

Введение

Роль нанотехнологий в развитии общества сейчас столь велика, что именно они определяют пути дальнейшего развития не только химии, физики, биологии, материаловедения, но и всей науки и техники на ближайшие десятилетия. Достижения нанотехнологий уже привели к практическим результатам принципиальной важности. Использование полупроводниковых гетероструктур позволило создать эффективные лазеры и светоизлучающие диоды, работающие при комнатной температуре. Гетероструктуры значительно улучшают характеристики транзисторов и интегральных схем на их основе по сравнению с традиционными кремниевыми схемами. Полупроводниковые светоизлучающие элементы и гетеротранзисторы составляют материальную основу современных информационных технологий. Лазеры, светодиоды, полупроводниковые гетеротранзисторы работают в огромном количестве устройств и систем — от проигрывателей компакт-дисков до Интернет-сетей. Без них уже не возможно представить современную жизнь. Один из недавних результатов внедрения нанотехнологий — создание устройств долговременного хранения информации (“жестких дисков” или “винчестеров”) на основе явления гигантского магнитосопротивления. Это достижение позволило на три и более порядков увеличить емкость компьютерной долговременной памяти при уменьшении габаритов и цены.

Одна большая интегральная схема процессора Intel Pentium может включать до десяти миллионов транзисторов. Дальнейший прогресс в этой области приведет к созданию технологий, обеспечивающих размещение в 1 см^3 микропроцессора до 10^{17} транзисторов [1-4], быстродействие (свыше одного триллиона операций в секунду) и оперативную память более 100 гигабайт [5]. Однако этот прогресс не бесконечен и имеет фундаментальные физические ограничения. Закон Мура об удвоении каждый год числа транзисторов, размещаемых на кремниевой интегральной схеме, не выполняется с 1970 года. Специалисты считают, что при минимальном размере компонент микропроцессора порядка 0,1 мкм их плотное размещение неизбежно вызовет как перегревание, так и неконтролируемое туннелирование электронов, что приведет к нарушению выполнения функций микропроцессоров.

Химики достигли значительных успехов на пути создания молекулярных устройств, обладающих нужными свойствами. Важнейшим направлением работ является молекулярная электроника [1-4]. Уже разработаны прототипы молекулярных систем хранения информации, плотность записи данных в которых на два порядка превышает емкость памяти на основе эффекта гигантского магнитосопротивления. Более полувека назад Р.Фейнман отметил, что определенные молекулы могут выполнять функции переключателя и заменить собой транзисторы [6]. Размеры молекулярных транзисторов на два порядка меньше самых миниатюрных крем-

ниевых транзисторов. Если такой транзистор имеет размеры порядка одного нанометра, то на единице площади интегральной схемы разместится в миллион раз больше транзисторов (табл. 1 [3]).

Сравнительные характеристики современных и молекулярных компьютеров

Таблица 1.

Характеристики	Компьютеры	
	современные	молекулярные
Размер транзистора	до 0,1 мкм	1-10 нм
Количество транзисторов на 1 см ²	до 10 ⁷	~10 ¹³
Время отклика, с	< 10 ⁻⁹	до 10 ⁻¹⁵
Эффективность (условные единицы)	1	10 ¹¹

На основе наноструктурированных материалов получены разнообразные износостойкие покрытия, существенно продлевающие срок службы изделий. Созданы сверхпрочные износостойкие ткани, наноэлектромеханические сенсоры, способные регистрировать единичные молекулы отравляющих веществ, молекулярные фильтры, осуществляющие эффективную очистку и опреснение воды, эффективные катализаторы для нефтепереработочной промышленности, негорючие нанокompозиты на полимерной основе, нанодетекторы раковых клеток, биосовместимые ткани для трансплантации, лекарственные препараты, средства доставки лекарств к очагам заболеваний и т.д.

Исключительную роль играют наноструктуры в исследовании систем с пониженной размерностью. Так при исследовании квантового эффекта Холла в полупроводниковых гетероструктурах были открыты новые необычные квазичастицы (частицы, существующие только в веществе) с дробным зарядом.

Невозможно представить себе все последствия приложений нанотехнологий — управление веществом на наноуровне исключительно важно практически для всех областей жизни. По мнению многих экспертов нанотехнологии будут служить главным движущим фактором научно-технического развития цивилизации в XXI веке и составят сердцевину формирующегося сейчас шестого технологического уклада (наряду с информационными технологиями и биотехнологиями). Страна, которая будет лидировать в области разработки и применения нанотехнологий, будет иметь огромное преимущество во всех сферах деятельности в течение многих десятилетий, в том числе и в экономической и военной сферах. В 2003 году президент США Дж. Буш подписал национальную программу по нанотехнологии. На период с 2005 по 2008 годы объем государственного финансирования согласно этой программе составит 3,7 млрд. долларов. Значительный объем инвестиций получают исследователи и от бизнеса (при-

мерно равный государственному финансированию). В 2007 году президент России В.В. Путин выступил с инициативой по подъему наноиндустрии, а правительство приняло Федеральную Целевую Программу “Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2010 годы”. Общий объем финансирования на три года составит 27 млрд. 733 млн. рублей.

1.1. Определения некоторых основных понятий

Любая технология (от греч. "techne" – "искусство", "мастерство", "умение" + "logos" – "наука") – это совокупность методов получения, обработки, изменения состояния (свойств, формы) первоначального сырья в процессе производства конечной продукции. Задача технологии – использование законов природы на благо человека. Существуют "технологии машиностроения", "технологии химической очистки воды", "информационные технологии" и т.д. Очевидно, что технологии в основе своей различаются природой исходного материала. Именно значительная разница между такими видами исходного материала, как металлические конструкции и информация, определяет и существенные различия способов их обработки и преобразования. Что же такое нанотехнологии?

Приставка “нано” происходит от греческого “nanos”, что переводится как “карлик” и означает одну миллиардную часть чего-либо. В латинском языке эта приставка имеет значение “маленький”, “крошечный” (отсюда, кстати, медицинский термин, обозначающий человеческий недуг – нанизм или карликовость). Поэтому даже из формальных соображений нанообъектами являются объекты, размеры которых по крайней мере вдоль одной пространственной координаты измеряются нанометрами ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м} = 10\text{ \AA} = 10^{-3}\text{ микрон}$). В этот диапазон размеров попадают ассоциаты атомов, кластеры, органические и биоорганические молекулы. Для ориентирования в характерных размерах отметим, что радиус иона кислорода – 0,132 нм, диаметр человеческого волоса – порядка 80000 нм (рис. 1,2). Этот интервал размеров представляет собой промежуточную область между размерами атомов, молекул и микроструктурами, получаемыми современными методами микроэлектроники. Особенность таких сверхмалых тел, состоит в том, что их размер соизмерим с радиусом действия сил межатомного взаимодействия, то есть с расстоянием, на которое должны быть удалены атомы тела, чтобы их взаимодействие не сказывалось на его свойствах в заметной степени. Вследствие данной особенности нанотела взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой иначе, чем макротела.

В Концепции развития нанотехнологий на период до 2010 года, одобренной в основном Правительством Российской Федерации (18 ноября 2004 г.), используются следующие термины:

– **нанотехнология** – совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые

качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;

– **наноматериалы** – материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении менее 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Поясним приведенные термины.

Нанотехнология. Впервые термин “нанотехнология”, по-видимому, предложил японский инженер Норио Танигучи (Norio Taniguchi) и связывал этот термин с контролем материалов и инженерией на микрометровом уровне, а именно: высокоточная обработка поверхности с использованием сверхтонкого плавления, нанесения пленок, высокоэнергетических электронных, фотонных и ионных пучков [7]. Однако современное содержание этого термина более точно впервые приведено в работах Эрика Дрекслера (Eric Drexler) и соответствует атом-атомным манипуляциям с помощью высокотехнологичной методологии [8].

Существует довольно много определений нанотехнологий. Наиболее простое и широкое определение такое: **нанотехнология** – это совокупность методов производства продуктов с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами. С помощью нанотехнологий получают частицы вещества и создают устройства, размер которых составляет 1-100 нм. По рекомендации Международного Союза Чистой и Прикладной химии (IUPAC) за “нанокритерий” принимают величину 100 нм.

Система получает приставку “нано” не столько потому, что ее размер становится меньше 100 нм, а вследствие того, что ее **свойства начинают зависеть от размера**. Не менее важно для понимания специфических особенностей наночастиц и то обстоятельство, что по своим свойствам **они отличаются как от объемной фазы вещества, так и от молекул или атомов**, их составляющих.

Приведенное определение можно обобщить, а именно: **нанотехнологии — это методы создания наноматериалов, наноустройств и способы оперирования с нанообъектами.**

В силу действия различных причин (как чисто геометрических, так и физических) вместе с уменьшением размеров падает и характерное время протекания разнообразных процессов в системе, т. е. возрастает ее потенциальное быстроедействие, что очень важно для электроники и вычислительной техники. Реально уже сейчас достигнутое быстроедействие (время, затрачиваемое на одну элементарную операцию) в серийно производимых компьютерах составляет около 1нс (10^{-9} с). Существующие сейчас массовые технологии производства достигли своих теоретических пределов и нуждаются в кардинальном обновлении. Быстроедействие может быть уменьшено еще на несколько порядков при использовании наноструктур.

