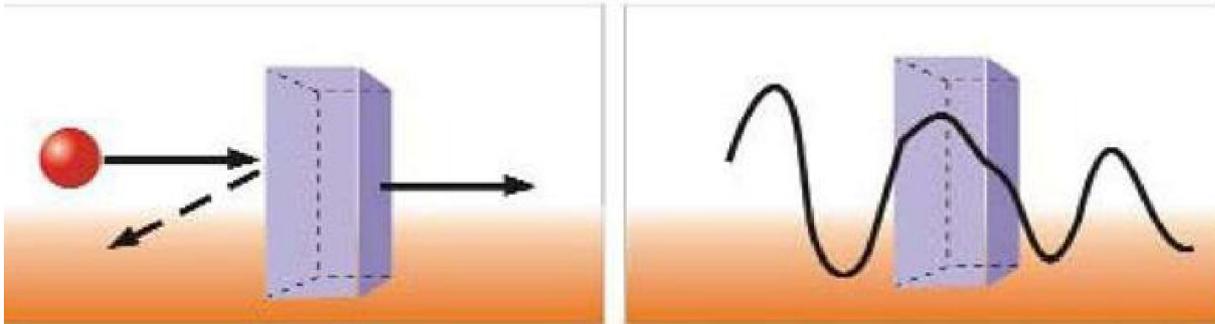
Размерные эффекты в твердых телах — это явление, наблюдающееся в условиях, когда геометрические размеры объекта сравнимы с той или иной из длин, определяющих протекание физических процессов (например, длиной свободного пробега носителя заряда, длиной волны де Бройля и т.д.).

В зависимости от размеров исследуемого образца различают классические и квантовые размерные эффекты, которые могут влиять практически на любые свойства вещества. Понятно, что для нанометровых объектов, где размеры частиц сравнимы с де Бройлевской длиной волны электрона, характерны именно квантовые размерные эффекты, определяющие такие свойства вещества, как теплоемкость, электропроводность некоторые оптические свойства и т.п.

Самым ярким представителем квантовых размерных эффектов является туннельный эффект — явление, играющее важную роль в нанотехнологии.

Сущность туннельного эффекта заключается в преодолении микрочастицей потенциального барьера в случае, когда ее полная энергия меньше высоты барьера. Это явление чисто квантовое, ведь классическая частица не может находиться внутри потенциального барьера высоты  $V$ , если ее энергия  $E < V$ , так как кинетическая энергия частицы становится при этом отрицательной, а ее импульс — мнимой величиной.

$$\frac{p^2}{2m} = E - V$$



Однако для микрочастицы этот вывод не справедлив: вследствие соотношения неопределенностей фиксация частицы внутри барьера делает неопределенным ее импульс.

Поскольку потенциальная энергия частицы однозначно определяется ее координатой, кинетическая энергия - импульсом, а в силу соотношения неопределенностей одновременно и точно координату и импульс частицы определить невозможно, то разделение энергии на кинетическую и потенциальную в квантовой физике бессмысленно. Соответственно, появляется вероятность прохождения частицы сквозь потенциальный

## Почему нельзя смешивать законы классической и квантовой физики

В квантовой механике широко используется **принцип суперпозиции**. Это означает, что результат действия двух или более волн может быть получен суммированием действий каждой из волн в отдельности. Согласно этому допущению, если квантомеханическая система может находиться в нескольких состояниях, описываемых, соответственно, волновыми функциями  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \dots \Psi_n$ , то физически допустимой будет и суперпозиция (суммирование, наложение) этих состояний, то есть состояние, изображаемое волновой функцией

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 + \dots + c_N \Psi_N$$

где  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$  — вероятность нахождения системы в состояниях  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \dots \Psi_n$  соответственно.

**Операция суммирования** в теории вероятности соответствует логическому "или", а **операция умножения** — логическому "и". Поэтому для простоты восприятия суперпозицию вида  $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$  можно читать так: *система N находится в состоянии  $\Psi$ , если она находится либо в состоянии  $\Psi_1$ , либо в состоянии  $\Psi_2$ .*

Таким образом, любая сложная волновая функция может быть представлена в виде совокупности нескольких более простых функций, что является *характерной чертой квантовой механики, принципиально отличающей ее от механики классической*. Описать такое "смешанное" состояние одной частицы на языке классической механики невозможно.

Поэтому ошибочно рассматривать (даже теоретически) физические системы, в которых формально объединены как классические, так и квантовые объекты, поскольку такие системы некорректны для исследования — в них обнаруживаются неразрешимые противоречия. Одно из них демонстрирует предложенный Э.

## Эффекты квантовой физики, обеспечивающие реализацию эталонов основных единиц измерения физических величин системы СИ

Формально, чисто количественно, развитие нанотехнологий можно охарактеризовать как переход человечества от манипулирования величинами порядка "микро" ( $10^{-6}$ ) — микрометр, микроампер, микросекунда и т.д. — к величинам порядка "нано" ( $10^{-9}$ ) — нанометр, наноампер, наносекунда и т.д. Такой переход требует наличия новых единиц измерения физических величин и их в тысячу раз более точных эталонов.

Система единиц физических величин строится на основе физических теорий, отражающих существующие в природе взаимосвязи между ними. Это позволяет определять новые единицы физических величин через совокупность ранее определенных единиц, и, в конечном счете, через основные (независимые) единицы системы. В качестве основных выбирают единицы, которые могут быть воспроизведены эталонами или эталонными установками с наивысшей точностью, соответствующей уровню развития науки и техники в данную эпоху.

**Эталоны** — это такие средства измерения, которые обеспечивают воспроизведение и хранение узаконенных единиц измерения физических величин, а также передачу их размера другим средствам измерения.

Без эталонов невозможно добиться сопоставимости результатов измерения, выполненных в различное время при помощи разных приборов. Совокупность эталонов образует эталонную базу. В нее входят эталоны основных единиц

**Эталон метра.** Согласно принятому в 1960 году Генеральной конференцией по мерам и весам определению, метр — это длина, равная 1650763,73 длины волны красно-оранжевого излучения атома криптона 86. Эталон метра — это комплекс аппаратуры, включающий интерферометры для точного измерения расстояний. Он позволяет воспроизводить метр со средним квадратическим отклонением не более 0,5 нм.

**Атомная секунда,** воспроизводимая цезиевыми эталонами частоты и времени, равна 9192631770 периодам излучения, соответствующего энергетическому переходу между двумя уровнями сверхтонкой структуры основного состояния атома цезия. Данный эталон позволяет воспроизводить время с точностью  $\pm 1 \cdot 10^{-12}$  секунды.

Эталоны, основанные на эффекте Джозефсона. Суть эффекта состоит в протекании сверхпроводящего тока через то-кий слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводника. Эффект предсказал теоретически английский студент Б. Джозефсон в 1962 г., за что в 1973 г. он получил Нобелевскую премию. Эффект позволяет чрезвычайно точно измерять слабые магнитные поля (до  $10^{-18}$  Тл), малые токи (до  $10^{-10}$  А) и напряжение (до  $10^{-15}$  В).

В системе СИ есть и другие эталоны, но именно эти связаны с квантовыми эффектами и могут быть использованы для калибровки нанотехнологических средств измерения и аппаратуры.

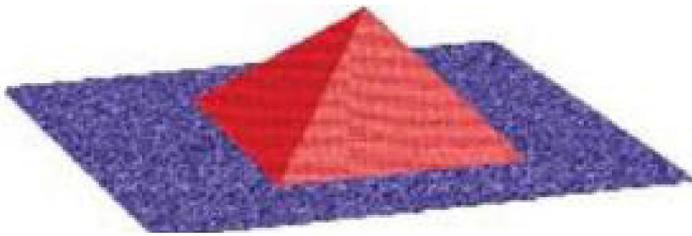
## Квантовые точки и плоскости

Одно из промышленных применений нанотехнологий связано с квантовыми точками и плоскостями.

**Квантовая плоскость** — это многослойная твердотельная структура из тонких пленок различных веществ толщиной в один атом, сложенных одна на другую. Из-за малой толщины пленок в таких структурах начинают проявлять себя квантовые эффекты, которые весьма сильно воздействуют на поведение электронов внутри квантовой плоскости, что позволяет произвольным образом менять физические и химические свойства т-ких веществ.

Пионером в области создания приборов на таких структурах был русский ученый, академик Жорес Иванович Алферов, ставший в 2002 году Нобелевским лауреатом. Вслед за Нобелевской премией Алферов получил государственную. Его работа "Фундаментальные исследования процессов формирования и свойств гетероструктур с квантовыми точками и создание лазеров на их основе" ознаменовала первый этап нового направления, открывающего широкие перспективы.

**Квантовые точки** — это крохотные пирамидки в 50-100 атомов одного материала, размещенные на монокристалле другого материала.



Размер одной квантовой точки составляет единицы-десятки нанометров. Электронный спектр идеальной квантовой точки соответствует электронному спектру одиночного атома, хотя реальный квантовый объект при этом может состоять из сотен тысяч атомов.

Именно по этой причине квантовые точки называют также "искусственными атомами".

Ввиду малости величины квантовой точки на ее основе можно строить различные полупроводниковые устройства, использующие для своей работы квантовые размерные эффекты.

Лазеры нового поколения, основанные на гетероструктурах с квантовыми точками, прекрасно работают, подтверждая старую истину, что в науке нет нерушимых догм. Ведь долгое время считалось, что вырастить кристалл с кусочками другого материала внутри без дефектов невозможно. То, что сделали сотрудники лаборатории Ж.И. Алферова, можно смело назвать р-волюцией в лазерной физике. Если раньше ученые, выращивая кристаллы для лазеров, вынуждены были полностью управлять процессом, то теперь ситуация иная — нужная структура растет сама!

"Все дело в новой технологии выращивания материала", — говорит академик Алферов. — "Традиционно гетероструктурные материалы, например, из арсенида галлия и арсенида индия, получают, накладывая слой за слоем. Много лет назад, начиная эти исследования, мы наносили слои друг на друга вручную. Эта работа требовала огромного внимания и напряжения. Но теперь мы решили эту задачу, и уже сама природа помогает нам получать в процессе выращивания различные ансамбли таких квантовых точек. Дело в том, что если правильно подобрать все параметры: температуру, скорость осаждения, соотношение потоков атомов, то кристалл вырастет без дефектов. И вырастет сам. Это позволяет радикально улучшить свойства полупроводниковых приборов, скажем, температурную стабильность лазерных диодов".

Все чаще и чаще стала появляться реклама о дисплеях основанных на технологии квантовых точек, так называемые QD – LED (QLED) дисплеи и несмотря на то, что на данный момент это всего лишь маркетинг. Аналогично LED TV и Retina это технология создания дисплеев LCD, использующая в качестве подсветки светодиоды на основе квантовых точек.

Энергетический спектр квантовой точки дискретен, а расстояние между стационарными уровнями энергии носителя заряда зависит от размера самой квантовой точки как —

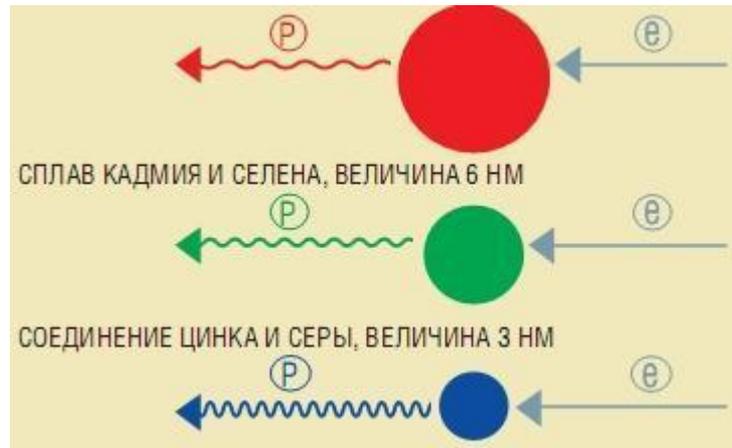
$$\hbar/(2md^2),$$

где:  $\hbar$  — приведённая постоянная Планка;

$d$  — характерный размер точки;

$m$  — эффективная масса электрона на точке

Если же говорить простым языком то квантовая точка — это полупроводник, электрические характеристики которого зависят от его размера и формы.



При переходе электрона на энергетический уровень ниже, испускается фотон; так как можно регулировать размер квантовой точки, то можно и изменять энергию испускаемого фотона, а значит, изменять цвет испускаемого квантовой точкой света.

Различают два типа КТ:

- эпитаксиальные квантовые точки;
- коллоидные квантовые точки

По сути они названы так по методам их получения. При помощи коллоидного синтеза можно получать нанокристаллы, покрытые слоем адсорбированных поверхностно-активных молекул. Таким образом, они растворимы в органических растворителях, после модификации — также в полярных растворителях.

### Конструкция квантовых точек

Обычно квантовой точкой является кристалл полупроводника, в котором реализуются квантовые эффекты. Электрон в таком кристалле чувствует себя как в трех мерной потенциальной яме и имеет много стационарных уровней энергии. Соответственно при переходе с одного уровня на другой квантовой точкой может излучать фотон. При всем при этом переходами легко управлять меняя размеры кристалла. Возможно также перекинуть электрон на высокий энергетический уровень и получать излучение от перехода между более низколежащими уровнями и как следствия получаем люминесценцию. Собственно, именно наблюдение данного явления и послужило первым наблюдением квантовых точек.

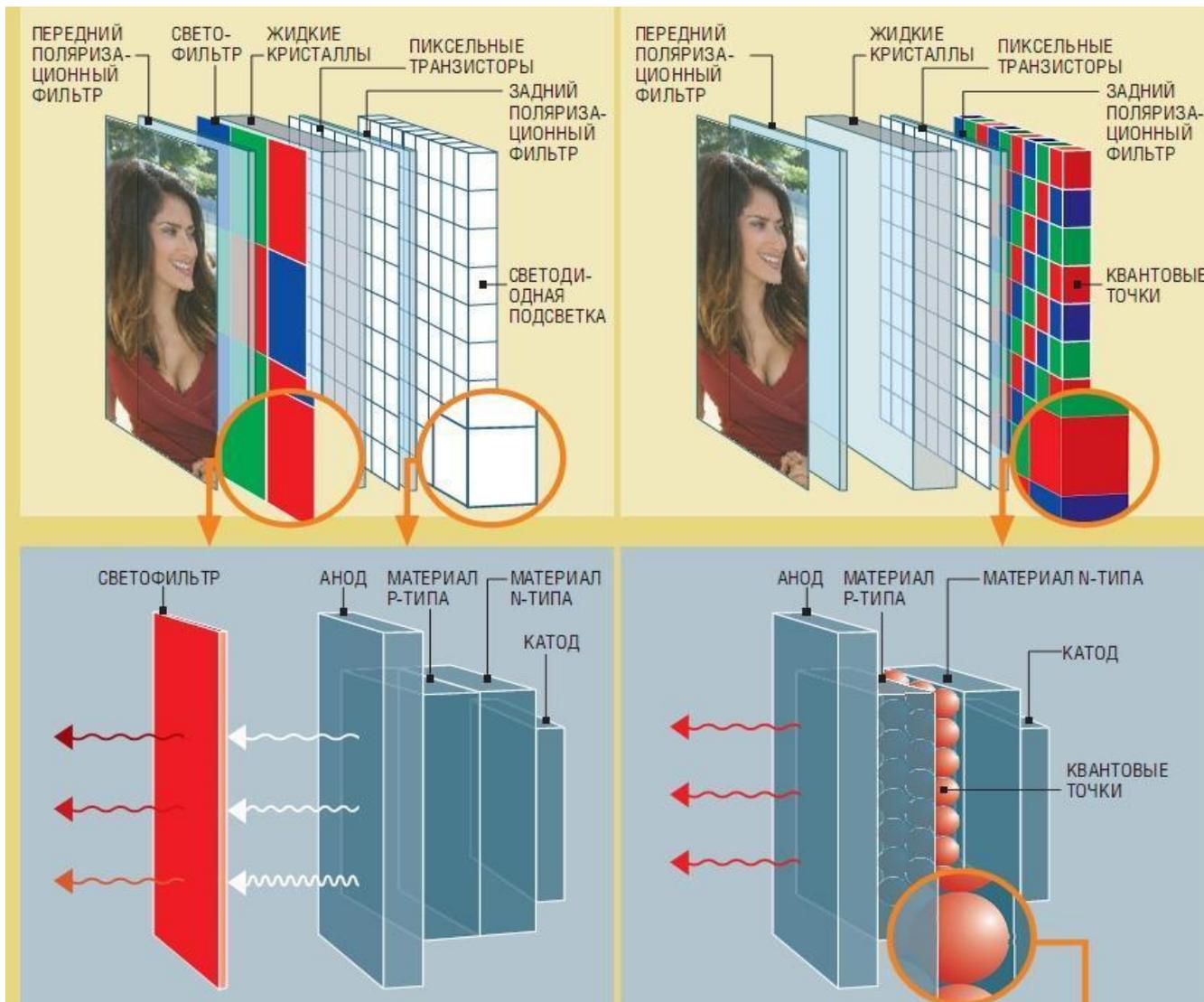
## Теперь о дисплеях

История полноценных дисплеев началась в феврале 2011 года, когда Samsung Electronics представили разработки полноцветного дисплея на основе квантовых точек QLED. Это был 4-х дюймовый дисплей управляемый активной матрицей, т.е. каждый цветной пиксель с квантовой точкой может включаться и выключаться тонкоплёночным транзистором.

Для создания прототипа на кремневую плату наносят слой раствора квантовых точек и напыляется растворитель. После чего в слой квантовых точек запрессовывается резиновый штамп с гребенчатой поверхностью, отделяется и штампуется на стекло или гибкий пластик. Так осуществляется нанесение полосок квантовых точек на подложку. В цветных дисплеях каждый пиксель содержит красный, зелёный или синий субпиксель. Соответственно эти цвета используются с разной интенсивностью для получения как можно большего количества оттенков.

Следующим шагом в развитии стала публикация статьи учеными из Индийского Института Науки в Бангалоре. Где было описаны квантовые точки которые люминесцируют не только оранжевым цветом, но и в диапазоне от темно-зеленого до красного

Основное отличие QLED-дисплея от ЖК состоит в том, что вторые способны охватить только 20-30% цветового диапазона. Так же в телевизорах QLED отпадает необходимость в использовании слоя с светофильтрами, так как кристаллы при подаче на них напряжения излучают свет всегда с четко определенной длиной волны и как результат с одинаковым цветовым значением.



## Квантовая механика и компьютер

В настоящее время вычислительная техника подошла к пределу своих возможностей по быстродействию компьютеров и размеру микросхем. Масштаб порядка 0,1 микрометра определяет границу применимости законов классической физики, и при дальнейшем увеличении быстродействия и уменьшении размеров мы попадаем в наномир, где доминируют квантовые размерные эффекты. Поэтому для решения задач конструирования компьютеров нового поколения требуется принципиально новый подход.

В последние годы стала широко обсуждаться идея использования квантовых эффектов для хранения и обработки информации, поэтому квантовые точки привлекают все большее внимание. Электроны в квантовой точке локализованы, поэтому энергетический спектр квантовой точки является дискретным, как у отдельно взятого атома.

Мы привыкли к тому, что ПК оперирует с числами, выраженными в двоичной форме, то есть состоящими только из нулей и единиц. На заре вычислительной техники логические элементы ПК выполнялись на основе реле (ключ разомкнут — 0, ключ замкнут — 1), потом на смену реле пришли электронные лампы, а затем — полупроводниковые структуры. Все перечисленные электронные устройства являются, по сути дела, объектами макромира, поскольку для выполнения ими своих функций требуется наличие макроскопического (многие миллионы и даже миллиарды) числа электронов.

Рассмотрим один отдельно взятый электрон. Он обладает одной удивительной характеристикой — *спином*, или собственным моментом вращения. Вращаться электрон может только в двух состояниях: "спин вверх" ( $S = +1/2$ ) и "спин вниз" ( $S = -1/2$ ). Сама природа говорит нам: "Вот он, электрон, - естественный кандидат для представления чисел в двоичной форме". Действительно, приписав электронам со спином вниз и вверх соответственно логический нуль и логическую единицу, мы можем каждой конкретной спиновой конфигурации системы электронов поставить в соответствие определенный набор таких нулей и единиц, то есть определенное число, записанное в двоичной форме, или, другими словами, определенную информацию **(при этом один электрон является носителем одного бита информации)**.

Наличия соответствия между знаком спина электрона и логическими переменными (нулями и единицами) недостаточно для конструирования конкретных вычислительных схем и устройств. Пока это лишь голая идея. Нужно придумать какие-то реальные способы ввода, хранения, обработки и вывода спиновой информации. И, прежде всего, нужно научиться локализовать отдельные электроны в небольших областях пространства (чем меньше будут размеры этих областей, тем выше будет плотность информации, и тем больше логических элементов мы сможем разместить в единице объема или на единице площади).

На современном уровне развития технологии для этой цели как нельзя лучше подходят квантовые точки. В каждую пирамидку из атомов можно внедрить произвольное число электронов. При этом движение электрона в квантовой точке будет ограничено во всех трех направлениях и энергетический спектр

Таким образом, дискретность электронных состояний в квантовой точке и наличие у него собственного вращательного момента — спина — могут быть использованы при конструировании сверхминиатюрных логических элементов, которые в скором времени, будем надеяться, станут основой нового поколения ПК.

Компания HP уже провозгласила стратегию создания наноэлектроники на основе квантовых эффектов и молекулярных компьютеров.

### Сверхпроводимость и сверхтекучесть

Собственным моментом вращения обладаю не только электроны, но и другие элементарные частицы, которые в зависимости от их спина делятся на два вида - **фермионы и бозоны**. **Фермионами** называются частицы, имеющие полуцелое значение спина (например, электроны), а **бозонами** - частицы с целым спином (например, фотоны). **Принцип Паули**, по которому две одинаковые частицы не могут находиться в одном и том же состоянии, **справедлив для всех фермионов, но бозоны его начисто игнорируют: в одном состоянии может находиться сколько угодно бозонов!**

При глубоком охлаждении некоторых металлов электроны их атомов с противоположными спинами, преодолевая электрическое отталкивание, объединяются в пары, называемые *куперовскими* (по имени их первооткрывателя). Эти пары, в отличие от отдельных электронов, обладают нулевым суммарным спином и поэтому являются бозонами. Такие частицы обладают замечательным свойством: если температура ниже некоторого критического значения, они могут скапливаться на самом нижнем энергетическом

Чем больше их там соберется, тем труднее какой-либо частице выйти из этого состояния. Все пары при этом когерентны, то есть описываются единой волновой функцией. Тогда электрическим ток переносится не отдельными электронами, а куперовскими парами, то есть квантами тока с зарядом  $2e$  ( $e$  - заряд электрона). **Если в обычном проводнике электроны постоянно натываются на дефекты кристаллической решетки, примесные атомы и т.п., мешающими прохождению тока, то с когерентными куперовскими парами этого не происходит.** Грубо говоря, они могут проходить через любые преграды и даже друг через дружку! Это сводит электрическое сопротивление проводника к нулю, и, например, возбужденный в сверхпроводящем кольце ток может крутиться в нем бесконечно долго.

Электрический ток в сверхпроводнике напоминает ток, создаваемый электроном на орбите в атоме Бора: это как бы очень большая электронная орбита.

В 1911 году Камерлинг-Оннес открыл сверхпроводимость ртути, а в 1957 году Бардин, Купер и Шриффер создали свою знаменитую теорию сверхпроводимости. В 1933 году Мейснер и Оксенфельд показали, что сверхпроводники полностью выталкивают линии магнитного поля из своего объема - это так называемый эффект Мейснера: постоянный магнит парит (левитирует) над сверхпроводящим диском.

Сверхпроводники позволят создать сверхмощные магниты, не требующие электрического питания, сверхчувствительные сенсоры, электронику, не нуждающуюся в охлаждении и многое другое. Кстати, в отличие от Шредингера кота, электрический ток в сверхпроводнике вполне подчиняется

При понижении температуры многие металлы и сплавы переходят в сверхпроводящее состояние. Этот переход происходит при определенной для каждого материала температуре, называемой критической. Однако практическое использование замечательных свойств сверхпроводников тормозится их потребностью в сверхнизких температурах и, соответственно, громоздких криогенных установках.

Исследования в области наноматериалов позволили создать специальные вещества (нанокерамику, нанотрубки и т.п.), которые являются сверхпроводниками при сравнительно высоких температурах. Широкое распространение высокотемпературных сверхпроводников приведет к огромной экономии электроэнергии, уменьшению и удешевлению всех электрических устройств.

## Квантовая телепортация

Издавна люди мечтали о *телепортации* — мгновенном перемещении в пространстве. Ну, казалось бы, здесь-то причем нанотехнология со своими пылинками?

Известен так называемый **парадокс Эйнштейна-Подольского-Розена** (ЭПР-парадокс), заключающийся в том, что если после взаимодействия двух квантовых частиц провести наблюдения за одной из них, то мгновенно изменятся параметры другой, уже далеко отлетевшей частицы. Эксперименты показали, что частицы проявляют удивительную взаимосогласованность даже на таких больших расстояниях, на которых они никак не могли бы повлиять на друга с точки зрения классической теории. Дело в так называемой "нелокальности" волновой функции для системы из нескольких частиц — несмотря на то, что

Это казалось фантастикой, пока Антон Цойлингер и Франческо де Мартини не передали состояние поляризации между двумя фотонами при помощи третьего на расстоянии 10 км.

Достигнув успехов в телепортации фотонов, экспериментаторы уже планируют работы с другими частицами: электронами, атомами и ионами. Телепортация сможет обеспечить надежную передачу и хранение данных на фоне мощных помех, когда все другие способы оказываются неэффективными. Возможно, в будущем сети квантовой телепортации получат такое же распространение, как современные телекоммуникационные сети.

Но передачей информации на расстояние уже никого не удивишь, а как же материальные объекты? Обычно полагают, что переместить какой-либо объект или даже человека — значит переместить все частицы, из которых он состоит.

Но, поскольку квантовые частицы неотличимы друг от друга, их можно не перемещать, а "собрать" телепортируемый объект из новых частиц на основе полученной информации (например, при помощи молекулярных сборщиков — ассемблеров). Следовательно, телепортация объекта есть телепортация квантовых состояний частиц и воссоздание их на удаленном расстоянии.

Так можно было бы и копировать объекты, но в силу вездесущего принципа неопределенности чем больше получено информации о некотором объекте, тем больше искажений вносится в этот объект — и так до тех пор, пока исходное состояние не будет разрушено полностью. Как только будет считана вся нужная информация, объект исчезнет и снова появится на свет только после квантовой сборки.

# Лекция №7-8

# Наноматериалы

## Химическая связь

Объекты окружающего нас мира удерживаются вместе не "абы как", а с помощью каких-то дополнительных сил. Эти силы заметно различаются в зависимости от своей природы: в одном случае это нитка, соединяющая вместе кусочки ткани, в другом — всемирное тяготение, в третьем — клей, глина и т.п. В мире атомов и молекул роль такого универсального "клея", связывающего их между собой, выполняет *химическая связь*. Природа химической связи объясняется силой электрического притяжения между отрицательными электронами и положительными ядрами.

**Химия** - наука о составе, строении, свойствах веществ и их превращениях, основанная на общих принципах физики.

Подобно тому, как разные виды клея различаются прочностью, сила химической связи также неодинакова для разных веществ. Об этом свидетельствует наш повседневный опыт: одни вещества легко разрушаются при малейшем воздействии (например, соль растворяется воде), так как связи между их атомами очень слабы. Атомы других веществ связаны сильнее, но и они поддаются деформации (например, металлы, которые можно гнуть и ковать); третьи же вещества (алмаз) настолько прочны, что им нипочем ни сверхвысокие температуры, ни давление.

Соль, металл и алмаз являются яркими представителями трех наиболее характерных типов химической связи — *ионной, металлической и ковалентной*. Обратите внимание, насколько тип связей между атомами и молекулами вещества влияет на его физические и химические свойства.

Атомы вступают в химические связи с единственной целью: **приобрести устойчивую электронную конфигурацию** (полностью заполнить свою внешнюю электронную оболочку). Впервые эту гипотезу выдвинули в 1916 г. ученые Коссель и Льюис, а впоследствии она была доказана и экспериментально.

В лекции, посвященной квантовым явлениям, говорилось о том, что атомы так называемых "благородных газов" (гелия, неона, аргона и др.) упорно избегают химических связей. Такая "неприступность" этих элементов обусловлена тем, что каждый из них сам по себе имеет устойчивую электронную конфигурацию. Конфигурация гелия —  $1s^2$ , а остальных —  $Ns^2 Np^6$ , где N — номер соответствующего химического ряда.

В отличие от инертных газов, остальные атомы имеют неустойчивую электронную конфигурацию и охотно вступают в химические связи с другими элементами. Способность образовывать связи называется **валентностью**.

### ***Что такое нанохимия?***

Не требует пояснений, что химическая связь образуется в результате химических реакций. При этом вещества, подвергающиеся превращению, называются реагентами, а вновь образующиеся вещества называют продуктами. Таким образом, любую реакцию можно записать так: Реагенты  $\longrightarrow$  Продукты

Например:  $C + O_2 \rightarrow CO_2$

## **На ход реакции влияет множество факторов: температура, давление, состояние и концентрация исходных веществ и пр.**

Балк-технология (традиционные химия, физика, механика) имеет дело с макроскопическими количествами вещества, содержащими такое громадное количество атомов, что вещество кажется сплошным и мы редко вспоминаем о его атомарной структуре. Триллионы соединенных вместе атомов образуют так называемое *компактное вещество*.

Стремительное развитие прецизионной техники, в частности, сканирующих микроскопов, позволило изучать вещества на уровне отдельных атомов и молекул. И вот тут-то ученых ждало множество сюрпризов! Оказалось, что одно и то же вещество может значительно изменять свои химические свойства и реакционную способность в зависимости от количества атомов в исследуемом образце и его размера.

Первым обратил на это внимание известный ученый XIX века Майкл Фарадей, сумевший получить коллоидную суспензию, состоящую из крошечных частиц золота. В отличие от своего компактного состояния, имеющего всем знакомый желтоватый блеск, полученный образец был фиолетового цвета. **Это говорит о том, что отражающие свойства золота изменяются при уменьшении размеров его частиц.**

Следует отметить, что именно первые опыты по получению наноскопических частиц привели к бурному росту интереса к нанохимии в научных кругах. Оказалось, что частицы нанометровых размеров обладают повышенной химической активностью и реакции с их участием протекают гораздо быстрее. Это свойство наночастиц привело к созданию новых эффективных катализаторов

Сегодня ученые умеют получать наноструктуры практически всех химических элементов, что дает огромную свободу для исследований. В последнее время стало известно, что наночастицы серебра гораздо лучше убивают бактерии, чем серебро в компактном состоянии, что делает их полезными для очистки воды и борьбы с инфекциями. На сегодняшний день наночастицы являются наиболее изученной областью нанохимии.