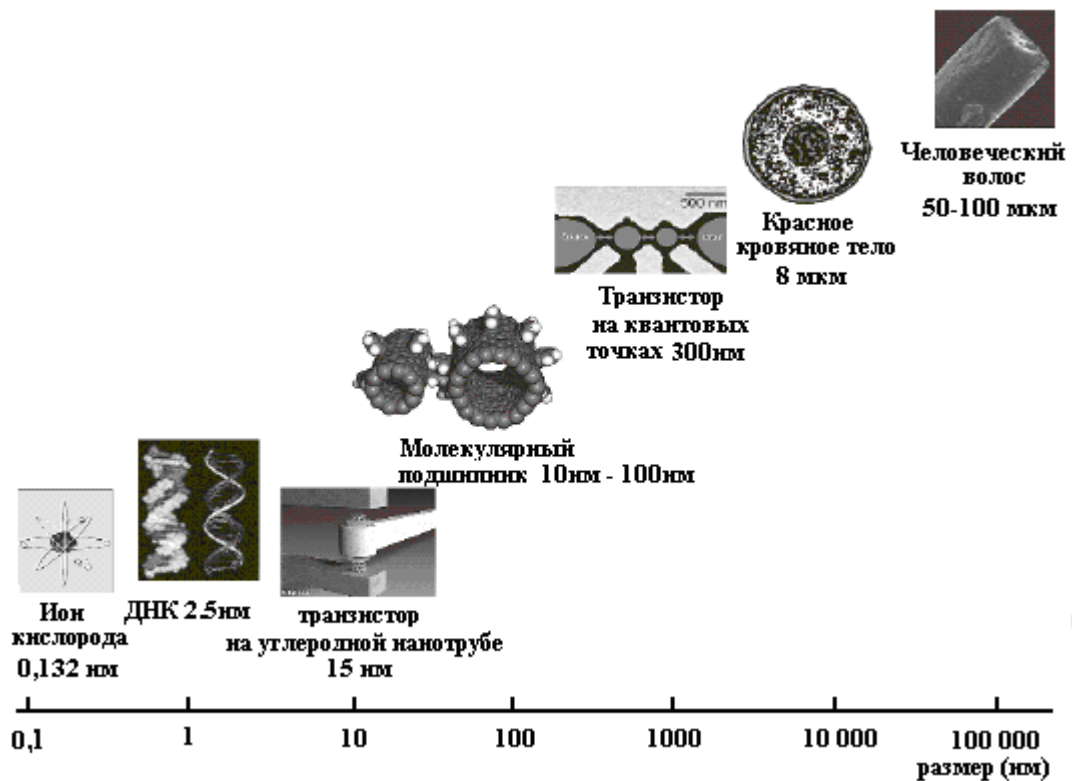


Рис. 1. Характерные размеры различных объектов

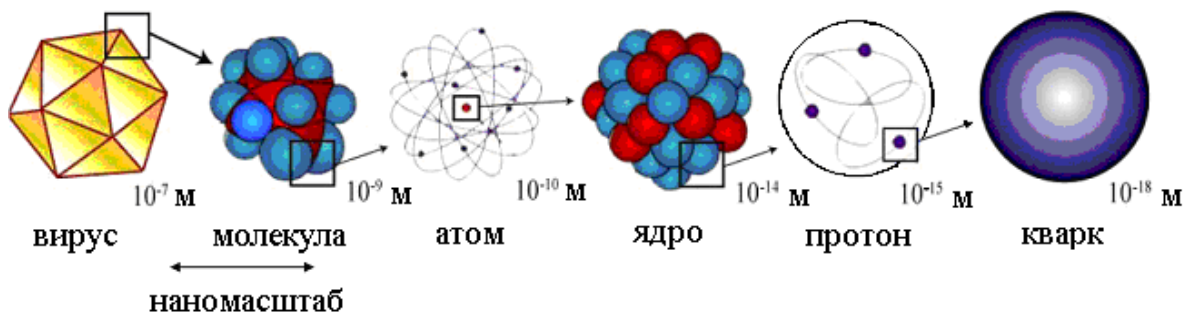


Рис. 2. Характерные размеры различных структур [9]

В нанотехнологиях применяют методы, позволяющие создавать объекты в тысячи и даже миллион раз меньшие, чем видит глаз человека. Нанотехнологию можно определить и как совокупность методов синтеза, сборки, структуро- и формообразования, нанесения, удаления и модифицирования материалов, включая систему знаний, навыков, умений, аппаратное, материаловедческое, метрологическое, информационное обеспечение процессов и технологических операций, направленных на создание материалов и систем с новыми свойствами, обусловленными проявлением размерных эффектов при наномасштабах. Нанотехнология базируется на новых, ранее неизвестных свойствах и функциональных возможностях материальных систем, определяемых особенностями процессов переноса и перераспределения зарядов, энергии, массы и информации при нанострук-

турировании, то есть при переходе к объектам, представляющим собой интеграцию искусственно или естественно упорядоченных наносистем.

Наноматериалы (наноструктурированные материалы). Это – вещества и композиции веществ, представляющие собой искусственно или естественно упорядоченную или неупорядоченную систему (структуру) базовых элементов с нанометрическими характеристическими размерами и особым проявлением физического и/или химического взаимодействия при кооперации наноразмерных элементов, обеспечивающих возникновение у материала совокупности ранее неизвестных механических, химических, электрофизических, оптических, теплофизических и других свойств.

Физика и химия твердого тела, статистическая физика описывают вещество, используя так называемый **термодинамический предел** – объем системы V и число частиц N стремятся к бесконечности, а плотность $n = N/V$ остается постоянной. Такой подход позволяет найти “объемные” характеристики системы. Система является макроскопической, если ее размер много больше некоторой **характерной корреляционной длины**, которая, как правило, имеет порядок $n^{1/3}$ (хотя в некоторых случаях, например, в окрестности точки фазового перехода второго рода эта величина может стать большой).

В любом явлении переноса (электрический ток, теплопроводность, пластическая деформация и др.) носителям можно приписать некоторую эффективную длину свободного пробега R_c . При $R \gg R_c$ рассеивание носителей происходит в объеме и слабо зависит от геометрии объекта. При $R < R_c$ ситуация координально меняется и перенос начинает сильно зависеть от размеров вещества. Рассмотрим, например, длину свободного пробега электронов в явлении электропроводности.

Неупорядоченное тепловое движение электронов совершается со значительно большими средними скоростями v_t , чем скорость направленного движения v_d – скорость дрейфа электронов под действием электрического поля E . В обычных образцах v_d определяется полем и средним временем свободного пробега τ :

$$v_d = a\tau; qE = ma; j = nqv_d = nq\tau\mu E/m = \sigma E,$$

где m – масса электрона, a – ускорение электрона между соударениями, j – плотность электрического тока, μ – подвижность электронов, q – заряд электрона. Таким образом, в формуле закона Ома подвижность μ и электропроводность σ не зависят от размеров образца и поля E . А если размеры образца d малы по сравнению с длиной свободного пробега L , то $d < L = v\tau$.

В этом случае маловероятны соударения электронов и они будут ускоряться полем и за время пролета наберут скорость $v_d = (2qEd/m)^{1/2}$. Тогда $j = nq(2qEd/m)^{1/2}$. Получается, что плотность тока, а также подвижность носителей и электропроводность зависят от линейных размеров вещества и

поля. Таким образом, при уменьшении размеров тел до значений, сопоставимых с длиной свободного пробега носителей заряда и меньших ее, свойства материала становятся зависимыми от размеров.

Рассматривая процессы переноса (протекание электрического тока, теплопроводность, пластическую деформацию и т.п.), считается, что носители имеют определенную длину свободного пробега R_c . При $R \gg R_c$ рассеивание (или захват и гибель) носителей происходит в объеме и слабо зависит от геометрии объекта. При $R < R_c$ ситуация существенно меняется и все характеристики переноса начинают сильно зависеть от размеров образцов.

Длина свободного пробега носителей, конечно, не является единственной физической величиной с размерностью длины, определяющая существование размерных эффектов. К таким величинам относится длина экранирования, диффузионная длина и др. Все это – классические величины, и им соответствуют классические размерные эффекты. Но если эти длины R находятся в нанодиапазоне ($R_c < 100$ нм), то тогда им отвечают размерные нанозффекты.

подавляющее большинство новых физических явлений на наномасштабах проистекает из волновой природы частиц (электронов и т.д.), поведение которых подчиняется **законам квантовой механики**. Когда по одной или нескольким координатам размеры становятся порядка и меньше длины волны де Бройля носителей заряда, полупроводниковая структура становится резонатором, а спектр носителей заряда – дискретным. То же самое наблюдается с рентгеновскими зеркалами. Толщины слоев, способных отражать в фазе рентгеновское излучение, лежат в нанометровом диапазоне.

Поэтому **наноматериал** можно определить и по физической характеристике, т.е. как **материал, размер структурных составляющих которого соизмерим с характерным корреляционным масштабом некоторого физического (химического) процесса и/или при котором происходит смена механизма данного процесса** (табл. 2, [9-13]). Важным является то, что в интервале нанорасстояний происходят электрон-электронные, электрон-фононные, фонон-фононные, магнон-магнонные и другие взаимодействия, ответственные за свойства наноматериалов. В нанодиапазоне находятся и многие характерные длины, связанные с химическими, биохимическими и биологическими процессами.

Чем меньше частица и ниже температура, тем сильнее проявляются ее квантовые свойства. Однако сильные изменения свойств наночастиц по сравнению с макрочастицами того же вещества наступают, как правило, задолго до проявления квантовых пределов (при размерах $R_c < 10 - 100$ нм). Для разных свойств (механических, электрических, магнитных, химических и др.) этот критический размер может быть разным даже для одного и того же вещества, как и характер их изменений при $R < R_c$.

Характерные длины для различных явлений и свойств

Таблица 2.

Область	Явления, свойства	Шкала длин, нм
Электронные взаимодействия	Туннелирование	1-10
	Электронные волны	10-100
	Длина свободного пробега электрона	
	– в металлах при ~ 1 К	$\sim 10^8$
	– в металлах при 298 К	$\sim 10 - 30$
	Размер экситона в полупроводниках	~ 10
Глубина проникновения электромагнитного поля в металлы (толщина скин-слоя)	Глубина проникновения электромагнитного поля в металлы (толщина скин-слоя)	~ 6000
	Глубина проникновения магнитного поля (когерентная длина куперовских пар)	10 – 100
Магнетизм	Магнитные однодоменные наночастицы (ОДН)	От 3–10 до 1500 [10]
	«Поверхностный слой» ОДН	0,7 – 2 [10]
	Доменные стенки: в ферромагнетиках	10 – 100 [12]
	в сегнетоэлектриках	1 – 100 [12]
Оптика	Длины волн оптического диапазона	$10^2 - 10^3$
Сверхпроводимость	Когерентная длина куперовских пар	0,1-100
	Глубина мейснеровского проникания	1-100
Механика	Длина волн упругих колебаний	$10^4 - 10^{14}$
	Взаимодействие дислокаций	1-1000
	Толщина границ зерен	0,1-1
	Нуклеация/рост дефектов	0,1-10
	Поверхностные складки	1-10
Катализ	Длины химических связей	0,1 - 1
	Межфазные границы	1-10
	Активные центры на поверхности	0,2-10
	Фотосинтетические реакционные центры	5-10
Электрохимия	Размеры нанoeлектродов	~ 100 [11]
	Двойной электрический слой	1-1000 [11]
	Диффузионные слои	$10^3 - 10^5$ [11]
	Хемосорбционные слои	0,1-1 [11]
	Акт переноса заряда	0,1-1 [11]
	Мембраны	$10^2 - 10^7$ [11]
Супрамолекулярная химия	Диаметр ДНК	~ 2 [13]
	Длина ДНК в растянутом состоянии на 1000 пар нуклеотидов	~ 340 [13]
	Белки, ферритин:	
	– неорганическое ядро FeOОН	~ 7 [12]
	– толщина белковой оболочки	~ 6 [12]
Иммунология	Молекулярное распознавание	1-10

Наноматериалы являются разновидностью вещества, строительные блоки которого – **наноструктуры** – имеют **размер от 1 до 100 нанометров**. Строительными блоками могут быть самоорганизующиеся молекулярные кластеры, нанотрубки, биологические молекулы (такие как ДНК),

упорядоченные квантовые точки (нанокристаллы), нанопроволки и др. Обычно они состоят из $10 - 10^5$ атомов.