Частицы металлов размером менее 10 нм, называемые **кластерами**, обладают высокой химической активностью и способны вступать в реакции с другими веществами практически без какой-либо дополнительной энергии. Избыточность энергии таких частиц объясняется некомпенсированностью связей их поверхностных атомов. Дело в том, что доля поверхностных атомов у наночастицы значительно больше, чем у вещества в компактном состоянии, и растет с уменьшением частицы. Соответственно увеличивается и вклад поверхностных атомов в энергию системы.

**Из школьного курса физики мы знаем, что поверхностные атомы обладают некоторой избыточной энергией по сравнению с внутренними — это объясняет поверхностное натяжение и капиллярный эффект.**

Избыточность энергии существенно влияет на *температуру плавления, растворимость, электропроводность, окисленность, токсичность, взрывоопасность и т.д.* Все это позволяет утверждать, что размер частицы является активной переменной, определяющей наряду с другими факторами ее свойства и реакционную способность.

В первой половине XX века наибольший вклад в нанохимию внесли специалисты, изучавшие *коллоиды*, а во второй половине — полимеры, белки, природные соединения, фуллерены и нанотрубки.

Активно развиваясь в последние десятилетия, нанохимия занимается изучением свойств различных наноструктур, а также разработкой новых способов их получения, изучения и модификации.

**Одна из приоритетных задач нанохимии - установление связи между размером наночастицы и ее свойствами.**

В нанохимии чрезвычайно велика роль *квантовых размерных эффектов*, вызывающих изменение свойств вещества в зависимости от размера частиц и количества в них атомов или молекул. Роль размерных эффектов настолько велика, что предпринимаются попытки создать таблицы зависимости свойств кластеров и наночастиц от их размера и геометрии наподобие периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева.

Для промышленного получения наночастиц существует много способов: биохимический, радиационно-химический, фотохимический, электровзрывной, микроэмульсионный, детонационный, лазерная абляция в жидкости, конденсация, вакуумное испарение, ионная имплантация и др. Позже мы рассмотрим некоторые способы подробнее.

## Объекты нанохимии. Классификации наночастиц

Поскольку нанохимия - наука сравнительно молодая, пока нет ни единой терминологии, ни классификации того, что она изучает. Более того: можно сказать, что классификаций столько же, сколько ученых. Относительно общепризнанным считается, что нанохимия исследует получение и свойства различных нано-систем.

Под **наносистемой** здесь понимается взвесь наночастиц размером не более 100 нм в некоторой среде. При этом сами наночастицы следует понимать как системы, состоящие из еще более мелких единиц — *кластеров* — минимальных строительных "кирпичиков" вещества. Размер кластера не превышает 10 нм. Именно на уровне кластеров активно проявляются всевозможные квантовые эффекты.

В н;  
Следую

Фазовое состояние	Единичные атомы	Кластеры	Наночастицы	Компактное вещество
Диаметр, нм	0,1-0,3	0,3-10	10-100	свыше 100
Кол-во атомов	1-10	$10-10^6$	$10^6-10^9$	свыше $10^9$

ХИМИИ.

Итак, примерами наносистем могут быть многоатомные кластеры и молекулы, наноклапты и нанокристаллы. Такой подход позволяет рассматривать единичные атомы как нижнюю границу нанохимии, а верхняя граница - это такое количество атомов в объекте, дальнейшее увеличение которого ведет к потере специфических свойств наночастицы - они становятся аналогичными свойствам компактного вещества. **Количество атомов, определяющих верхнюю границу, индивидуально для каждого вещества.**

По геометрическому признаку (мерности) нанообъекты можно классифицировать с разных точек зрения. Одни исследователи предлагают характеризовать мерность объекта количеством измерений, в которых объект имеет макроскопические размеры. Другие берут за основу количество наноскопических измерений. Мы попробуем ввести классификацию, интегрирующую оба подхода. Классификация нанообъектов по их мерности важна не только с формальной точки зрения.

Геометрия су

Характеристики объекта	Количество измерений менее 100нм	Количество измерений более 100нм	Примеры
Все три размера (длина, ширина и высота) менее 100 нм	3-мерный объект	0-мерный объект	фуллерены, квантовые точки, коллоидные растворы, микроэмульсии
Поперечные размеры менее 100 нм, а длина сколь угодно велика.	2-мерный объект	1-мерный объект	нанотрубки, нановолокна, нанокпилляры и нанопоры

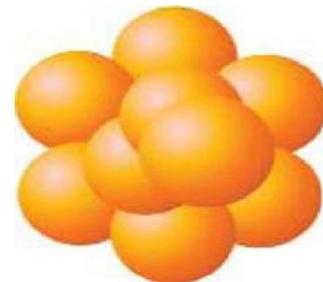
войства.

## Частицы из атомов инертных газов

Это самые простые нанобъекты. Атомы инертных газов с полностью заполненными электронными оболочками слабо взаимодействуют между собой посредством сил Ван-дер-ваальса.

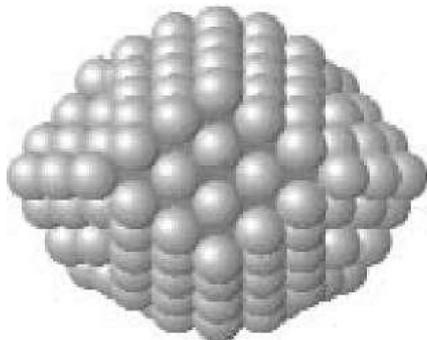
При описании таких частиц с достаточно хорошей точностью применима модель твердых шаров. Энергия связи, то есть энергия, затрачиваемая на отрыв отдельного атома от такой наночастицы, очень мала, поэтому они существуют при температурах не выше 10-100 К.

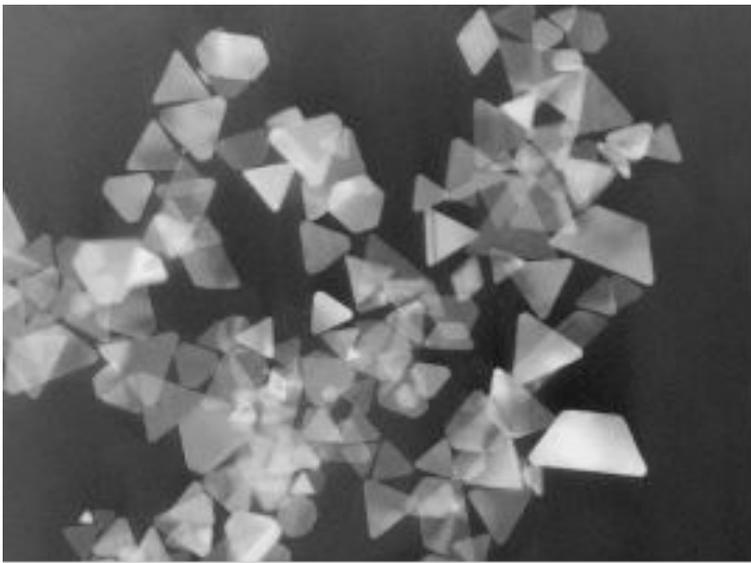
Наночастица из 16 атомов.



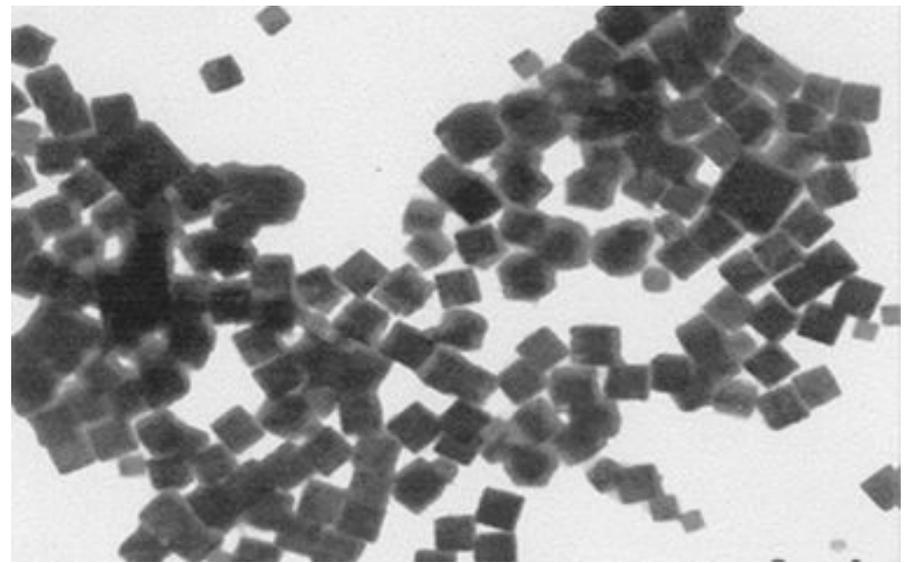
## Частицы металлов

В металлических кластерах из нескольких атомов может быть реализован как ковалентный, так и металлический тип связи. Наночастицы металлов обладают большой реакционной способностью и часто используются в качестве катализаторов. Наночастицы металлов обычно принимают правильную форму - октаэдра, икосаэдра, тетрадекаэдра.





ТЭМ-фотография нанопризм серебра с размером грани 48 нм, полученных по методу фотопревращения первичных сферических наночастиц диаметром 4,8 нм при облучении лазером 533 нм [200].



ТЭМ-фотография нанокубов меди, полученных ростом затравочных сфероидов в более слабой восстановительной среде

## Способы получения наночастиц

Разработано огромное множество методов получения наночастиц, позволяющих весьма точно регулировать размеры частиц, их форму и строение. Ограничимся лишь описанием общих принципов, хотя надо признать, что все разработанные методы по-своему уникальны и заслуживают самого пристального внимания.

Итак, по принципу воздействия все методы получения можно разделить на две большие группы:

- **диспергационные методы**, или методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца;
- **конденсационные методы**, или методы "выращивания" наночастиц из отдельных атомов.

Первая группа — это подход "сверху вниз". Исходные тела измельчают до наночастиц. Это самый простой из всех способов создания наночастиц, своего рода "мясорубка" для макротел. Вторая — подход "снизу вверх", то есть получение наночастиц путем объединения отдельных атомов. Этот принцип основан на феномене конденсации, с которым все хорошо знакомы.

По определению, *конденсация* (от лат. condensatio — уплотнение, сгущение) — это переход вещества из газообразного состояния в конденсированное (твердое или жидкое) вследствие его охлаждения.

Исходные макротела сначала испаряют, после чего образующийся пар конденсируют до образования наночастиц нужного размера. В результате компактное вещество превращается в ультрадисперсное. Нечто похожее происходит и при восстановлении наночастиц из ионных растворов, только используется не пар, а жидкость.

Стоит отметить, что во всех методах получения наночастиц требуется мощный приток энергии от внешнего источника, поскольку эти методы приводят к получению наночастиц в *неравновесном метастабильном состоянии*.

Как только приток энергии прекращается, система стремится вернуться к равновесию. Почему это происходит?

Рассмотрим, например, конденсационный метод: монокристалл нагревают до плавления и последующего испарения. Затем образовавшийся пар резко охлаждается. По мере охлаждения зарождаются и укрупняются наночастицы. Они начинают упорядочиваться и объединяться в наноагрегаты. **Если предоставить такую систему самой себе, то постепенно границы между наночастицами в агрегатах исчезают и они превращаются в микрокристаллы.** При длительном выдерживании микрокристаллов в паре наиболее мелкие и дефектные из них испаряются, а более крупные и совершенные продолжают расти. И так до тех пор, пока в системе не воссоздастся исходный монокристалл.

В течение всего интервала времени от момента, когда в паре уже накопилось заметное количество наночастиц, до момента, когда большинство наночастиц достигнет размера 100 нм, система находится в наносостоянии. Затем она переходит в равновесие, появление наночастиц прекращается. И если не создать искусственные условия для их консервации, то возникшие частицы тоже могут перейти в стадию компактного вещества .

При *диспергационном способе*, в условиях достаточного притока механической энергии, размер фрагментов, на которые распадается монокристалл, уменьшается. Пока приток механической энергии велик, большинство фрагментов имеют нанометровый размер и система остается в наносостоянии. Когда же "мясорубка" останавливается, нескомпенсированность поверхностных связей приводит к тому, что нанофрагменты начинают срастаться и укрупняться. Все это продолжается до тех пор, пока в системе не будет воссоздан исходный монокристалл.

Чтобы предотвратить этот нежелательный эффект, в систему вводится некоторый *стабилизатор*, который обычно представляет собой молекулярный раствор белков, полимеров или поверхностно активных веществ (ПАВ). На определенной стадии агрегации стабилизатор вступает в действие: его молекулы облепляют растущую наночастицу со всех сторон, что препятствует ее дальнейшему росту. Регулируя состав и концентрацию стабилизатора, можно получать наночастицы любого диаметра.

Большинство наносистем, получаемых промышленными методами, нестабильны, и если не создать необходимых условий для их консервации, они будут стремиться вернуться в свое компактное состояние. Но как же тогда объяснить стабильность некоторых наночастиц, например, уже известных нам фуллеренов и нанотрубок? Ведь несмотря на свои нанометровые размеры, они превосходно существуют и "по-одиночке", отнюдь не стремясь объединяться с себе подобными.

Ввиду этой уникальной особенности, фуллерены, нанотрубки и некоторые другие наночастицы были названы "магическими", а числа входящих в них атомов — "магическими числами".

Например, для некоторых методов магические числа — 2, 30 и 40. Эти

Все атомы "магических" наночастиц крепко связаны между собой, что придает им необходимую стабильность.

Измельчать вещество в наночастицы можно не только механически. Российская компания «Передовые порошковые технологии» получает наночастицы взрывая металлическую нить мощным импульсом тока.

Существуют и более экзотические способы обзавестись наночастицами. Американские ученые в 2003 году собрали с листьев фигового дерева микроорганизмы *Rhodococcus* — и поместили их в металлосодержащий раствор.

Бактерии действовали как химический восстановитель, собирая из ионов серебра аккуратные наночастицы диаметром около 10 нм.

Строя наночастицы, бактерии чувствовали себя нормально и продолжали размножаться

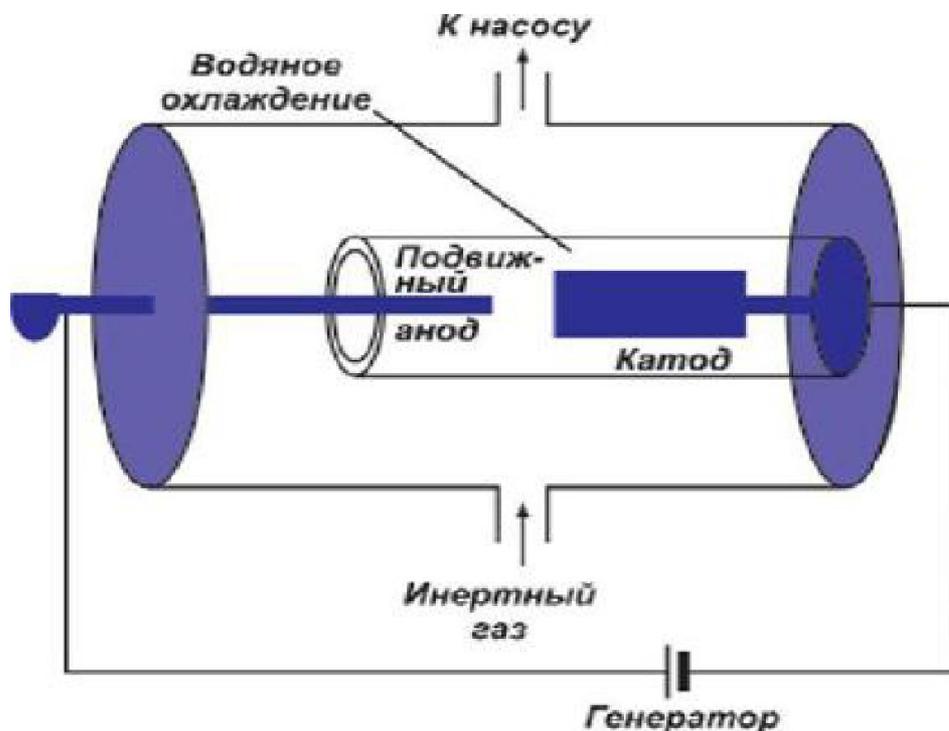
## Получение углеродных наночастиц - фуллеренов и нанотрубок

Конец XX века ознаменовался открытием новых форм углерода — фуллеренов и нанотрубок. Научная и практическая значимость этих открытий настолько велика, что они даже были отмечены Нобелевской премией. А ведь найдены были эти уникальные вещества в обычной саже, тысячами получаемой при сгорании любых углеродсодержащих веществ — древесины, графита, природного газа и т.п.!