Наноструктура – материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометрическими характеристическими размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение у объекта новых свойств, проявляющихся в виде квантово-размерных, синергетически-кооперативных, “гигантских” эффектов и других явлений и процессов, связанных с проявлением наномасштабных факторов. Под **наноструктурами мы подразумеваем ансамбли наночастиц, структурные образования из атомов и молекул, кластеров и т.п.** Наноструктура представляет собой упорядоченную совокупность наночастиц определенного размера, обладающих функциональными связями. Подобные системы имеют ограниченный объем; в процессе взаимодействия с другими химическими веществами их иногда рассматривают как своего рода **нанореакторы**. В табл. 3 приведены типичные наноструктуры и наноматериалы.

Наноструктуры и материалы

Таблица 3.

Наноструктура	Характерный размер	Материал
Кластеры, квантовые точки, нанокристаллы	Радиус, 1-10 нм	Изоляторы, полупроводники, металлы, магнитные материалы
Другие наночастицы	Радиус, 1-100 нм	Керамические оксиды, высокотемпературные сверхпроводники
Нанобиоматериалы, фотосинтетические реакционные центры	Радиус, 5-10 нм	Протеиновые мембраны, ирризирующие опалы
Наносулы	Диаметр, 1-100 нм	Металлы, полупроводники, оксиды, нитриды, алмазные усы
Нанотрубы	Диаметр, 1-100 нм	Углерод, слоевые оксиды и халькогениды, нитриды бора и галия
Нанобиостержни	Диаметр, 5 нм	ДНК, РНК
Двумерные наночастицы	Области, несколько нм^2 - мкм^2	Металлы, полупроводники, магнитные материалы
Поверхности и тонкие пленки	Толщина, 1-100 нм	Изоляторы, полупроводники, металлы, ДНК, мембраны
Трехмерные сверхрешетки наночастиц	Несколько нм в трех измерениях	Металлы, полупроводники, магнитные материалы

Конечно, в каждом конкретном веществе взаимодействия, формирующие уникальные, качественно отличные от объемных свойства, могут проявляться при разных размерах строительных блоков. В этом состоит некоторая условность указанного выше интервала размерностей. В связи с этим в понятие о наноматериале необходимо включать не только размер наноструктур – “строительных блоков”, но и то скачкообразное изменение

свойств вещества, которое происходит при достижении нанометрового размера составляющих его компонентов.

Иногда понятия “наноматериал” и “наноструктура” используют как синонимы. Примером полупроводниковых наноматериалов (наноструктур) являются гетероструктуры, представляющие собой чередование нескольких слоев одного материала и нескольких слоев другого материала (рис. 3). В подобных гетероструктурах важная роль принадлежит переходному слою, т.е. границе раздела двух материалов. Все атомы, входящие в состав материалов, из которых делают гетероструктуры, соответствуют элементам II – VI групп (Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, P, As, Sb, S, Se, Te). В электронике используются кремний, соединения $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и твердые растворы на основе этих типов соединений. Из соединений типа $A^{III}B^V$ наиболее часто используется арсенид галлия GaAs, а из твердых растворов – $Ga_{1-x}Al_xAs$. Использование твердых растворов позволяет создавать гетероструктуры с непрерывным изменением свойств.

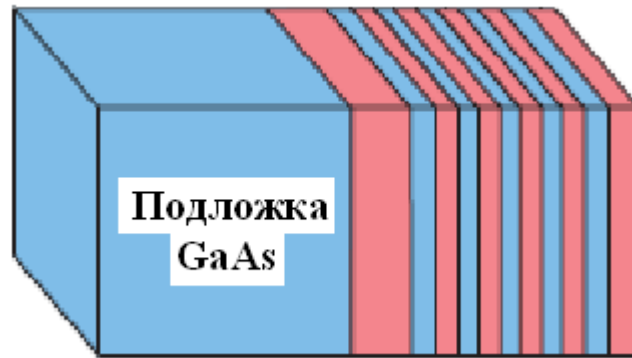


Рис. 3. Легированная Al сверхрешетка на структуре GaAs – $Ga_{1-x}Al_xAs$

Другой пример наноструктур – углеродные нанотрубки, представляющие собой трубки диаметром 1-2 нм, со стенками толщиной от одного до нескольких монослоев углерода и длиной до нескольких сантиметров (рис. 4). Такие трубки обладают уникальными химическими, механическими и электрическими свойствами.

Интересно, что наноструктуры могут иметь и естественное происхождение – так, например, они могут образовываться в белковых телах. Примером может служить пигмент-белковый комплекс реакционного центра фотосинтеза, в котором шесть молекул хлорофилловой природы встроены в белковую матрицу с повторяющейся точностью до десятых долей ангстрема. Эти пигменты осуществляют процесс преобразования солнечной энергии в энергию разделенных зарядов с квантовой эффективностью 100% за счет исключительно быстрого переноса электрона между пигментами. Время переноса электрона порядка 20 фемтосекунд ($1\text{фс}=10^{-15}\text{сек}$).

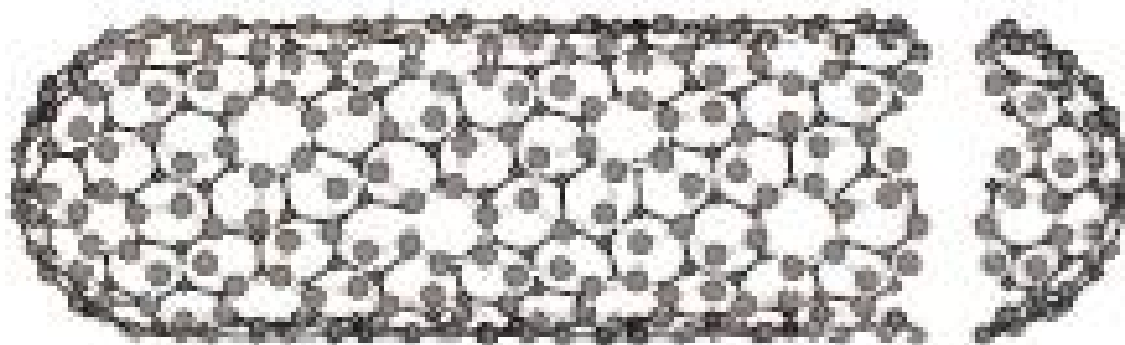


Рис. 4. Идеализированная модель нанотрубки

Другой пример наноструктур, возникших естественным образом в природе, относится к области минералогии. Так, изучение образцов лунного грунта, который на протяжении около 4,5 млрд. лет подвергался протонной бомбардировке солнечным ветром, показало существование восстановленных из оксидов простых веществ 12-ти главных породообразующих элементов — железа, хрома, кремния, марганца, магния и других. На поверхности Луны, по-видимому, шел процесс аморфизации кристаллов, то есть они просто разрушались до наносостояния.

Наночастицы могут иметь самую разнообразную форму (сферы, хлопья, дендриты и др.). На рис. 5 показаны только три примера из огромного многообразия форм наночастиц.

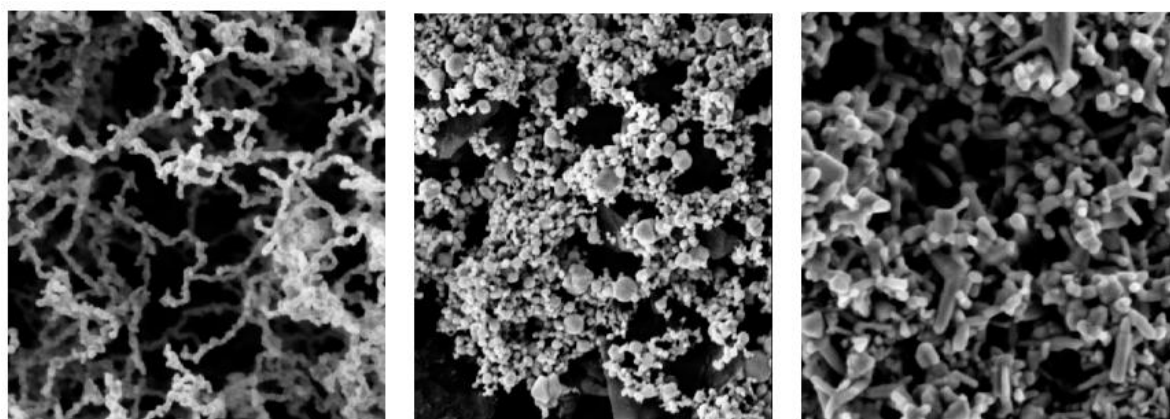


Рис. 5. Разнообразие морфологических форм наночастиц [14]

Путем создания наноструктур можно изменять такие фундаментальные свойства материала как цвет, проводимость, температуру плавления, твердость, механическую и химическую стойкость. Свойства наноструктур зависят от упорядочения атомов на относительно большом масштабе. Поэтому в нанообласти скрыты огромные возможности по формированию широкого многообразия свойств материалов, состоящих из одних и тех же компонентов, но отличающихся характером упорядочения структурных единиц.

Мощный химический и физический фундамент, созданный в последней трети XX века и в начале нынешнего века, позволил разработать сотни наноматериалов и наладить их промышленное получение (табл. 4,5). В настоящее время более 320 компаний производят наноматериалы [14].

Основные типы наноматериалов и число компаний, производящих наноматериалы

Таблица 4.

Тип материала	Число компаний
Наночастицы	160
Нанотрубы	55
Материалы с нанопорами	22
Фуллерены	21
Квантовые точки	19
Нанокристаллические материалы	16
Нановолокна	9
Нанокапсулы	8
Наноусы	6
Дендримеры	5
Общее число	321

Рыночные приоритеты компаний, производящих наноматериалы

Таблица 5.

Рынок	Приоритет
Медицина	30%
Химия	29%
Электронная промышленность	21%
Энергетика	10%
Автомобилестроение	5%
Самолетостроение и космос	2%
Текстильная промышленность	2%
Сельское хозяйство	1%

Нанодиагностика – совокупность специализированных методов исследований, направленных на изучение структурных, морфолого-топологических, механических, электрофизических, оптических, биологических характеристик наноматериалов и наносистем, анализ нанокolicеств вещества, измерение метрических параметров с наноточностью.