Сегодня разработано много методов получения углеродных наноструктур с разными размерами и свойствами, но суть всех методов одна: нанотрубки и фуллерены образуются в результате химических превращений углеродсодержащих материалов в условиях повышенных температур. Мы рассмотрим несколько наиболее популярных методов.

## Электродуговое распыление графита

Это самый распространенный метод, разработанный Кречмером. Именно так японский ученый Сумио Иджима впервые получил нанотрубки в 1991 году. Суть метода такова: в камере, заполненной инертным газом, между графитовыми электродами горит электрический разряд, ионизирующий атомы газа. Катод и стенки камеры охлаждаются при помощи воды или жидкого азота.



При токе дуги порядка 100 А, давлении газа в несколько раз меньше атмосферного и напряжении на электродах 25-35 В температура образующейся между электродами плазмы достигает 4000К. При такой температуре поверхность графитового анода интенсивно испаряется.

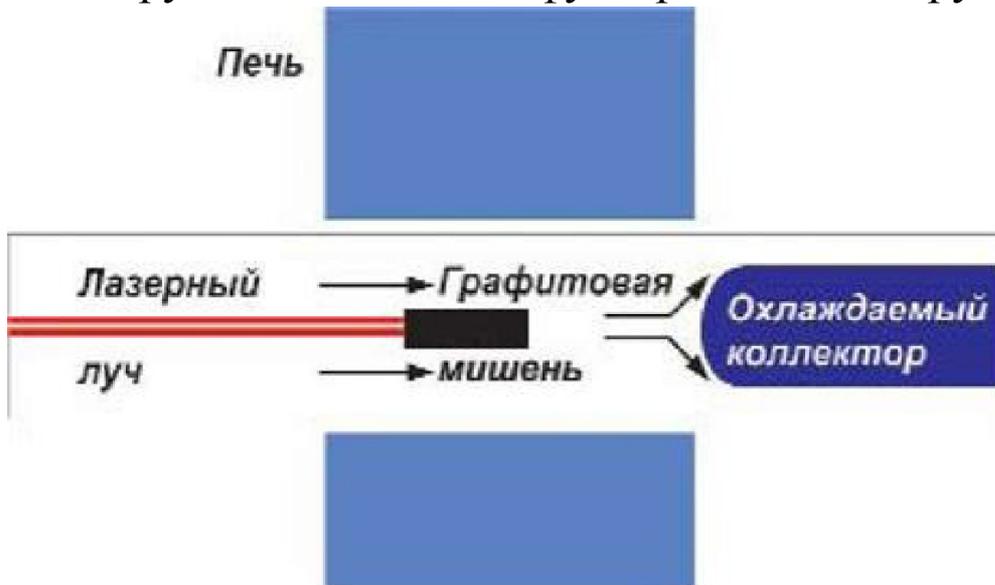
В результате резкого перепада температур атомы углерода уносятся из горячей в более холодную область плазмы и конденсируются в осадок на стенках камеры и поверхности катода.

Рассматривая этот осадок в электронный микроскоп, можно увидеть наряду с сажей и графитом новые структуры — фуллерены и нанотрубки. При этом часть осадка, содержащая графит, сажу, и фуллерены осаждаются на холодные стенки камеры, а часть, содержащая графит и нанотрубки - на катод.

## Лазерное испарение графита

В этом методе испаряемый лазером графит конденсируется на охлаждаемом коллекторе. Графитовая мишень расположена в длинной кварцевой трубке внутри цилиндрической печи с температурой  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Вдоль трубки с невысокой скоростью прокачивается буферный газ (гелий или аргон). Мишень облучают лазером с энергией 140 мДж, длительностью импульса 8 нс и диаметром сфокусированного пучка около 1,6 мм. Продукты термического распыления графита уносятся из горячей области и осаждаются на поверхности охлаждаемого коллектора. В получаемом осадке помимо наночастичек графита обнаруживаются также фуллерены и нанотрубки.



Важной особенностью лазерного метода является высокая чувствительность характеристик синтезируемых нанотрубок к параметрам лазерного излучения. В частности диаметра нанотрубок прямо зависит от мощности излучения. Это дает возможность получения нанотрубок с заданными структурными параметрами. К недостаткам метода следует отнести его относительно невысокую производительность и трудность масштабирования.

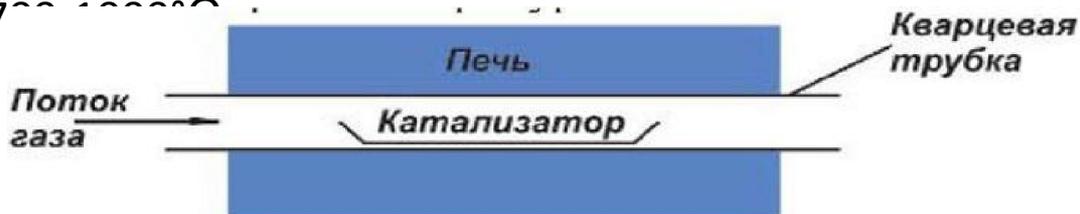
Сегодня получение нанотрубок в небольших количествах, достаточных для изучения, стало обычным делом.

Проблема теперь состоит в снижении их себестоимости и получении в промышленных масштабах, поскольку рассмотренные выше методы не позволяют достичь этого. С этой точки зрения интересен третий метод, разработанный российскими учеными под руководством М.М. Томишко.

### Метод химического осаждения из пара

Этот наиболее практичный и массовый способ получения углеродных нанотрубок основан на термохимическом осаждении углеродсодержащего газа на поверхности горячего металлического катализатора. Данный метод также получил название **метода каталитического разложением углеводородов.**

Углеродсодержащая газовая смесь (обычно смесь ацетилена  $C_2H_2$  или метана  $CH_4$  с азотом) пропускается сквозь кварцевую трубку, помещенную в печь при температуре около  $700-1000^\circ C$ .

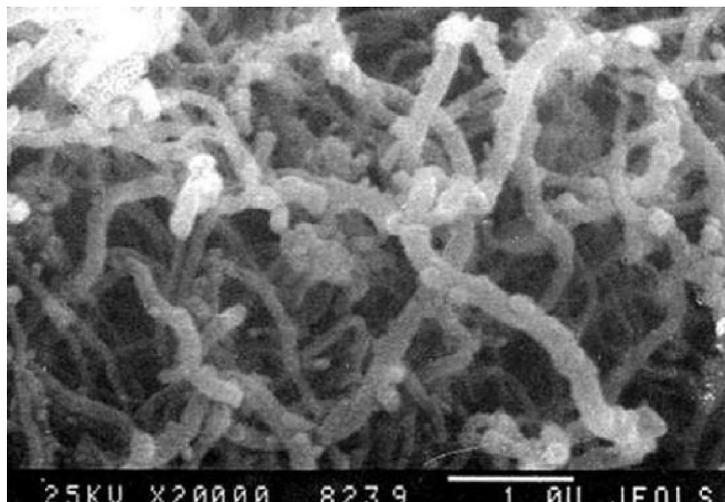


В трубке находится керамический *тигель* с катализатором — металлическим порошком. Разложение углеводорода, происходящее в результате химической реакции атомов газа с атомами металла, приводит к образованию на поверхности катализатора фуллеренов и нанотрубок с внутренним диаметром до 10 нм и длиной до нескольких десятков микрон.

Геометрические параметры нанотрубок в существенной степени определяются условиями протекания процесса (времени, температуры, давления и сорта буферного газа и пр.), а также степенью дисперсности и сортом катализатора.

Получение нанотрубок и фуллеренов методом химического парового осаждения особенно интенсивно развивается в последнее время, так как позволяет получать большое количество одинаковых нанотрубок на поверхности шаблона. Это открывает путь крупномасштабному получению фуллеренов и нанотрубок и созданию на их основе промышленного производства разнообразной нанопродукции.

**Как видно из описания, при всех методах получения фуллеренов и углеродных нанотрубок конечный материал содержит часть шлака — сажу, частицы аморфного графита, а в случае использования катализаторов — частицы металлов.**



Так под микроскопом выглядят нанотрубки, полученные химическим осаждением из пара

Для повышения чистоты полученного продукта используют различные методы очистки — как механические (фильтрация, обработка ультразвуком, центрифугирование), так и химические (промывание в химически активных веществах, нагревание и пр.).

Сегодня уже возможно получение макроскопических количеств фуллеренов и нанотрубок (до нескольких литров) практически из любого углеродсодержащего газа (например, обычного природного газа), а ученые пытаются найти наиболее выгодный экономически метод, который позволит получать их пусть не массово, но с минимумом примесей.

**Надо сказать, что метод получения наноструктур играет очень важную роль. Он влияет не только на свойства наноструктуры, но и на время ее жизни — то есть период, в течение которого частица способна эти уникальные свойства проявлять. По истечении этого срока наночастицы либо окисляются, либо агрегируются в микрочастицы и приобретают свойства компактных веществ.**

Так, например, в зависимости от метода получения время жизни наночастиц серебра может варьироваться в пределах от часов до нескольких месяцев. Ученые концерна "Наноиндустрия" под руководством Е.М. Егоровой развивают уникальный биохимический метод получения наночастиц серебра, благодаря которому они проявляют свою активность в течение целого года. Наночастицы получают восстановлением ионов металлов до атомов в обратных мицеллах, представляющих собой микроскопические камеры из молекул и ионов. Образовавшимся в такой камере атомам не остается ничего другого, как объединяться в наночастицы, а оболочка мицеллы предохраняет полученные частицы от слипания и нежелательных реакций.

## Примеры уникальных свойств некоторых наночастиц (НЧ). Серебро.

Как уже отмечалось, свойства у НЧ серебра на самом деле уникальные. Во-первых, это феноменальная бактерицидная и противовирусная активность. Об антимикробных свойствах, присущих ионам серебра, человечеству известно уже очень давно. "Святая вода", получаемая путем прогонки обычной воды сквозь серебряный фильтр. Такая вода не содержит многих болезнетворных бактерий, которые могут присутствовать в обычной воде. Поэтому она может храниться годами, не портясь и не "зацветая". Кроме того, такая вода содержит некоторую концентрацию ионов серебра, способных нейтрализовать вредные бактерии и микроорганизмы, чем и объясняется ее благотворное влияние на здоровье человека.

Установлено, что **НЧ серебра** в тысячи раз эффективнее борются с бактериями и вирусами, чем **серебряные ионы**. Как показал эксперимент, ничтожные концентрации НЧ уничтожали все известные микроорганизмы (в том числе и вирус СПИДа), не расходуясь при этом. Кроме того, в отличие от антибиотиков, убивающих не только вредоносные вирусы, но и пораженные ими клетки, действие НЧ очень избирательно: они действуют только на вирусы, клетка при этом не повреждается!

Дело в том, что оболочка микроорганизмов состоит из особых белков, которые при поражении НЧ перестают снабжать бактерию кислородом. Несчастный микроорганизм больше не может окислять свое «топливо» - глюкозу - и гибнет, оставшись без источника энергии. Вирусы, вообще не имеющие никакой оболочки, тоже погибают при встрече с НЧ. А вот клетки человека и

Серебряные НЧ могут применяться везде, где необходимо обеспечить чистоту и гигиену: от косметических средств до обеззараживания хирургических инструментов или помещений. При этом, как уверяют ведущие российские ученые в данной области, стоимость средств и материалов, созданных на их основе, будет не намного дороже традиционных аналогов, и с развитием нанотехнологий они станут доступны каждому. Фирма Samsung уже добавляет наночастицы серебра в сотовые телефоны, стиральные машины, кондиционеры и другую бытовую технику.

Помимо обеззараживающих свойств, НЧ серебра обладают также высокой электропроводностью, что позволяет создавать различные проводящие клеи. Проводящий клей может быть использован, например, в микроэлектронике для соединения мельчайших электронных деталей.

### Оксид цинка

Наночастицы ZnO также обладают рядом уникальных свойств (в том числе и бактерицидных), среди которых особый интерес вызывает **способность поглощать широкий спектр электромагнитного излучения, включая ультрафиолетовое, инфракрасное, микроволновое и радиочастотное.**

Такие частицы могут служить, например, для защиты против УФ-лучей, придавая новые функции стеклам, пластмассам, краскам, синтетическим волокнам и т.д. Это позволяет создавать солнечные очки, специальную одежду и другие вещи, не только защищающие от ультрафиолета, но и препятствующие нагреву в жаркий летний день..

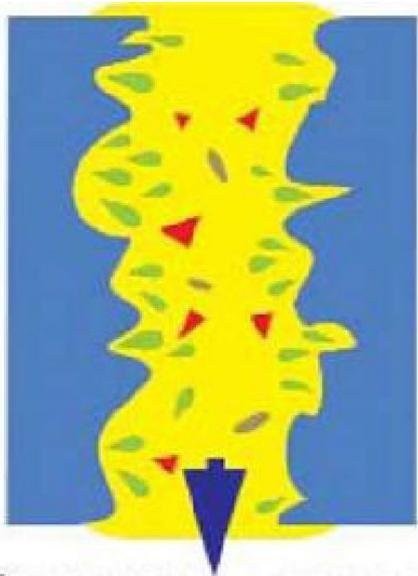
Кроме того, способность этих НЧ к рассеянию электромагнитных волн может использоваться в тканях одежды для придания ей свойств невидимости в инфракрасном диапазоне за счет поглощения излучаемого человеческим телом тепла. Это позволяет изготавливать камуфляжи и покрытия типа "стелс", невидимые в широком диапазоне частот — от радио до ультрафиолета. Такая одежда просто незаменима в военных или антитеррористических операциях, поскольку позволяет вплотную подойти к противнику без риска быть замеченным приборами ночного видения.

Материал на основе НЧ  $ZnO$  также применяется в инфракрасных датчиках.

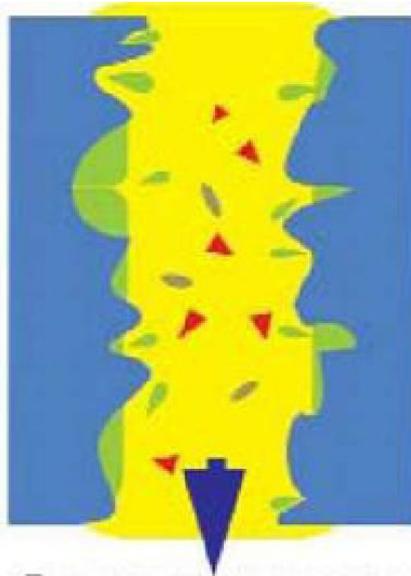
## Серпентин

НТ серпентина — замечательный пример промышленного применения уникальных свойств наночастиц. Отечественный концерн "Наноиндустрия" выпустил на основе минеральных нанотрубок (не путать с углеродными!) специальный ремонтновосстановительный состав (РВС).

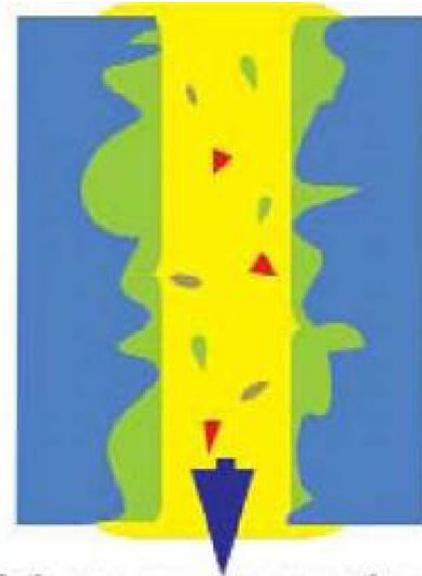
Такой нанотехнологический РВС способен восстановить после износа практически любые трущиеся металлические поверхности (двигатели автомобилей, узлы трения различных станков и механизмов), а залив его в картер автомобиля, можно надолго забыть о проблеме износа двигателя.



*Очистка микро-  
рельефа с исполь-  
зованием частиц РВС*



*Возникновение  
отдельных микро-  
кристаллов МЗВС*



*Образование стабиль-  
ного модифицирован-  
ного слоя МЗВС*

В обычном состоянии механические части двигателя постепенно разрушаются из-за трения, так как созданы по грубой балк-технологии. Но если добавить в масло флакончик РВС, то происходит следующее: при работе механические части нагреваются от трения, этот нагрев катализирует присоединение НТ к поврежденным областям, в результате чего в областях интенсивного трения на поверхности деталей образуется идеально ровный защитный слой. А при сильном нагреве они утрачивают свою способность к присоединению. Таким образом, в трущемся узле постоянно поддерживается тепловое равновесие и детали, ввиду идеальной гладкости взаимодействующих поверхностей, практически не изнашиваются.

Результаты исследований показали, что слой остается в целостности и сохранности феноменально долгое время после смены масла. Такая простая, казалось бы, технология помимо продления жизни вашего автомобиля дает еще кучу полезных преимуществ, в частности:

- возможность восстановления изношенных деталей без разборки двигателя;
- очистка двигателя от нагара и смолистых отложений;
- увеличение мощности двигателя на 15-17%;
- снижение стоимости ремонта деталей в 2-3 раза;
- снижение вибрации и шума;
- уменьшение токсичности выхлопных газов на 70-80%!

Ликвидация некоторого числа промышленных предприятий привело бы к многомиллиардным убыткам для экономики страны, в то время как стоимость обработки одного автомобиля составляет менее \$30 (не говоря уже о личных выгодах для каждого автолюбителя). Нам же остается только удивляться равнодушию российских чиновников, не проявивших никакого интереса к представленному им подробному отчету о результатах испытаний отечественного нанотехнологического продукта.

# Лекция №9

## Диоксид кремния

Наночастицы диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) обладают удивительным свойством: если их нанести на какой-либо материал, то они присоединяются к его молекулам и позволяют поверхности отторгать грязь и воду. Самоочищающиеся нанопокрyтия на основе этих частиц защищают стекла, плитку, дерево, камень и т.д. Частицы грязи не могут прилипнуть или проникнуть в защищаемую поверхность, а вода легко стекает с нее, унося любые загрязнения.

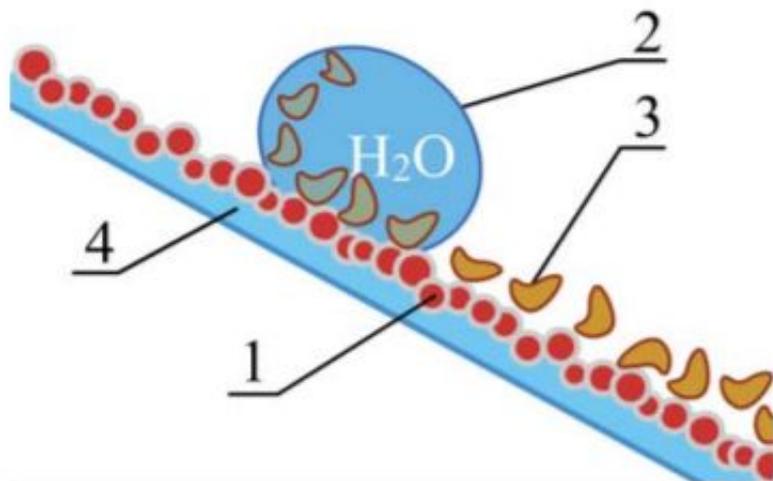
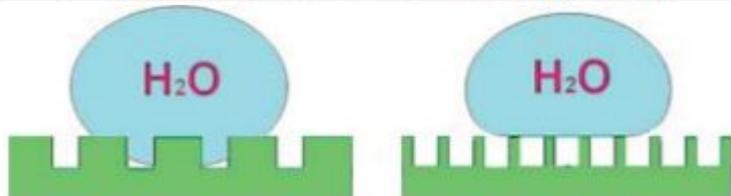


Схема осуществления «эффекта лотоса»:  
1 – нанопокрyтие; 2 – капля воды;  
3 – загрязнение; 4 – поверхность (стекло)



Капля воды на гладкой – макро поверхности, состояние Касси (слева) и шероховатой – нано поверхности, состояние Венцеля (справа)

Нанотехнологии придумали, как защищать не только такие монолитные структуры, как дерево или камень, но и нашу с вами одежду. Одного литра водного раствора наночастиц  $\text{SiO}_2$ , глубоко проникающих в волокна тканей, хватает для обработки 5-30 кв.м полотна. Ткань после нанесения покрyтия свободно пропускает воздух, но не пропускает влагу. Можно забыть про трудновыводимые пятна от кофе, жира, грязи и пр. Покрyтие устойчиво к трению, гибко, не портится от солнечного света, температуры и стирки.

## "Умные" материалы

Одним из главных практических применений нанохимии является производство всевозможных наноматериалов. Благодаря специфическим свойствам наночастиц, лежащих в их основе, такие материалы часто превосходят "обычные" по многим параметрам.

Например, прочность металла, полученного средствами нанотехнологии, превышает прочность обычного в 1,5 — 2, а в некоторых случаях — и в 3 раза. Твердость его больше в 50-70 раз, а коррозионная стойкость — в 10-12 раз!

Разнообразие наноматериалов с уникальными свойствами буквально поражает воображение: это и сверхлегкие, сверхпрочные нанопокрывтия для чего угодно — от самолетов до режущих инструментов, и самоочищающиеся ткани, и материал, защищающий человека от вредного воздействия радиоизлучения (ведущие производители сотовых телефонов уже планируют производить из него корпуса для телефонов нового поколения).

**"Умные" материалы активно реагируют на изменения окружающей среды и изменяют свои свойства в зависимости от обстоятельств.**

Помимо улучшения свойств привычных промышленных материалов развитие нанохимии ведет ко все большему распространению так называемых "умных материалов".

Самым простым примером "умного материала", созданного природой, является наша кожа. Ведь подумать только: наше тело покрыто миллиардами чувствительных "нано датчиков", связанных с головным мозгом! Даже с закрытыми глазами мы легко отличаем круглое от квадратного, мокрое от сухого, горячее от холодного...

Природа позаботилась о своих созданиях, наградив нас этим поистине волшебным средством защиты. Но и человеческая мысль тоже не стоит на месте! Уже довольно давно металлурги изобрели "потеющий" металл для защиты промышленных объектов от высоких температур. Этот, тоже своего рода "умный", материал представляет собой пористую сталь с вкраплениями множества микрочастиц меди. Так как температура плавления меди меньше, чем стали, то, как только внешняя температура достигает некоторого критического предела, металл начинает активно "потеть": медь расширяется и сквозь поры выходит на поверхность, унося излишек тепла из системы. При остывании капельки меди снова "всасываются" стальными капиллярами и материал возвращается в исходное состояние.

Разброс свойств наноматериалов огромен. Группа российских ученых под руководством Г.В. Поповой работает над созданием *биомиметических* материалов — материалов, подражающих биологическим тканям, распространенным примером которых могут быть производимые насекомыми паутины, отличающиеся эластичностью и прочностью, превышающими эластичность и прочность всего, что до сих пор смогли создать наши технологии.

Основу всех биомиметиков составляют искусственные белки. Огромное количество белков с самыми разными функциями создала природа. Большинство из них умеют активно реагировать на изменения внешней среды, активно приспосабливаться к ним. Искусственные биомиметики, сходные по своим качествам с природными белками, также проявляют "разумность" в ответ на слабые внешние раздражители: облучение, тепло, электроток, вредные вещества. На их основе уже сконструированы оптические сенсорные материалы для нанобиотехнологии и наноустройств, производящих экологически

Повышаешь, например, температуру на полградуса - биомиметический сенсор сразу меняет цвет, а потом приходит в исходное состояние. Или пускаешь совсем слабенький электрический ток - и система тут же обесцвечивается. Откроешь рядом банку с нашатырным спиртом или даже Комет-гелем - система начинает светиться (люминесцировать). Чем не разумный материал? Самое интересное, что с самим материалом при этом вроде бы ничего не происходит - все эти отклики и изменения вызываются внутренней перестройкой, неразличимой для человеческого глаза.

"Умные материалы" следующего поколения представляют собой программно-аппаратный комплекс из всевозможных сенсоров, миниатюрных компьютеров и исполнительных наноустройств.

Разработчиками компании Philips был предложен проект по созданию нижнего белья, со встроенными нанодатчиками, отслеживающими нарушения в сердечном ритме своего обладателя. В экстренном случае (например, инфаркт) одежда связывается по беспроводной связи с ближайшей станцией скорой помощи и спасает человеку жизнь...

Правительство США планирует к 2018 году оснастить таким камуфляжем своих солдат.

Принцип работы костюма-невидимки будущего прост: он представляет собой наноматериал, в который встроены миниатюрные видеодатчики и светоизлучающие элементы. Каждый датчик, принимающий изображение из какой-либо точки, например, со спины, посылает видеосигнал на процессор, который перенаправляет его на соответствующий участок «экрана» спереди. При этом процессор моделирует траекторию луча таким образом, как если бы между принимающим датчиком и светоизлучающим элементом ничего не было. Это позволяет наблюдателю видеть предметы, которые фактически находятся за обладателем костюма.

Будет ли "человек-невидимка" отбрасывать тень в яркий солнечный денек?

Некоторые наноматериалы "ведут себя" совсем не так, как им "положено" себя вести с точки зрения классической науки. В школе нас учат, что при нагревании все тела расширяются, а при охлаждении сжимаются. Однако наноматериал, над которым в настоящее время работает Елена Сердунь, ведет себя с точностью до наоборот! Материал состоит из пористой матрицы и лиофобной, то есть несмачивающей ее, жидкости. Если его нагреть, то он сжимается, накапливая тепло. И наоборот — отдавая тепло, расширяется. Можно поступить наоборот: сжать систему, и тогда она самопроизвольно нагреется!

Такой "умный" материал, превращающий тепловую энергию в механическую и наоборот, фактически представляет собой обратимый тепловой аккумулятор. Благодаря своим удивительным способностям он может использоваться как преобразователь тепловой энергии в двигателях, холодильниках или стать основой для невиданных прежде энергетических установок. К примеру, защитные клапаны и мембраны, автоматически срабатывающие при изменении температуры или давления (в случае перегрева или разгерметизации) без вмешательства человека. Такие клапаны способны самостоятельно контролировать весь производственный процесс, предотвращать последствия ошибок персонала и останавливать работу оборудования в случаях угрозы аварии.

Их можно применять для повышения надежности производства, для защиты емкостей, находящихся под давлением, при перевозке и хранении опасных или ядовитых грузов и т.п.

Но инженеры на этом не остановились и создали наноструктурированный сплав четырех металлов — **свинца, сурьмы, серебра и теллура**, преобразующий тепловую энергию, прямо в электричество. Это позволит не только использовать тепло, бесполезно рассеиваемое при работе разных устройств, но и получать огромное количество дармовой энергии из лавы и расплавленных пород, из которых почти целиком состоит наша Земля, начиная с глубины в несколько десятков километров.

Американские ученые уже сумели пропустить мощные электрические заряды по молекулярным полимерным цепочкам, что является одним из ключевых моментов в создании так называемых "**солнечных пластмасс**", которые могут сделать солнечные батареи настолько эффективным источником электричества, что они составят серьезную конкуренцию сегодняшним тепловым электростанциям. Тончайшие пленки, вырабатывающие электроэнергию, можно будет просто наклеить на крышу дома - и полностью обеспечить его электричеством. Долговечные и эффективные солнечные батареи могут быть созданы, например, на основе фуллеренов или биополимеров.

Сегодня такие "умные" наноматериалы кажутся нам чудесными, необычными, и, конечно же, являются весьма дорогостоящими, поскольку их получение еще остается в рамках лабораторий. Но все же не за горами тот день, когда и они переступят их порог и войдут в нашу привычную жизнь.

## Алмазoid - наноматериал будущего

Уникальные свойства алмаза издавна привлекали внимание ученых. Во-первых, благодаря тому, что каждый атом углерода в кристаллической решетке алмаза связан с четырьмя другими атомами прочными ковалентными связями C-C, алмаз обладает феноменальной прочностью. Он способен выдерживать давление порядка 1050 ГПа и температуру свыше 1800°C.

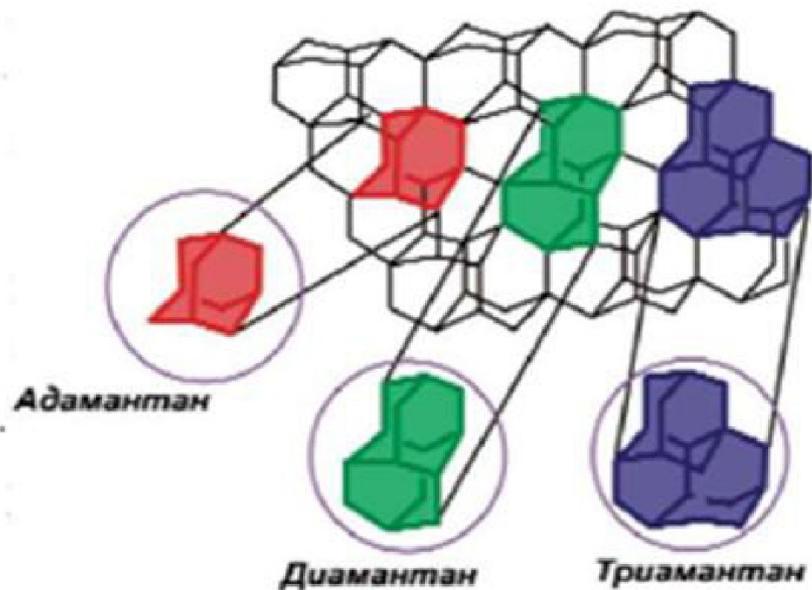
Во-вторых, этот драгоценный кристалл состоит из атомов углерода — довольно распространенного на Земле элемента, входящего также в состав нефти, природного газа, древесины, угля, графита и пр. На нашей планете имеется около  $6 \cdot 10^{18}$  тонн углерода, что в миллион раз превышает массу всех построек и продукции за всю историю человеческой цивилизации.