1.2. Краткий исторический экскурс в историю нанотехнологий

Хотя нанотехнология выделилась в самостоятельный раздел науки и техники в начале 1990-х годов, уникальные свойства наносистем уже давно получили практическое применение. Примерами могут быть окрашенные коллоидными частицами металлов стекла, изготовленные еще в древнем Египте, древнем Риме (кубок Ликурга), средневековые витражи. Наверное, один из самых известных примеров наноматериалов – это противогазовый крем, в состав которого входят наночастицы TiO_2 , рассеивающие УФ-излучение Солнца. Их размеры не превышают 400 нм, то есть длины волн этих лучей.

У нанотехнологий глубокие исторические корни: так, например, коллоидные рецептуры существовали еще в античном мире. Живая природа демонстрирует нанотехнологии на уровне клеточного ядра и органелл. Биохимические реакции между макромолекулами, из которых состоит все живое, получение фотографических изображений, катализ в химическом производстве, бродильные процессы при изготовлении вина, сыра, хлеба и другие происходят на наноуровне.

Древнегреческий философ Демокрит еще в V веке до новой эры рассуждал о синтезе веществ с помощью атомов, но только в последние 20-30 лет были разработаны приемы конструирования материалов в нанометровом диапазоне пространства. Систематическая и целенаправленная разработка фундаментальных основ нанотехнологии началась несколько десятков лет назад.

Отметим ключевые даты в развитии нанотехнологий.

1905 год. Швейцарский физик **Альберт Эйнштейн** (14.03.1879 – 18.04.1955) опубликовал серию работ по теории броуновского движения. Первая из этих работ [15] называлась “Новое определение размеров молекул“. В этой работе он доказал, что размер молекулы сахара составляет примерно 1 нанометр. Интересно, что именно эта работа явилась диссертацией А. Эйнштейна на соискание степени доктора философии, которая была представлена к защите на естественно-математическую секцию высшего философского факультета Цюрихского университета. Одновременно с А. Эйнштейном теорию броуновского движения разрабатывал польский ученый М. Смолуховский [16].

1914 год. Известный немецкий физико-химик **В. Оствальд** (2.09.1853–4.04.1932) в книге «Мир обойденных величин» написал пророческие слова: «Согласно историческому развитию нашего естествознания, мы привыкли свойства всех тел рассматривать с точки зрения материи в массе или же с точки зрения молекулярных и атомистических теорий. До недавнего времени мы не видели, что между материей в массе и материей в молекулах существует целый мир замечательных явлений... промежуточное царство с чрезвычайно многочисленными представителями... Только теперь мы зна-

ем, что каждое тело приобретает особые свойства и показывает своеобразные явления, когда частички его больше размеров молекул, но все же еще так малы, что их нельзя различить в микроскоп» В то время использовались оптические микроскопы с пределом разрешения до 500 мкм. «Мир обойденных величин» – это в современной терминологии – наноструктуры.

1925, 1926 годы. **Р.А. Зигмонди** в 1925 и **Т. Сведберг** в 1926 году были первыми учеными, которые получили Нобелевские премии за исследования дисперсных наносистем. Впоследствии более десяти химиков получили Нобелевские премии за работы в этой области. Австрийский физикохимик Рихард Адольф Зигмонди (1.04.1865 – 23.09.1929) разработал методику получения коллоидных растворов и их ультрафильтрации. Он сконструировал щелевой оптический ультрамикроскоп (1903), иммерсионный ультрамикроскоп (1913), световой анализатор, мембранный (1918) и сверхтонкий (1922) фильтры. Им была установлена и исследована микрогетерогенная природа коллоидных систем. За эти работы он и получил Нобелевскую премию.

Шведский физико-химик **Теодор Сведберг** (30.08.1884 – 26.02.1971) посвятил свои исследования коллоидной химии, определению размеров и форм молекул. Ему принадлежит обоснование современных молекулярно-кинетические представлений. Т. Сведберг определил коэффициенты диффузии в коллоидных растворах золота, серы и других элементов (1907), создал метод ультрацентрифугирования для выделения коллоидных частиц из раствора и впервые построил ультрацентрифуги для исследования высокодисперсных зольей [17]. В 1926 г. Т. Сведберг получил Нобелевскую премию «за работы в области дисперсных систем» и, прежде всего, за создание ультрацентрифуги для определения размеров высокодисперсных частиц и макромолекул.

1926 год. Французский физикохимик **Жан Батист Перрен** (30.09.1870 – 17.04. 1942) исследовал электрокинетические явления и предложил (1904) прибор для изучения электроосмоса. Он открыл равновесие седиментации, определил значение числа Авогадро (1909), установил бимолекулярную структуру тонких мыльных пленок. В 1926 г. Ж. Б. Перрен получил Нобелевскую премию «за работу по дискретной природе материи и за открытие седиментационно-диффузионного равновесия».

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

1932 год. Американский физикохимик **Ирвинг Ленгмюр** (31.01.1881 – 16.08.1957) изучал химические взаимодействия в твердых телах, жидкостях и поверхностных пленках. Он развил представления о строении мономолекулярных адсорбционных слоев на поверхности жидкостей, и показал, что разреженные монослои обладают свойствами двумерного газа, а в насыщенных монослоях молекулы ориентированы в зависимости от полярности их концевых групп, что позволяет в ряде случаев установить их строение, форму и размеры. Ирвинг Ленгмюр в 1932 г. получил Нобелев-

скую премию «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений».

1948 год. Шведский химик **Арне Вильгельм Каурин Тизелиус** (10.08.1909 – 29.10.1971) занимался исследованием адсорбции и электрофореза. Он создал метод фронтальной адсорбционной хроматографии (1931-1935), метод электрофоретического анализа биокolloидов (микроэлектрофорез, электрофорез на бумаге, иммуноэлектрофорез). Заложил основы изучения белковой структуры нормальной сыворотки крови, выделив из нее три белка (теперь обнаружено более 20). В 1948 г. ему была присуждена Нобелевская премия «за исследование электрофореза и адсорбционного анализа, особенно за открытие гетерогенной природы сывороточных белков».

1959 год. Американский физик **Ричард Фейнман** впервые опубликовал работу, где оценивались перспективы миниатюризации технологий [18]. Основные положения нанотехнологий были намечены в его известной 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. В то время 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. Р.Фейнман писал, что “полно игрушек на полу в комнате”, подчеркивая тем самым, что в области малых размеров много интересного. А в 1977 году другой Нобелевский лауреат Илья Пригожин заметил, что “мы знаем, где дверь в эту комнату”. За последние 20 лет были развиты методы микроскопии высокого разрешения и методы изучения фемтосекундных физических и химических процессов. Это позволяет изучать наносостояние с открытыми глазами и определить многие свойства, необходимые для следующего шага – перехода к нанотехнологиям. Так что можно утверждать – теперь “дверь в комнату” Р. Фейнмана открыта.

1973 год. **Л. Есаки, И. Гевер, Б. Джозефсон** получили Нобелевскую премию за теоретическое предсказание и экспериментальное открытие туннельных явлений.

1981 год. Немецкие физики **Герд Бинниг** и **Генрих Рорер** создали сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – прибор, позволяющий осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне и в 1982 г. с его помощью впервые в истории получили изображение поверхности золота, а затем и кремния с атомарным разрешением (рис. 6). Результаты исследований были опубликованы в статье [19], а через четыре года в 1986 г. они получили Нобелевскую премию.

Особое научное и практическое значение имеет так называемая структура 7×7 на поверхности (111) кремния. "...Я не мог оторваться от изображения. Это было так, как будто мы вступили в новый мир...", – писал впоследствии Г. Бининг о первых наблюдениях на СТМ структуры 7×7 на кремнии (рис. 7).

Дальнейшее развитие сканирующей микроскопии привело к бурному развитию нанотехнологий. По иронии судьбы, огромные возможности СТМ были осознаны далеко не сразу: некоторые научно-популярные издания даже не хотели брать в печать статью Бининга и Рорера, содержащую описание изобретения на основании того, что это якобы "недостаточно интересно"!

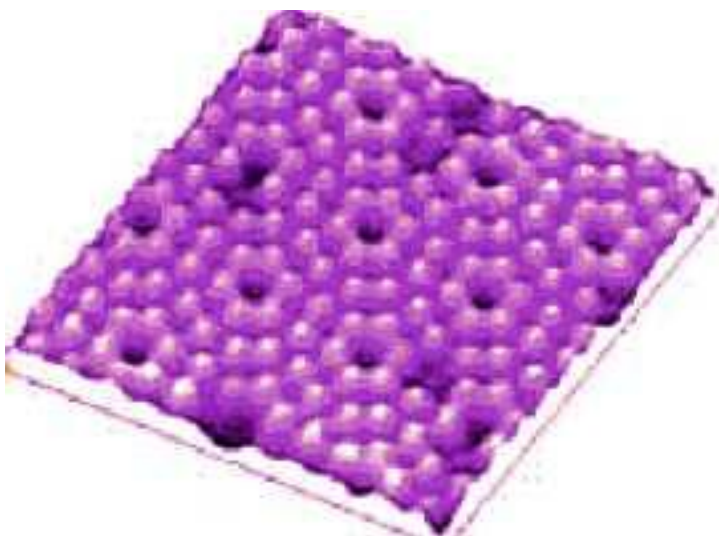


Рис. 6. Изображение поверхности монокристаллического кремния, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ)

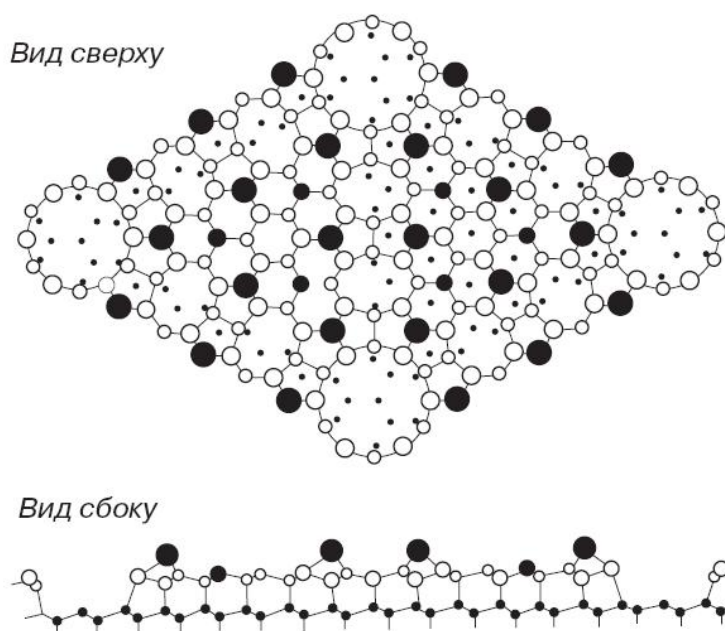


Рис. 7. Поверхностная фаза Si (111) 7×7 . Здесь обозначение 7×7 показывает, во сколько раз период решетки поверхностной фазы больше, чем период решетки кремниевой подложки

1985 год. К. фон Клитцинг получили Нобелевскую премию за открытие квантового эффекта Холла.