Благодаря своим замечательным характеристикам природный алмаз мог бы найти широкое применение в промышленности, медицине и т.д., если бы не его чрезвычайная редкость и дороговизна. Однако повсеместная распространенность углерода не могла не навести ученых на мысль о разработке методов получения искусственных алмазов из дешевых углеродсодержащих соединений.

В итоге, такие методы были изобретены, и сегодня искусственный алмаз является превосходным материалом во многих областях промышленности: электронной, металлообрабатывающей, авиакосмической, автомобильной, судостроительной и т.д.

С развитием нанотехнологий возрос интерес к получению алмазных частиц нанометрового размера и возникла идея существования алмазоидов—мельчайших кирпичиков, из которых состоит кристалл макроскопического алмаза, полностью повторяющих его тетраэдрическую структуру. Такие элементарные кирпичики- молекулы получили название: адамантана ( $C_{10}H_{16}$ ), диамантана ( $C_{14}H_{20}$ ) и триамантана ( $C_{18}H_{24}$ ).

Между собой атомы углерода связаны ковалентной связью, а свободные связи поверхностных атомов "заняты" атомами водорода.



Алмазоиды могут иметь разную пространственную структуру, но всем им присущи те же базовые характеристики, как у природного алмаза: модуль Юнга  $>1050$  ГПа, температура плавления выше  $1800^{\circ}C$ , плотность  $3500$   $kg/m^3$ . Поэтому любой объект, изготовленный из алмазоидов, будет иметь жесткость гораздо больше, чем аналогичный из стали, более высокую температуру плавления, и будет гораздо легче аналогов из других материалов

## Перспективы применения алмазоида

Благодаря характеристикам, близким к алмазу, алмазоид имеет широкий спектр применения в различных областях жизнедеятельности человека. Это, прежде всего, микро- и наноэлектроника, медицина, машиностроение, металлообработка, двигателестроение, авиастроение, транспорт.

Наноалмаз и алмазоидные пленки имеют широкие перспективы применения в различных устройствах электроники **MEMS и NEMS-устройствах**, полевых транзисторах, электронно-лучевых устройствах и оптических компьютерах.

MEMS- или NEMS- аббревиатура от Micro (Nano) Electric Mechanical System.

устройства из миниатюрных механических компонентов, интегрированных с микро-нано-электроникой, которые можно получать методами стандартной микро- и нанообработки (Акселерометры, Гироскопы, Актуаторы, Резонаторы, Осцилляторы....)

Одним из основных современных применений наноалмазов является полировка электронных и оптических материалов для электроники, радиотехники, оптики, медицины, машиностроения, ювелирной промышленности. Составы на основе наноалмазов позволяют получить совершенную зеркальную поверхность твердых тел любой геометрической формы, не имеющую дефектов и дислокаций, с высотой шероховатости рельефа 2-8 нм.

Применение наноалмазов существенно улучшает качество микроабразивных и полировальных составов, смазочных масел, абразивных инструментов, полимерных композитов, резин и каучуков, систем магнитной записи.

Введение наноалмазов в полимеры, резины и пластмассы увеличивает их прочность и износостойкость. "Алмазные" шинные резины, устойчивые к проколам и перепадам температур, уже сегодня прекрасно работают и в условиях Крайнего Севера, и в жарких пустынях.

Алмазоид является первым претендентом в списке материалов, из которых в перспективе могут быть изготовлены медицинские наноинструменты и нанороботы. Поскольку их деятельность будет производиться, в основном, внутри тела, необходимо, чтобы их поверхность была полностью биосовместима с тканями и клетками организма.

Ученые научились получать алмазные нанопокрyтия, поэтому невозможно точно предсказать реакцию на них клеток организма, но известно, что мелко измельченные углеродные частицы хорошо усваиваются телом: древесный уголь и копоть (сферические частицы диаметром 10-20 нм) использовались для татуировки с древнейших времен. В настоящий момент активно ведутся исследования на биосовместимость алмазоидных НЧ, но до сих пор ни о каких вредных воздействиях на организм заявлено не было.

Вероятно, благодаря своим уникальным характеристикам, алмазоид станет универсальным и дешевым материалом XXI века.

## Получение nanoалмазов

На сегодня существует несколько способов получения алмазных НЧ. Среди них наиболее распространены следующие:

- получение из природных алмазов физическими методами;
- синтез при сверхвысоких давлениях и температурах;
- электронно- и ионно-лучевые методы, использующие облучение углеродсодержащего материала пучками электронов и ионами аргона.
- химическое осаждение углеродсодержащего пара при высоких температурах и давлениях.

На следующем рисунке изображены стадии зарождения и роста НЧ алмаза из газовой фазы при 1000°C.

Еще nanoалмазы получают детонационным синтезом, ведь при взрыве образуется достаточно высокая температура и давление для формирования nanoалмазов. Однако, взрывчатка стоит дорого.

В то же время, по международным обязательствам, наша страна должна уничтожить более миллиона тонн своих боеприпасов, что обходится в 1500 долларов на тонну. Академик В.М. Лоборев предложил использовать боеприпасы для производства nanoалмазов, но до практики дело, как это водится, не дошло. В результате имеем отсутствие боеприпасов, nanoалмазов и денег.

## Как и где выращивают крупнейшие в мире алмазы

Самые крупные и качественные искусственные алмазы выращивают сегодня в окрестностях Сестрорецка, по соседству с Санкт-Петербургом в российской компании NDT.

Сертификат на рекордный по размеру синтетический бриллиант массой в 10.02 карата, цвета E и чистоты VS1 был выдан Международным геммологическим институтом Гонконга (IGI) российской компании New Diamond Technology (NDT). Драгоценные камни с такими характеристиками для ювелирного мира — явление достаточно тривиальное, а вот искусственный камень, ограненный из 32-каратного синтетического алмаза — это для рынка синтетических алмазов событие, и событие уникальное.

Производство, на котором удалось вырастить рекордный кристалл сосредоточено в небольшом цеху в одном из технопарков неподалеку от Сестрорецка. Мощности предприятия ограничены тремя с лишним десятками гидравлических прессов, внутри которых, в условиях высоких температур и давлений, микрон за микроном растут алмазы высочайшего качества. На пультах управления контроллеров у каждого пресса отражаются текущие параметры. «Общие принципы синтеза алмазов хорошо известны и используются в промышленности уже более полувека. А вот детали режимов синтеза — одно из ноу-хау компании NDT. «Прецизионные кондиционеры поддерживают микроклимат в цеху с точностью до десятых долей градуса. При этом даже небольшой сквозняк может повлечь за собой нежелательное отклонение в температурном режиме, что может существенно ухудшить качество алмаза» .



## Краткий экскурс в историю

Первые попытки синтезировать искусственный алмаз предпринимались еще в конце XVIII века, когда ученые пришли к окончательному выводу, что основой алмаза является углерод. С конца XIX века ученые попытались превратить дешевые и доступные формы углерода (уголь или графит) в твердый и блестящий алмаз. Заявления о достигнутом успехе делали многие, включая известных ученых, в числе которых французский химик Анри Муассан и британский физик Уильям Крукс. Несколько позднее было установлено, что предъявить реальные свидетельства полученного результата никто из них так и не смог. Первый искусственный алмаз, предъявленный миру, был получен в 1954 году в лаборатории компании General Electric.

Интересно, что в процессе получения синтетического алмаза в GE руководствовались «технологией», которую использует сама природа. Как рассуждали специалисты, натуральные алмазы образуются при температуре порядка  $1300^{\circ}\text{C}$  и давлении порядка 50 000 атм. в толще мантии планеты на глубине сотен километров под поверхностью Земли. На поверхность кристаллы выносят лампроиты, кимберлиты и прочие магматические породы. Для имитации описанных условий в лабораторных условиях специалисты GE использовали пресс, обжимающий ячейку, внутри которой был помещен графит и железо-никелево-кобальтовый расплав, выступающий в роли катализатора и растворителя.

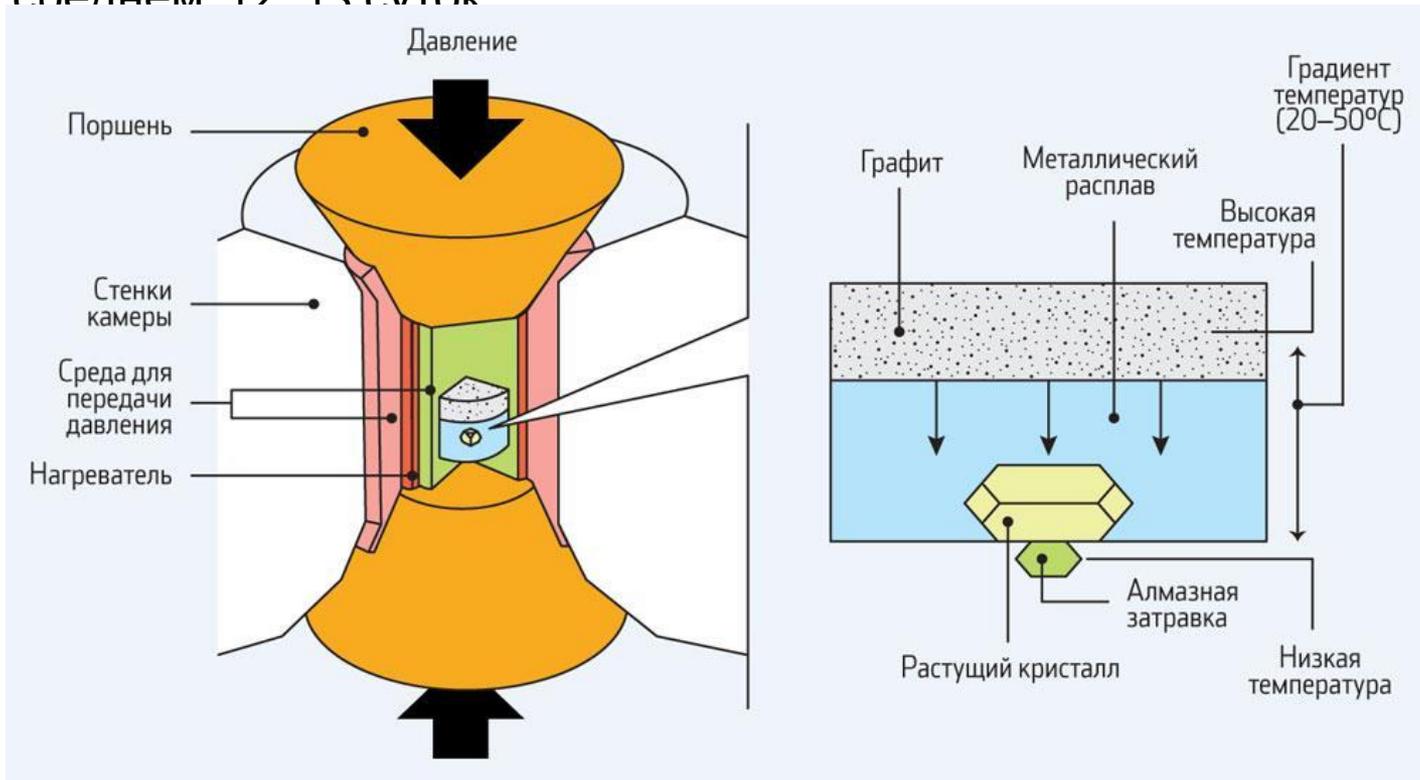
Свою технологию специалисты GE назвали HPHT (High Pressure High Temperature — высокое давление, высокая температура). Со временем именно она была взята за основу при разработке современных технологий синтеза искусственных алмазов и

## Как выращивают алмазы сегодня

Промышленное производство синтетических алмазов сегодня ведется преимущественно по одной из двух технологий — это вышеупомянутая технология HPHT и технология CVD. Менее употребимы экзотические методики, такие как синтез нанокристаллов алмаза из графита при взрыве или экспериментальный метод получения микронных алмазов из суспензии частиц графита в органических растворителях под воздействием ультразвуковой кавитации.

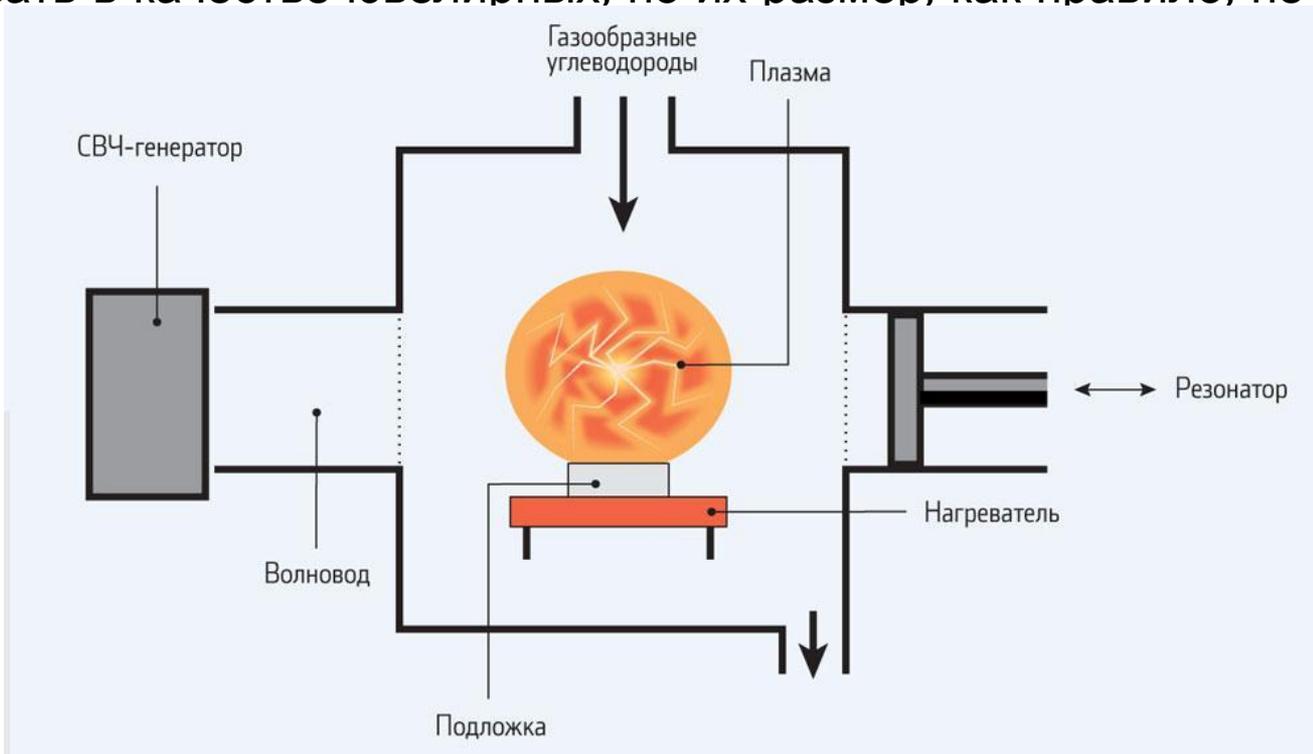
## НРНТ

Технология сводится к процессу выращивания монокристаллов алмаза при высокой температуре (около 1500 °С, с нужным градиентом) и высоком давлении (50–70 тыс. атм.). Гидравлический пресс обжимает специальный контейнер, внутри которого находится металлический расплав (железо, никель, кобальт и др.) и графит. На подложке размещается одна или несколько затравок — небольших кристаллов алмаза. Сквозь камеру протекает электрический ток, разогревающий расплав до нужной температуры. В этих условиях металл служит растворителем и катализатором процесса кристаллизации углерода на затравке в форме алмаза. Процесс выращивания одного крупного или нескольких более мелких кристаллов длится, в среднем 12–13 суток



## CVD

Начиная с 1960-х годов ведущие лаборатории мира совершенствуют альтернативную менее затратную технологию синтеза алмазов — CVD (Chemical Vapor Deposition, осаждение из газовой фазы). В процессе синтеза алмазы осаждаются на подложку, подогреваемую до 600–700°C из углеводородного газа, который ионизируется с помощью СВЧ-излучения или разогревается до высоких температур. При осаждении на кремний или поликристаллический алмаз получается поликристаллическая пластина, имеющая ограниченное применение в электронике и оптике. Скорость роста — от 0,1 до 100 мкм/ч. Толщина пластин обычно ограничена 2–3 мм, поэтому вырезанные из нее алмазы можно использовать в качестве ювелирных, но их размер, как правило, не превышает 1 карата.