1982-1985 годы. Немецкий профессор Г. Гляйтер предложил концепцию наноструктуры твердого тела и разработал способ получения компактных материалов с зернами (кристаллитами) нанометрового размера [20]. С этого времени компактные и дисперсные материалы, состоящие из наночастиц, стали называть нанокристаллическими материалами.

1986 год. В лаборатории цюрихского отделения фирмы ИВМ Г. Биннигом и Г. Рорером были созданы микроскопы следующего поколения – **атомно-силовые** (АСМ). АСМ тоже позволяет исследовать поверхности с атомной точностью, но уже вовсе не обязательно электропроводящие [21]. Сегодня именно они представляют наибольший интерес для исследователей (рис. 8).

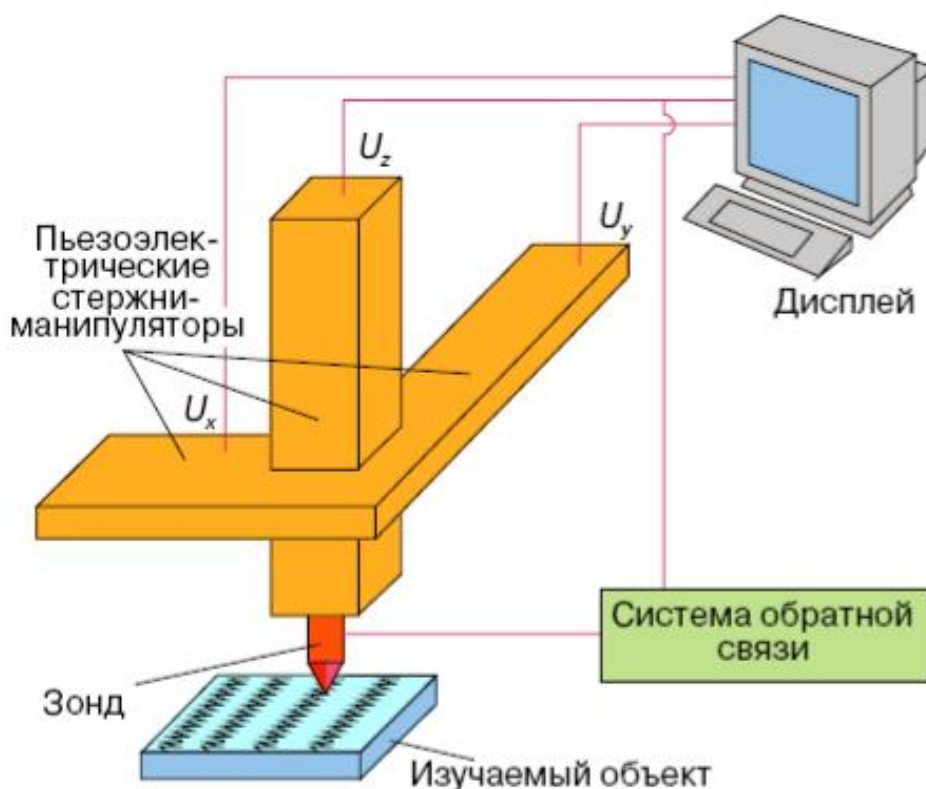


Рис. 8. Принципиальная схема АСМ

Принцип действия атомно-силового и туннельного микроскопов практически одинаковы, только в отличие от туннельного, атомно-силовой микроскоп основан на использовании сил межатомных связей. На малых расстояниях (около 0,1 нм) между атомами двух тел действуют силы отталкивания (рис. 9 а), а на больших – силы притяжения (рис. 9 б).

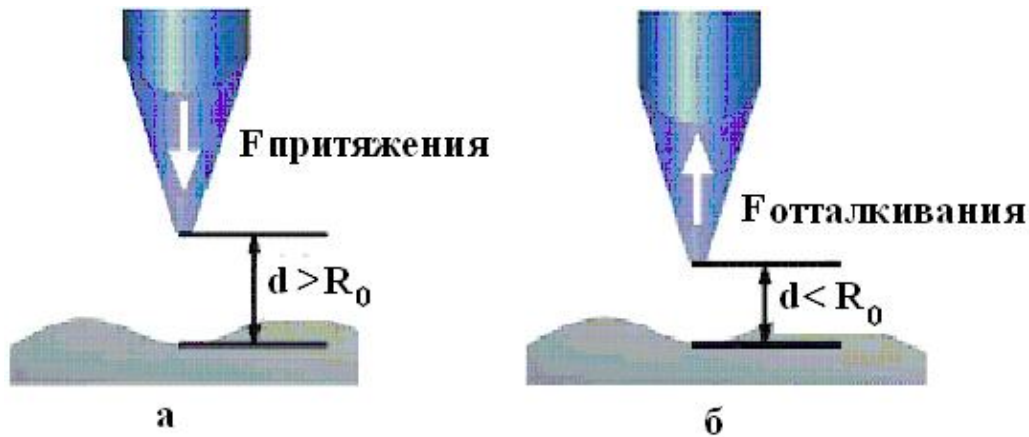


Рис. 9. Принцип действия АСМ

В сканирующем атомно-силовом микроскопе такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над ней острие. В качестве зонда в АСМ обычно используется алмазная игла. При изменении силы F , действующей между поверхностью и острием, пружинка, на которой острие закреплено, отклоняется, и это регистрируется датчиком. Величина отклонения упругого элемента (пружинки) несет информацию о рельефе поверхности. На рис. 10 схематически представлена кривая зависимости межатомной силы от расстояния между острием иглы и образцом

Сегодня **сканирующие зондовые микроскопы (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!

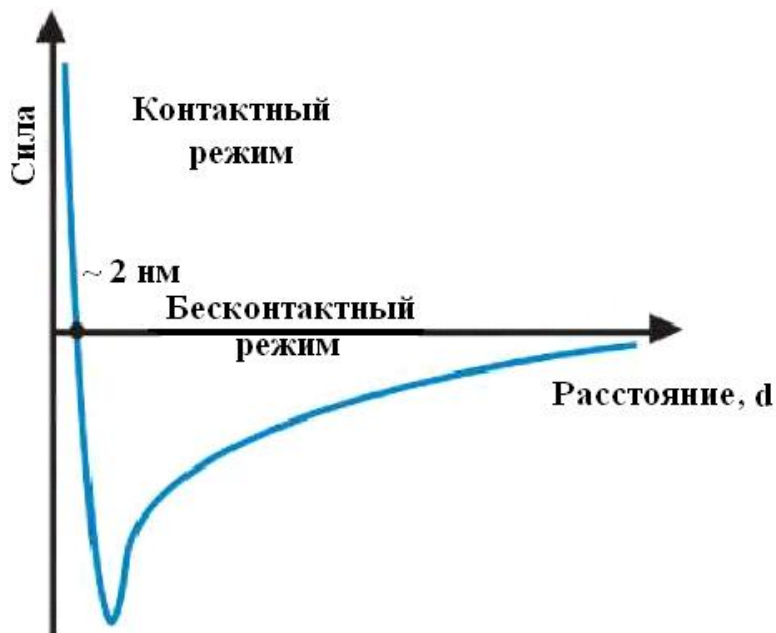


Рис. 10. Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между острием и образцом

Кроме определения различных параметров, современные СЗМ позволяют *манипулировать* нанообъектами, обеспечивают “захват” отдельных атомов и **перенос** их в новую позицию, **производят атомарную сборку** проводников шириной в один атом, придавая тем самым поверхностям различных предметов новые нужные качества. Между прочим, нельзя не отметить один интересный факт: в повести Николая Семеновича Лескова "Сказ о тульском косом Левше и о стальной блохе", первый русский “нанотехнолог” Левша сумел подковать блоху. На каждой подковке было выбито имя кузнеца, сделавшего подкову. Сам Левша сделал гвоздики, которыми эти подковки прибивались. Надписи на гвоздиках, которыми подкована блоха, можно только увидеть в “мелкоскоп” с увеличением в 5 миллионов раз. Но именно это число в точности соответствует увеличению современного СТМ!

1984-1992 годы. Нанотехнология стала известна широкой публике. Американский ученый и футуролог **Эрик Дрекслер**, вдохновленный идеями Ричарда Феймана, опубликовал книги, в которых предсказал бурное развитие нанотехнологии [8,9].

1989 год. **Дональд Эйглер**, сотрудник компании ИВМ, “написал” название своей фирмы атомами ксенона. Ниже на рис. 11 приведен пример подобного “нанописьма”. С помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) сделана запись на кремниевой подложке: линии толщиной 10 нм образуют слова.

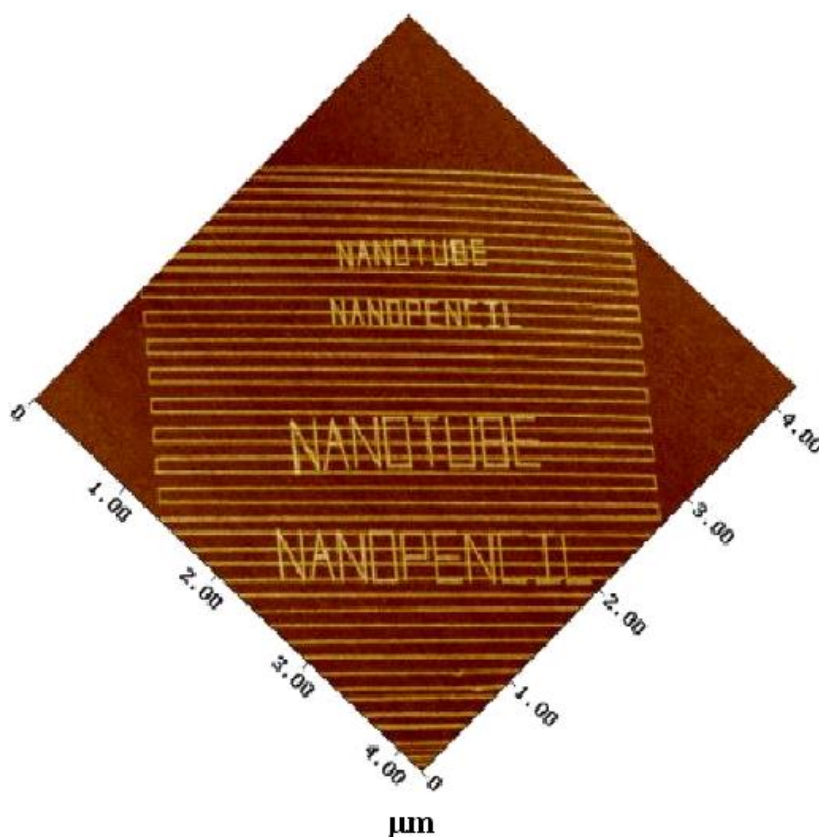


Рис. 11. Нанописьмо на кремниевой подложке. Буквы “написаны” из нанотрубок [22]

1991 год. Японский ученый **Ииджима** получил углеродные нанотрубки [23].

1996 год. **Р. Смолли, Р. Керл, Г. Крото** получили Нобелевскую премию за открытие фуллеренов, синтезированных еще в 1984-1985 годах [24].

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

1998 год. **Р. Лафлин, Х. Шермер, Д. Тсуи** получили Нобелевскую премию за открытие дробного квантового эффекта Холла.

2000 год. **Ж.И. Алферов, Г. Кремер, Дж. Килби** получили Нобелевскую премию за создание полупроводниковых гетероструктур и интегральных схем [25].

2000 год. Администрация США объявила «**Национальную нанотехнологическую инициативу**». Тогда из федерального бюджета США было выделено 500 млн. долларов. В целом, мировые инвестиции в нанотехнологии в 2004 году составили около 12 млрд. долларов. После выхода в свет этот документ стал концепцией индустриального развития США.

2004 год. Администрация США поддержала «**Национальную наномедицинскую инициативу**» как часть Национальной нанотехнологической инициативы.

2007 год. Немецкий химик **Г. Эрл** с помощью специального оборудования при высоком вакууме (до 10^{-11} мм. рт. ст.) получил чистые поверхности металлов и исследовал на них процессы адсорбции молекул газов. Он изучил механизм адсорбции молекулярного водорода (это прочная молекула, $E_{св} = 450$ кДж/моль) и азота (одна из самых прочных молекул, атомы азота связаны тройной связью,

$E_{св} = 945$ кДж/моль) на поверхности палладия, платины, никеля. Его исследования привели к созданию новой методологии изучения поверхностных процессов. За разработку методологии исследования поверхностных явлений он получил звание лауреата Нобелевской премии.

2007 год. В.В. Путин выступил с инициативой по подъему nanoиндустрии, отраженной в документе “Стратегия развития nanoиндустрии в Российской Федерации“, а правительство приняло Федеральную Целевую Программу “Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008-2010 годы“. Это важные политические документы, декларирующие национальную цель – формирование новой нанотехнологической базы инновационной экономики России и на этой основе – повышение качества и уровня жизни народа страны. Был также принят главный исполнительный документ – “Программа координации деятельности в сфере нанотехнологий и наноматериалов в РФ“.

Таким образом, нанотехнологии – это новый уровень и этап развития культуры технологий.

В настоящее время шквал публикаций по наноматериалам захлестнул научную печать. Опубликованы прекрасные основополагающие обобщающие книги и обзоры, в том числе и на русском языке [26-50].

1.3. Особенности наноструктур

За прошедшее столетие химики синтезировали огромное число различных нанообъектов – частиц, материалов, структур. Это частицы – кентавры, коацерваты, тактоиды, фазоиды, аллофены, гигантские кластеры, фуллерены, фумароиды, нанотрубки и наноконусы. онионы и т.п. (об этих частицах можно узнать из других разделов данной книги). Структура наночастиц характеризуется различной размерностью; они бывают одномерные, двумерные, трехмерные, фрактальные.

Что же предопределяет такое многообразие структур в наномире? Ответ на этот вопрос кроется в квантовом характере наносостояния и в особых статистических законах, доминирующих в наномире. Некоторые основные особенности наноструктур состоят в следующем.

1. Наносистемы далеки от равновесия вследствие наличия развитой поверхности и их состояние непрерывно меняется.

Нанообъекты образуются двумя путями: конденсационным и дисперсионным. В первом случае исходные тела испаряют или растворяют, после чего образующиеся пары конденсируют, а из раствора осаждают ультрадисперсное вещество. Во втором случае к исходным телам подводят механическую энергию в количестве, достаточном для их разрушения до наночастиц. Реализация обоих способов требует интенсивного притока энергии в исходную систему. Поэтому с возникновением наночастиц система удаляется от состояния равновесия. Как только приток энергии прекращается, система эволюционирует к равновесию.

Что происходит при уменьшении размера тела? Если тело представить в форме шара, то отношение площади поверхности к его объему обратно пропорционально диаметру шара. Доля атомов α , находящихся в приповерхностном слое (≈ 1 нм) растет с уменьшением размера R частицы вещества (рис. 12), так как $\alpha \sim S/V \sim R^2/R^3 \sim 1/R$ (здесь S - поверхность частицы, а V – ее объем). В общем случае, независимо от формы тела, по мере уменьшения его размеров растет отношение площади поверхности к объему. При этом приповерхностная область (пусть малых, но конечных толщины и объема V_s) может иметь количественно иные свойства S_s , чем свойства S_v внутреннего объема вещества V_v .

Положения атомов вблизи поверхности отличны геометрически и физически от положений в объеме кристалла. В результате на поверхности происходит атомная реконструкция и возникает другой порядок расположения атомов. Состав приповерхностного слоя не соответствует стехиометрическому составу химического соединения. Глубина модуляции структуры простирается на несколько моноатомных слоев. Кроме того, для атомов, находящихся на краях моноатомных террас, уступов и впадин, возникают особые условия. Взаимодействия электронов со свободной поверхностью порождает специфические энергетические приповерхностные состояния (уровни Тамма).

Отметим также, что поверхность служит стоком (почти бесконечной емкости) для большинства дефектов кристаллической структуры благодаря действию сил изображения (силы изображения получили свое название по методу расчета электрических полей, который заключается в мысленном помещении симметрично за границей раздела точно такого же объекта, но противоположно заряженного). Силы изображения убывают по мере удаления от поверхности. Если размер частицы мал, они могут “высосать” из объема на поверхность большинство дефектов.

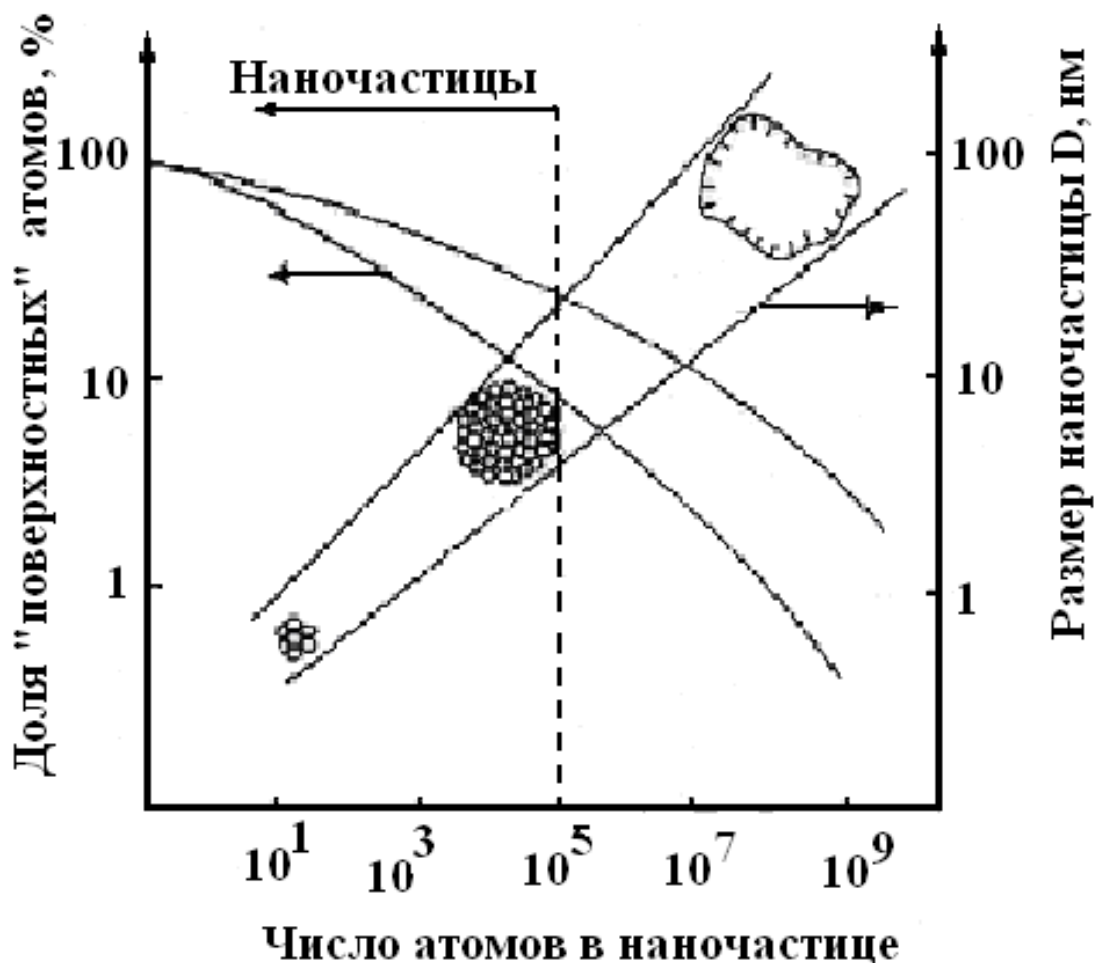


Рис. 12. Доля поверхностных атомов и размер в зависимости от числа атомов, образующих наночастицу [44]

Укажем также и на избыточную энергию наночастиц. Наличие этой энергии обуславливает высокую реакционную способность: наночастицы могут эффективно взаимодействовать с любыми химическими соединениями и простыми веществами, включая инертные газы. В этом смысле для наночастиц нет инертной среды (таблица 6).

Сравнение избыточной энергии частиц алюминия $\delta_{\mu N}$ с энергией некоторых ковалентных связей; $\delta_{\mu N} = \mu_N - \mu_{\infty}$
(μ - химический потенциал) [5]

Таблица 6.