Возможности этого метода синтеза в начале 2000-х привлекли большое внимание как небольших стартапов, так и крупных компаний, таких как Element Six, входящей в промышленную группу De Beers.

Потенциал метода HPHT до последнего времени оставался сильно недооцененным. Когда компания NDT покупали оборудование, им все в один голос говорили, что промышленные прессы пригодны разве что для синтеза алмазных порошков. Все внимание и ресурсы были сосредоточены главным образом на совершенствовании метода CVD. В то же время технология HPHT считалась нишевой, поскольку подавляющее большинство специалистов просто не верили, что с ее помощью можно выращивать достаточно крупные и качественные кристаллы. И, тем не менее, специалистам компании NDT удалось предложить собственную технологию синтеза, позволяющую получать алмазы такого качества и размеров, которые до этого момента удавалось достичь только работая с натуральными кристаллами. Что касается технологий огранки, то выращенные в лаборатории, и природные алмазы обрабатываются совершенно одинаково.

NTD конечно, не единственные, кто выращивает алмазы крупнее 5–6 карат. Но абсолютно все компании сегодня подчиняются принципу «два из трех»: крупные, качественные, коммерчески выгодные. Наша компания первой освоила технологию, позволяющую получать крупные кристаллы алмаза высокого качества по приемлемой стоимости. 32 пресса позволяют вырастить около 3000 карат в месяц, и при этом все камни очень высокого качества — алмазы цветовых категорий D, E, F и чистоты от чистейших IF до SI, в основном типа II.

80% нашей продукции составляют ювелирные алмазы массой от 0,5 до 1,5 карата, хотя технологические возможности позволяют вырастить под заказ алмаз любых размеров». В доказательство компания NTD продемонстрировало кристалл размером с 10-рублевую монету: 28 карат. После огранки получится бриллиант карат в 15



С начала 2000-х мировой алмазный монополист, концерн De Beers, высказывал опасения в связи с перспективой выхода на ювелирный рынок синтетических алмазов, которые, по убеждению руководства, могли бы подорвать его бизнес. Но, как показало время, синтетические алмазы не конкуренты натуральным камням, поскольку занимают в сравнении ничтожно малую долю ювелирного рынка. Кроме того, за время совершенствования технологий их производства были разработаны методы исследований,

позволяющие достаточно уверенно и точно идентифицировать синтетические алмазы. В числе характерных признаков синтеза следует назвать включения металла, а в цветных алмазах — легко определяемые секторы роста. Кроме того, искусственные камни, полученные при помощи технологий HPHT, CVD в сравнении с натуральными природными алмазами в УФ-лучах имеют разный характер люминесценции.

# Лекция №10

Активность мышления, подгоняемая инстинктом самосохранения, во все времена заставляла человека изобретать все новые инструменты, будь то топор, колесо или компьютер. Покоряя новые вершины познания, человек видел перед собой все более широкие горизонты, все более смелые мечты манили его, все полнее становилось его знание о мире. Получая новую информацию, мы анализируем, систематизируем и осмысливаем ее, и лишь потом ставим вопросы, ищем доказательства, формулируем законы, выдвигаем гипотезы и теории.

Поэтому огромную роль в познании природы играют инструменты получения информации о ней, первыми среди которых были наши удивительные органы чувств: глаза, уши, нос — сами по себе сложные устройства, достойные восхищения инженера. А ведь знания о природе не самоцель, а тоже своего рода инструменты, с помощью которых человек решает различные задачи: от постройки дома до полета на Луну. Но научных знаний тоже недостаточно. Чтобы воспользоваться ими, надо создать соответствующую технику, для чего опять-таки необходимы инструменты.

Проникнув в невидимый мир атомов и молекул, мы еще острее нуждаемся в развитии инструментов, способных не только обеспечить получение новой информации, но и привести к потрясающему прогрессу во многих областях.

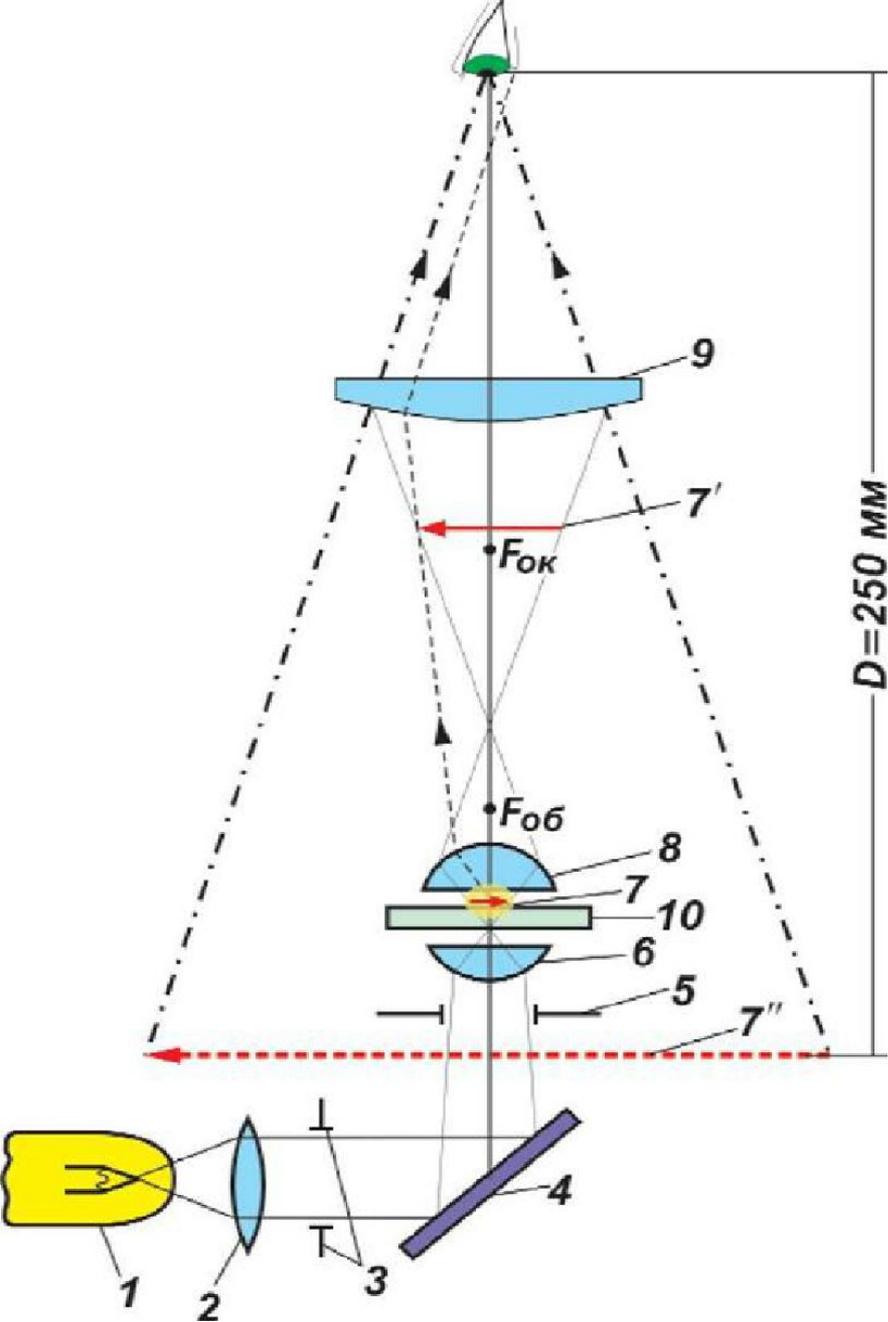
## Оптический микроскоп

Человеческий глаз представляет собой естественную оптическую систему с определённым *разрешением* — возможностью различения деталей наблюдаемого объекта. Для нормального зрения максимальное разрешение (на расстоянии наилучшего видения 25 см) составляет порядка 0,1—0,2 мм. Размеры же микроорганизмов, клеток растений и животных, деталей микроструктуры кристаллов и т.п. значительно меньше этой величины. Обнаружение и изучение подобных объектов было бы невозможным без оптических микроскопов.

**Микроскоп** (от греч. "micros"—малый, и "scopeo"—смотреть) - оптический прибор для получения увеличенных изображений объектов, не видимых невооруженным глазом, оказал поистине революционное действие на развитие многих наук, и в особенности, биологии.

Увеличение изображения происходит за счет преломления света, проходящего сквозь стеклянную линзу, способную в зависимости от своей формы фокусировать или рассеивать световой пучок. Самым простым прибором, демонстрирующим это явление, является обыкновенная лупа — плосковыпуклая линза.

С XVIII столетия развитие микроскопии шло главным образом по пути улучшения конструкции механических частей. Совершенствование шлифовки и подгонки линз привело к тому, что микроскопы начала XIX в. давали увеличение до 1000 раз.



Образец обычно берется в виде очень тонкого среза и рассматривается в падающем свете, поэтому под предметным столиком находится специальная система линз, называемая *конденсором*, который концентрирует свет на образце. Еще ниже расположено зеркало, которое отбрасывает свет лампы на образец, за счет чего вся оптическая система микроскопа и создает видимое изображение

1—осветительная лампа; 2—линза, используемая для равномерного освещения объекта; 3—полевая диафрагма для ограничения светового пучка; 4—зеркало; 5—апертурная диафрагма для ограничения светового пучка; 6—конденсор; 7—рассматриваемый объект (препарат); 7'—увеличенное действительное изображение объекта; 7''—увеличенное мнимое изображение объекта; 8—объектив; 9—окуляр; 10—предметный столик)

## Разрешающая способность микроскопов

Хотя со времен Левенгука (один из талантливейших микроскопистов - любителей — впервые увидел простейших) увеличение оптических микроскопов выросло с 300 до 1500 единиц, на пути дальнейшего роста разрешающей способности стоит непреодолимый теоретический барьер — так называемый "**предел Рэля**".

Английский физик Джон Рэлей в 70-х годах XIX века сформулировал принцип, в соответствии с которым **предельное разрешение микроскопа не может быть больше половины длины волны освещающего объект света**. Например, если освещать объект красным лазером с длиной волны  $\lambda=650$  нм, то предел разрешения окажется в 325 нм.

Это досадное препятствие объясняется явлением дифракции света: изображение точки даже в идеальном, не вносящем никаких искажений объективе, не воспринимается глазом как точка, так как вследствие дифракции является, фактически, круглым светлым пятнышком конечного диаметра, окруженным несколькими попеременно тёмными и светлыми кольцами.

Если же две светящиеся точки расположены на очень близком расстоянии друг от друга, то их дифракционные картины накладываются одна на другую, давая в результате весьма размытое изображение со сложным распределением освещенности.

В погоне за все более высоким оптическим разрешением микроскописты шли на самые разные технические ухищрения.

В частности, была доведена до предела длина облучающего света, что привело к созданию ультрафиолетовой микроскопии (280-300 нм), позволяющей визуализировать объекты размером 150-170 нм.

Но, несмотря на то, что ультрафиолетовые микроскопы почти вдвое превосходят обычные по разрешающей способности, они обладают одним серьезным недостатком: **ультрафиолет повреждает биообъекты**, поэтому такие микроскопы совершенно не подходят для биотехнологических исследований.

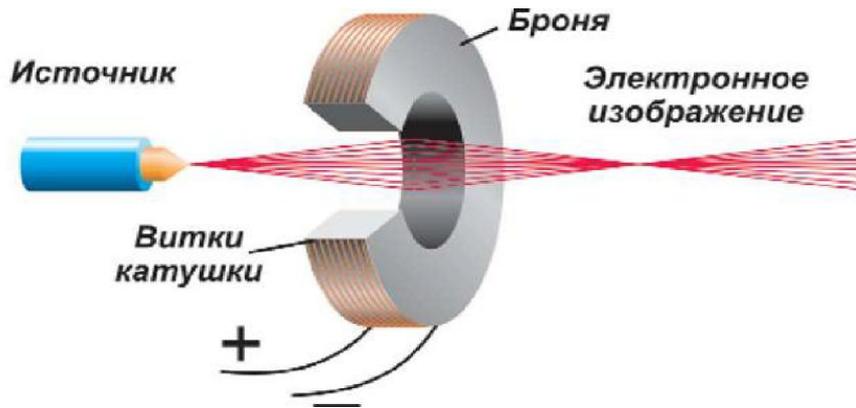
## Электронный микроскоп

Для изучения нанообъектов разрешения оптических микроскопов (даже использующих ультрафиолет) явно недостаточно. В связи с этим в 1930-х гг. возникла идея использовать вместо света **электроны**, длина волны которых, как мы знаем из квантовой физики, в сотни раз меньше, чем у фотонов.

Как известно, в основе нашего зрения лежит формирование изображения объекта на сетчатке глаза световыми волнами, отраженными от этого объекта. Если, прежде чем попасть в глаз, свет проходит сквозь оптическую систему микроскопа, мы видим увеличенное изображение. При этом ходом световых лучей умело управляют линзы, составляющие объектив и окуляр прибора.

**Известно, что на траекторию и скорость электронов существенно влияют внешние электромагнитные поля, с помощью которых можно эффективно управлять движением электронов.**

Электронное изображение формируется электрическими и магнитными полями примерно так же, как световое — оптическими линзами. Поэтому в электронном микроскопе устройства фокусировки и рассеивания электронного пучка называют "электронными линзами".



Электронная линза. Витки проводов катушки, по кото-рым проходит ток, фокусируют пучок электронов так же, как стеклянная линза фокусирует световой пучок электронов

Магнитное поле катушки действует как собирающая или рассеивающая линза. Чтобы сконцентрировать магнитное поле, катушку закрывают магнитной «броней» из специального никель-кобальтового сплава, оставляя лишь узкий зазор во внутренней части. Создаваемое таким образом магнитное поле может быть в 10—100 тыс. раз сильнее, чем магнитное поле Земли. К сожалению, наш глаз не может непосредственно воспринимать электронные пучки.

Поэтому они используются для "рисования" изображения на люминесцентных экранах (которые светятся при попадании электронов). Кстати, тот же принцип лежит в основе работы мониторов и осциллографов.

Существует большое количество различных типов электронных микроскопов, среди которых наиболее популярен **растровый электронный микроскоп (РЭМ)**.

Мы получим его упрощенную схему, если поместим изучаемый объект внутрь электронно-лучевой трубки обыкновенного телевизора между экраном и источником электронов.