Число частиц N	$\delta_{\mu N}$, эВ, в расчете		Связь	Энергия связи, эВ
	на атом	на частицу		
10	1,2	12	C=C	3,6
10^2	0,56	56	C-H	4,3
10^3	0,26	260	N=N	9,8

Все эти эффекты позволяют говорить о существовании неавтономных поверхностных фаз и о псевдоморфном сопряжении их с внутренней частью частицы. Усредненные по всему объему тела свойства \bar{S} (в предположении возможности их суммирования)

$$\bar{S} = 1/V_0 \int_0^{V_0} S dV = 1/V_0 \left(\int_0^{V_s} S_s dV + \int_0^{V_v} S_v dV \right)$$

не являются удельными и, строго говоря, зависят от размеров тела, причем тем сильнее, чем большую долю общего объема $V_0 = V_s + V_v$ занимает V_s , и чем сильнее отличаются приповерхностные и объемные свойства.

2. Наносистемы имеют осциллирующий характер физических и химических свойств (рис. 13 – 17). Это означает, что одновременно находящиеся в системе нанотела имеют неодинаковые свойства, причем "разброс" свойств велик и в значительной мере определяет поведение системы. Это связано с тем, что наночастицы имеют неодинаковый размер, форму и скорость пространственного перемещения. Химический состав наночастиц также изменяется, в частности, из-за сорбции разных количеств молекул среды. На рис. 14 в качестве примера представлены зависимости плотности ультрадисперсных частиц с-ZrO₂ от их размеров [51]. Зависимости $d(r)$ не являются гладкими. Этот факт отражает дискретный характер влияния добавления атомов, приводящий к увеличению размеров наночастицы, на плотность частиц.

Для с-ZrO₂ приведены результаты расчета числа ковалентных связей Zr-O, пересекаемых поверхностью сферической наночастицы [51]. В соответствии с теорией периодических цепей связей поверхностная энергия складывается из энергий связей, пересекающих данную поверхность. Энергию связи оценивают по теплоте испарения кристалла. Проведенные оценки поверхностных энергий сферических наночастиц с-ZrO₂ иллюстрирует рис. 15.

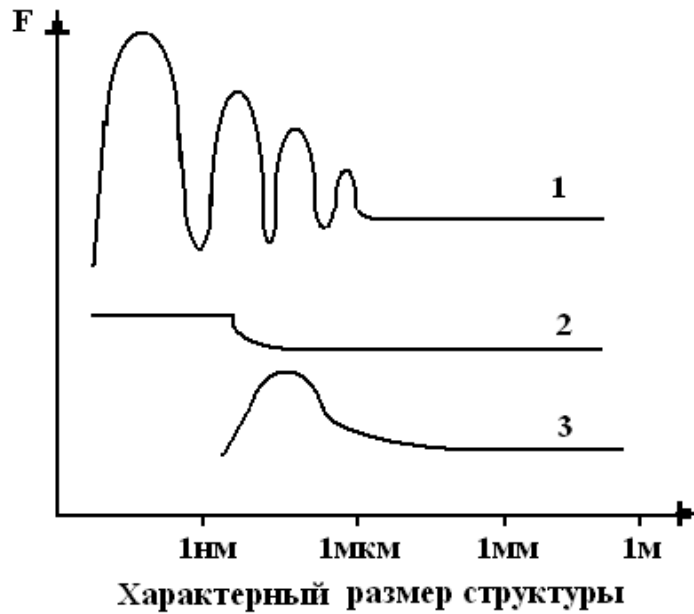


Рис. 13. Типология поведения физических и химических свойств F вещества в зависимости от характерных размеров его структуры. 1 — осциллирующий характер изменения свойств, 2 — свойство с насыщением, 3 — свойство с максимумом

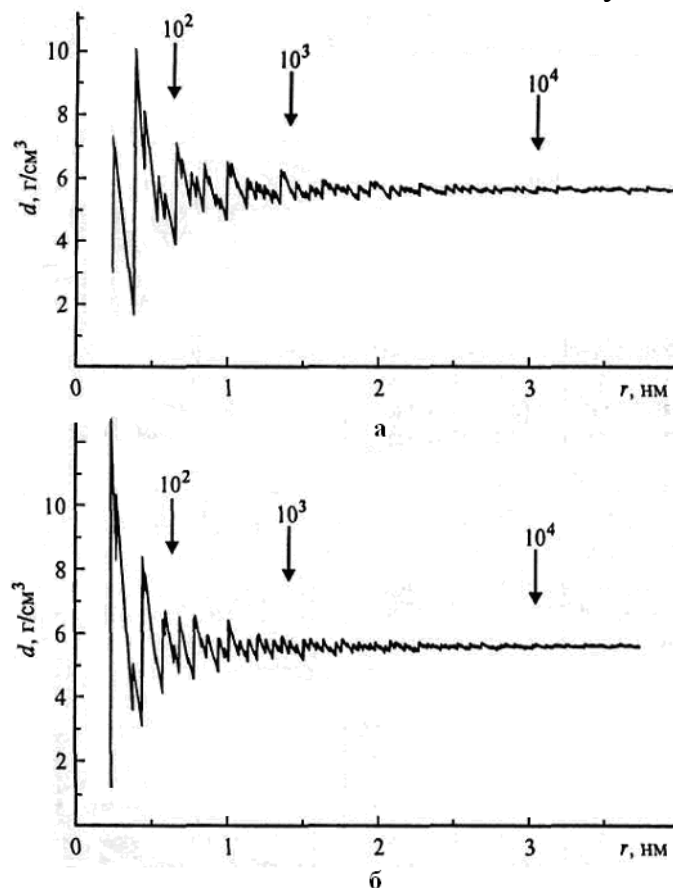


Рис. 14. Расчетные зависимости плотности ультрадисперсных частиц c - ZrO_2 от их размера. Стрелками показаны размеры, при которых частицы содержат 10^2 , 10^3 , 10^4 атомов; а — атом Zr в центре частицы, б — атом O в центре частицы [51]

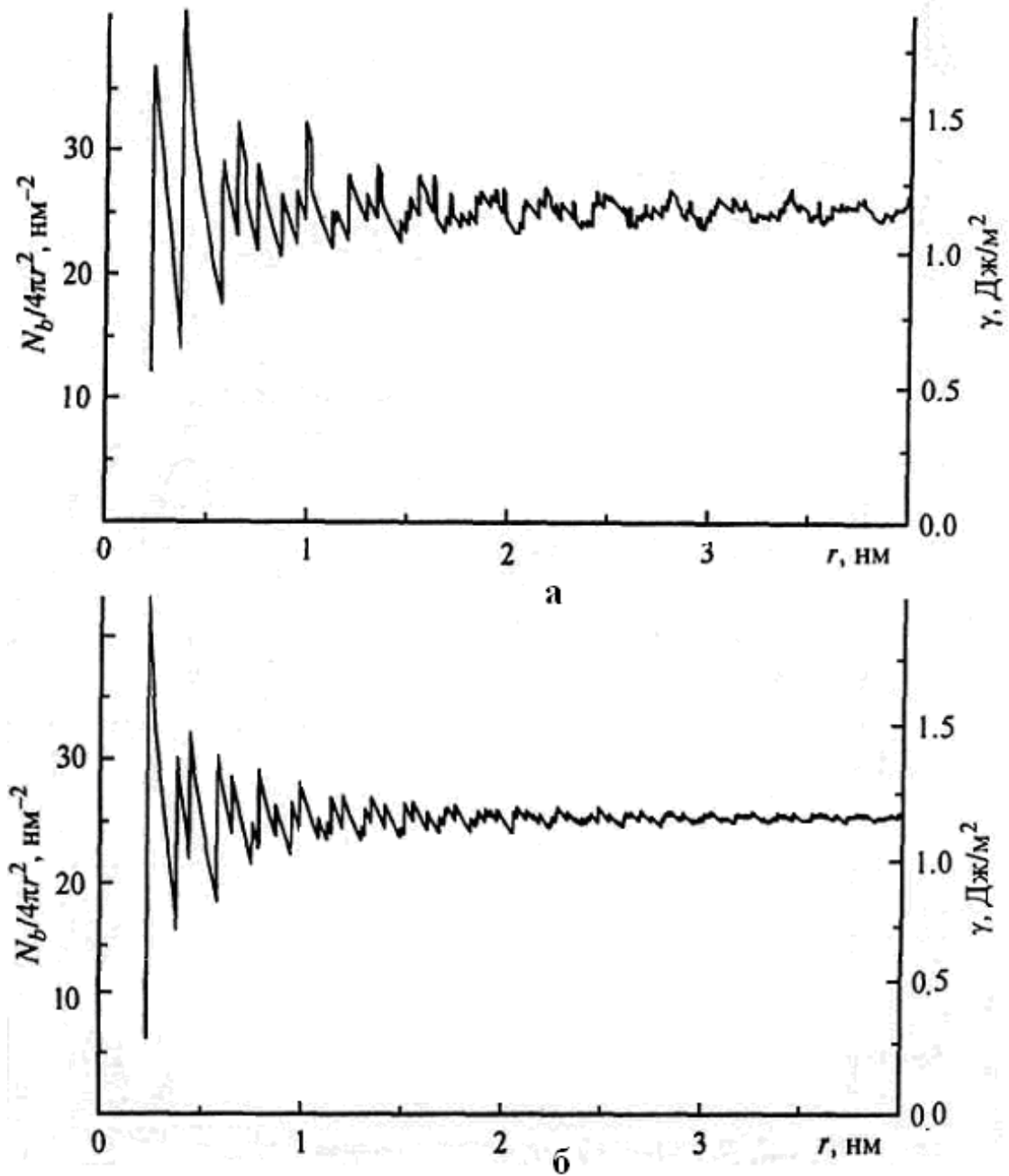


Рис. 15. Зависимость числа оборванных связей N_b на поверхности ультрадисперсных частиц $c\text{-ZrO}_2$ от их размера и оценки удельной поверхности энергии: а – атом Zr в центре, б – атом O в центре [51]