В таком микроскопе тонкий луч электронов (диаметр пучка около 10 нм) обегает (как бы сканируя) образец по горизонтальным строчкам, точку за точкой, и синхронно передает сигнал на кинескоп.

Весь процесс аналогичен работе телевизора в процессе развертки.

Источником электронов служит металл (обычно вольфрам), из которого при нагревании в результате термоэлектронной эмиссии испускаются электроны.

*Термоэлектронная эмиссия* — явление выбивания электронов из металла при высокой температуре. Число вышедших электронов мало при  $T=300\text{K}$  и экспоненциально растет с повышением температуры.

При прохождении электронов через образец одни из них рассеиваются из-за столкновений с ядрами атомов образца, другие — из-за столкновений с электронами атомов, а третьи проходят сквозь него.

В некоторых случаях испускаются вторичные электроны, индуцируется рентгеновское излучение и т.п. Все эти процессы регистрируются специальными детекторами и в преобразованном виде выводятся на экран, создавая увеличенную картинку изучаемого объекта.

Увеличение в данном случае понимается как отношение размера изображения на экране к размеру области, обеганной пучком на образце. В связи с тем, что длина волны электрона на порядки меньше, чем фотона, в современных РЭМ это увеличение может достигать 10 миллионов, соответствуя разрешению в единицы нанометров, что позволяет визуализировать отдельные атомы.

Главный недостаток электронной микроскопии — необходимость работы в полном вакууме, ведь наличие какого-либо газа внутри камеры микроскопа может привести к ионизации его атомов и существенно исказить результаты. Кроме того, электроны оказывают разрушительное воздействие на биологические объекты, что делает их неприменимыми для исследования во многих областях биотехнологии.

История создания электронного микроскопа — замечательный пример достижения, основанного на междисциплинарном подходе, когда самостоятельно развивающиеся области науки и техники, объединившись, создали новый мощный инструмент научных исследований.

Длина волны электрона, ускоренного электрическим полем, составляет несколько нанометров. Это неплохо, если мы хотим увидеть молекулу или даже атомную решетку. Но как заглянуть внутрь атома? На что похожа химическая связь? Как выглядит процесс отдельной химической реакции? Для этого сегодня в разных странах ученые разрабатывают **нейтронные микроскопы**.

*Нейтроны* обычно входят в состав атомных ядер наряду с *протонами* и имеют почти в 2000 раз большую массу, чем электрон. Те, кто не забыл формулу де Бройля из квантовой главы, сразу сообразят, что и длина волны у нейтрона во столько же раз меньше, то есть составляет пикометры - тысячные доли

Нейтронный микроскоп имеет много плюсов — в частности, нейтроны хорошо отображают атомы водорода и легко проникают в толстые слои образцов. Однако и построить его очень трудно: нейтроны не имеют электрического заряда, поэтому преспокойно игнорируют магнитные и электрические поля и так и норовят ускользнуть от датчиков. К тому же не так-то просто выгнать большие неповоротливые нейтроны из атомов. Поэтому сегодня первые прототипы нейтронного микроскопа еще весьма далеки от совершенства.

## Нановесы

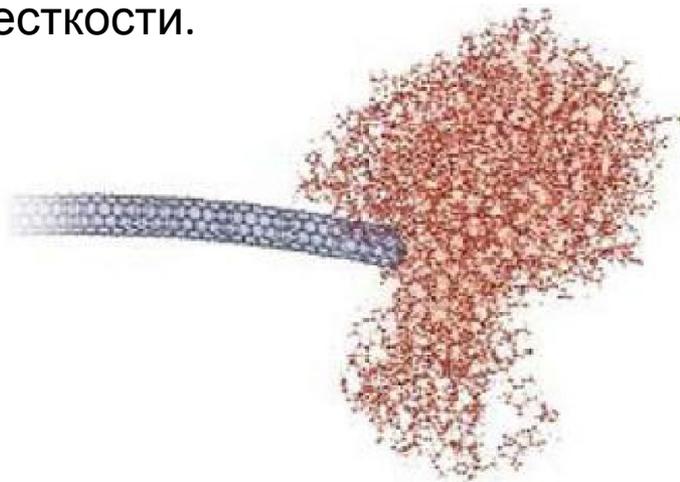
Весами, на которых можно взвешивать тела с массой в несколько милли- и микрограмм, давно уже никого не удивишь. Но нельзя непосредственно взвесить как очень большой, так и очень маленький объекты, поскольку для них не существует эталонных мер.

А можно ли взвесить объект, масса которого в десятки миллионов раз меньше микрограмма?

Для работы с подобными микроскопическими телами недавно сотрудниками Технологического института штата Джорджия (США) были созданы самые чувствительные и самые маленькие в мире весы.

Они состоят из тонкого кантилевера - нанотрубки длиной около 4 микрон (он то и представляет собой чашу весов). На рисунке изображена процедура взвешивания вируса, масса которого равна 22 фемтограммам ( $1 \text{ фг} = 10^{-15} \text{ г}$ ).

В основе работы нановесов лежит эффект, хорошо известный из школьной физики: собственная частота колебаний пружины зависит от массы груза и ее жесткости.



Другими словами, зная коэффициент упругости пружины и измерив частоту ее колебаний, можно с легкостью определить массу частицы, находящейся на ее конце. Точно так же можно измерять массу, подсоединенную к свободному концу нанотрубки. В созданных весах кантилевер приводится в колебательное движение с помощью импульса лазера или переменного электрического поля. При этом он освещается тонким лазерным лучом, способным улавливать мельчайшие отклонения его собственной частоты колебания. Как только частица попадает на кантилевер, частота его колебаний уменьшается. Сдвиг собственной частоты из-за искомой добавочной массы измеряется с помощью "зайчика", отражающегося от кантилевера.

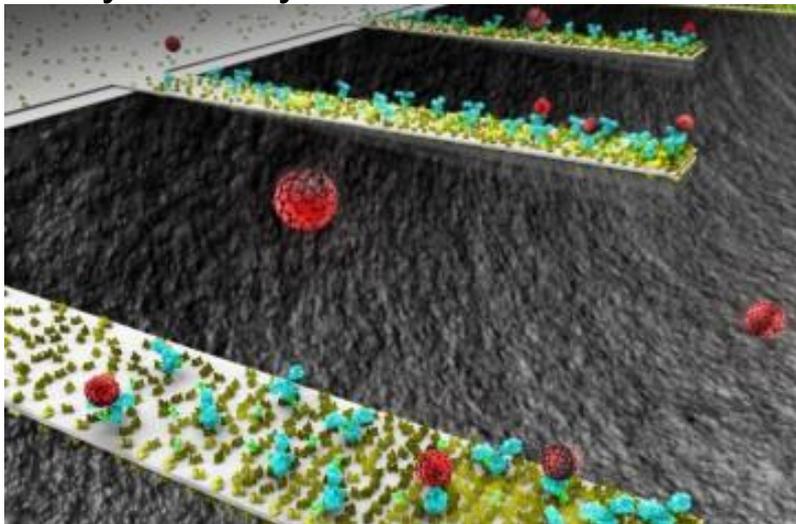
Если известна упругость нанотрубки, то можно по смещению резонансной частоты определить массу частицы. И присоединенная масса (даже очень незначительная) может быть определена путем простого вычисления.

На нановесах можно "взвесить" объект массой около  $10^{-15}$  г! При присоединении такой массы резонансная частота падает более чем на 40%.

Более точных методов измерения массы предельно малых объектов, чем нановесы, пока еще нет. Исследователи взвесили таким образом даже вирусы. Нанотрубочные весы нашли широкое применение для измерения бактерий, клеток, биомолекул и других биологических объектов.

## Пластинчатые нановесы.

В 2009 году французские и американские ученые разработали микроскопические весы для измерения веса наночастиц. Конструкция микровесов состоит из ультратонкой металлической пластины, установленной на нескольких электродах. Принцип действия пластинчатых нановесов основан на том факте, что при приближении взвешиваемой молекулы пластина начинает вибрировать. Интенсивность вибрации воспринимается и измеряется электродами, которые соединены с компьютером. Для достижения необходимой точности взвешивания пришлось произвести множество исследований и разработок, однако конечный вариант весов удовлетворяет все требования для проведения измерений. Особенностью оборудования стала быстрота и точность измерений. Практические испытания проводились на измерении массы иммуноглобулинов.

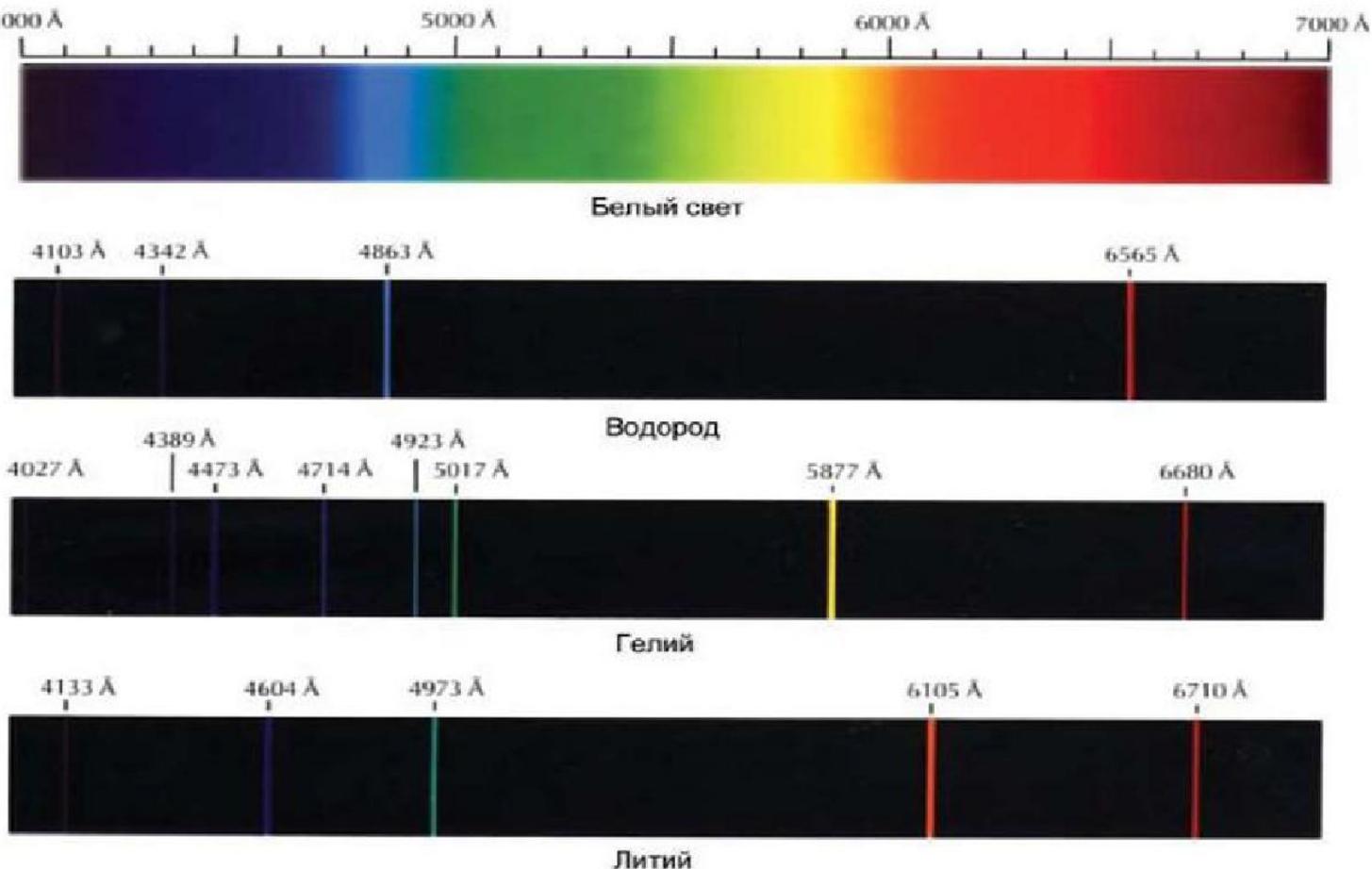


Несмотря на сложность производства микроскопических весов, ученые заявили, что их серийное производство можно осуществить на уже имеющемся оборудовании – на агрегатах для сборки кремниевых микросхем. Этот факт значительно снизит себестоимость весов и сделает их более доступными.

# Спектроскопия

Для изучения наноструктур важно знать не только их массу или расположение атомов, но и то, из чего они состоят. Определять химический состав образцов — т. е. содержание в них атомов тех или иных элементов — позволяют методы спектроскопии, использующие различные приборы для исследования спектров излучения, поглощения, отражения, рассеяния и др.

**Спектр** — это распределение интенсивности электромагнитного излучения по длинам  $\lambda$



Изменение энергетических уровней электронов в атомах сопровождается испусканием или поглощением фотонов различной частоты. Зная, какие частоты (спектральные линии) соответствуют атомам различных химических элементов, можно, взглянув на спектр вещества, определить его состав.

Один из самых современных спектрометров, разработанный российским ученым Н. Суриным, позволяет одновременно исследовать спектры испускаемым объектом излучения, люминесценции, рассеяния света, излучения, отраженного поверхностью объекта и излучения, прошедшего через образец. Это дает огромное количество информации не только о составе образца, но и о происходящих в нем квантовых процессах.

С помощью спектрометра можно узнать не только состав, но и, например, количество наночастиц. Известно, что наночастицы в растворе имеют примерно одинаковый размер, но с течением времени слипаются в более крупные комочки и оседают. Соответственно, их количество в растворе постепенно уменьшается. Теперь возьмем каплю этого раствора и поместим в спектрометр. По интенсивности спектральных линий, соответствующих материалу наночастиц, можно рассчитать концентрацию соответствующих атомов в растворе. Разделив ее на количество атомов в наночастице, получим количество наночастиц на кубический сантиметр раствора.

# Лекция №11

# Нанoeлектроника и микроэлектромеханические системы

## Появление и развитие полупроводниковой электроники

Во второй половине XX века, когда чуть ли не каждый год сопровождался крупным прорывом то в одной, то в другой области. Одной из причин тому явилось широкомасштабное применение полупроводников - именно полупроводники превратили за несколько десятилетий разгромленную во второй мировой войне нищую, голодную Японию в одну из ведущих держав мира.

**Полупроводники** — это нечто среднее между проводниками и диэлектриками. К ним относятся многие химические элементы (германий, кремний, селен, теллур, мышьяк и др.), огромное количество сплавов и химических соединений. Почти все неорганические вещества окружающего нас мира — полупроводники. Самым распространенным в природе полупроводником является кремний, составляющий около 30 % земной коры.

Главная особенность полупроводников состоит в том, что их физические свойства сильно зависят от внешних воздействий - **изменения температуры или малейшего количества примесей.**

Целенаправленно изменяя температуру полупроводника или легируя его (добавляя примеси), можно управлять его физическими свойствами, в частности, **электропроводностью.**

То, что вещества по-разному проводят электричество, людям было известно еще 180 лет назад. В 1821 году английский химик Хэмфри Дэви установил, что электропроводность металлов уменьшается с ростом температуры

Проводя дальнейшие эксперименты, его ученик Майкл Фарадей в 1833 году обнаружил, **что у сернистого серебра электропроводность с ростом температуры не падает, а возрастает.** Затем он открыл еще несколько веществ с необычной зависимостью проводимости от температуры. В то время, однако, это не заинтересовало научный мир, **пока в 1873 году не обнаружили, что сопротивление селена (Se) меняется при освещении.**