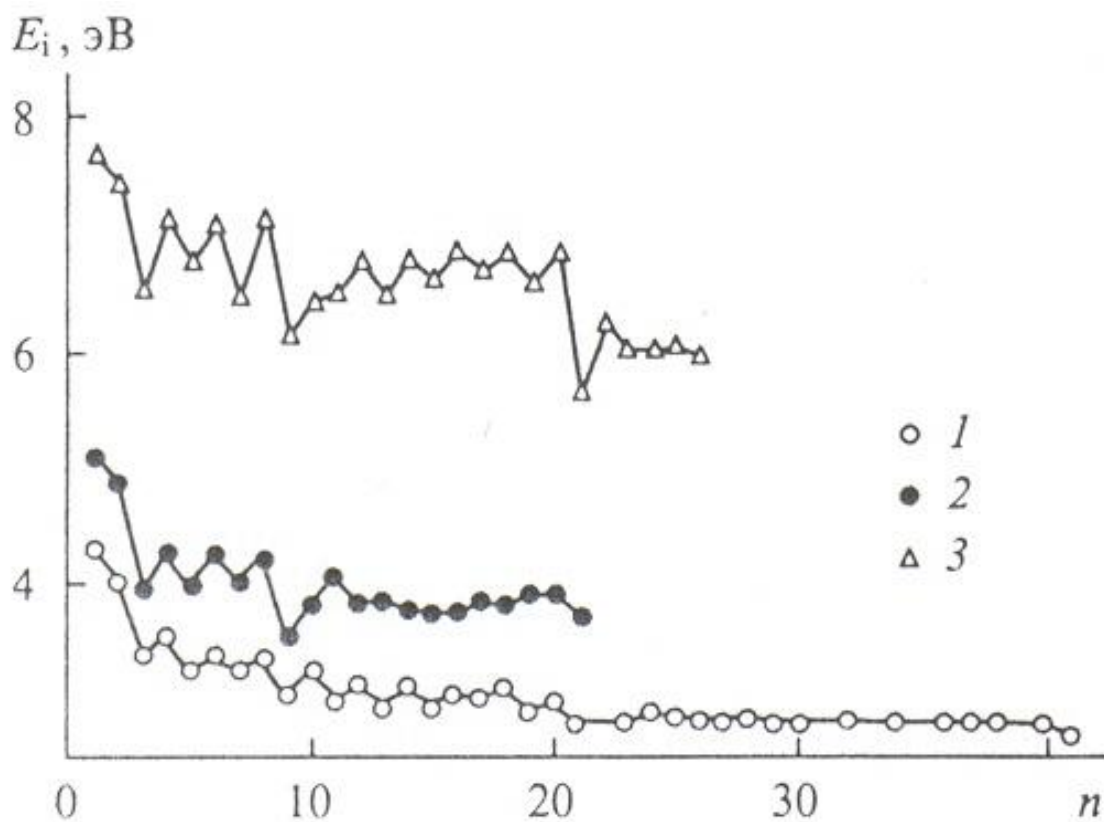


Рис. 16. Энергия нанокластеров калия (1), натрия (2) и серебра (3) [52]

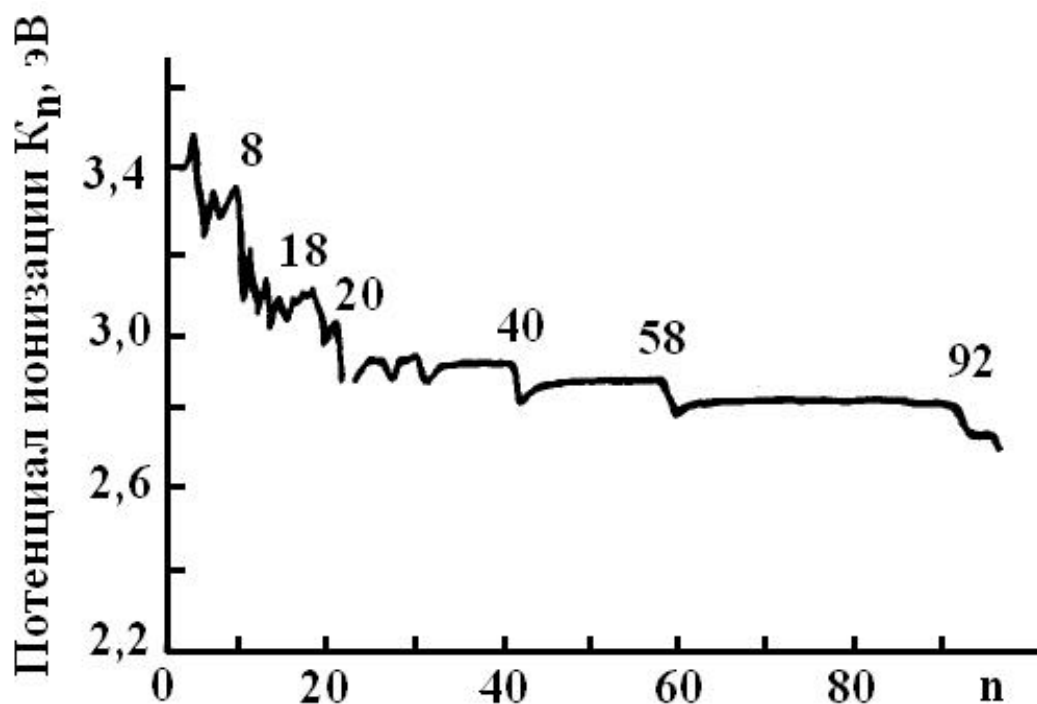


Рис. 17. Зависимость потенциала ионизации кластера K_n от его размера [53]

Есть и другие, кроме отмеченных, особенности поведения наночастиц.

1.4. Основные причины необычных свойств нанобъектов

Область наноразмеров – это область действия законов квантовой механики. Свойства и характеристики наноматериалов и наноустройств могут существенно отличаться от свойств и характеристик обычных материалов и традиционных приборов и устройств микроэлектроники. На квантовом уровне возникают принципиально новые возможности по сравнению с классическими системами, например возможности реализации квантовых алгоритмов вычислений и создания квантового компьютера.

С позиций квантовой механики электрон может быть представлен волной, описываемой соответствующей волновой функцией. Распространение этой волны в наноразмерных твердотельных структурах характеризуется эффектами, связанными с **квантовым ограничением, интерференцией** и возможностью **туннелирования** через потенциальные барьеры.

Квантовое ограничение. Волна, соответствующая свободному электрону в твердом теле, может беспрепятственно распространяться по любому направлению. Если же в твердотельной структуре, размер которой по меньшей мере в одном из направлений L , ограничен и по своей величине сравним с длиной электронной волны, то в этом направлении возможно распространение только волн с длиной кратной геометрическим размерам структуры. На рис. 16 проиллюстрирована такая ситуация на примере **квантового шнура**, у которого ограничены размеры a и b . Разрешенные значения волнового вектора для одного направления задаются соотношением

$$K = 2\pi/\lambda_n = n\pi/L$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ и L может принимать значения a и b в соответствии с рис. 18. Для соответствующих им электронов это означает, что они могут иметь только определенные фиксированные значения энергии, т.е. имеет место дополнительное квантование энергетических уровней. Это явление получило название **квантового ограничения**. Вдоль квантового шнура электроны могут двигаться с любой энергией. Запирание электрона с эффективной массой m^* в соответствии с принципом неопределенности приводит к увеличению его импульса и кинетической энергии на величину ΔE

$$\Delta E = \hbar^2 k^2 / 2m^* = (\hbar^2 / 2m^*) (\pi^2 L^2)$$

Следовательно, квантовое ограничение сопровождается **увеличением минимальной энергии** запертого электрона, а также **дополнительным квантованием энергетических уровней**, соответствующих его возбужденному состоянию; **спектр электрона становится дискретным**. Это приводит к тому, что электронные свойства наноразмерных структур отличаются от свойств объемных материалов.

Интерференция. Взаимодействие электронных волн может сопровождаться интерференцией, которая аналогична наблюдаемой для световых волн. Отличительная особенность такой интерференции состоит в том, что благодаря наличию у электрона заряда имеется **возможность управлять** ими с помощью локального электростатического или электромагнитного поля и таким образом влиять на распространение электронных волн.

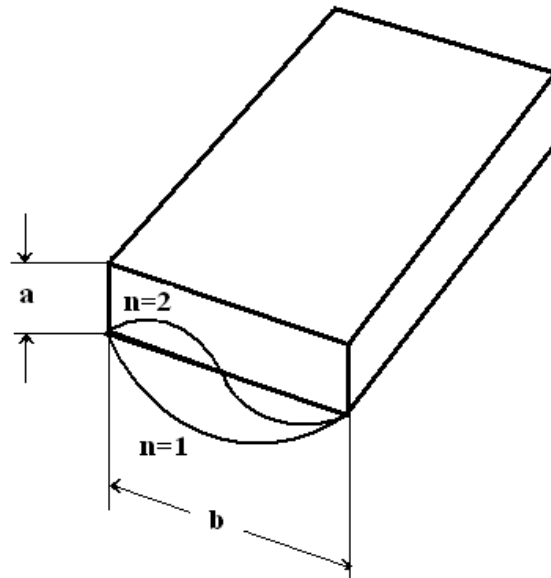


Рис. 18. Квантовоограниченная в двух направлениях наноразмерная структура

Туннелирование. Классические частицы, обладающие энергией E , встречая на своем пути преграду, требующую для преодоления большей энергии U , должны отразиться от этой преграды (рис. 19). Однако электрон, как волна, проходит через эту преграду (рис.19). Вероятность туннелирования вычисляется с помощью уравнения Шредингера.

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = (E - U) \Psi(x)$$

Эта вероятность тем выше, чем геометрически тоньше барьер и меньше разница между энергией электрона и высотой барьера.

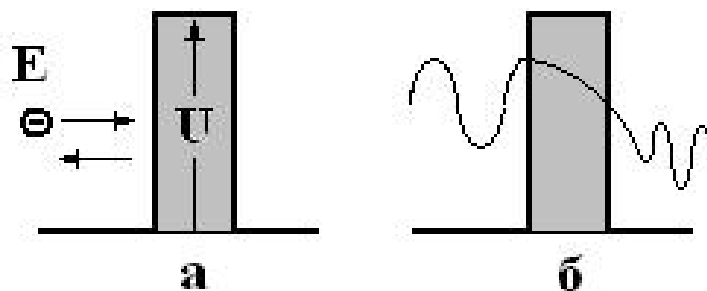


Рис. 19. Частица с энергией E и потенциальный барьер высотой U , $U > E$. а — случай классической частицы, б — туннелирование электрона

Есть и другие причины необычного поведения наноматериалов. Это и значительная роль зернограничных и “приповерхностных” атомов, и низкие координационные числа на поверхности, в углах ступенек, уступов нанообъектов, и размерные эффекты, обусловленные рассеиванием, рекомбинацией и отражением на границах наночастиц, и самоорганизация и самосборка атомов в наносистемах, а также ряд других.

1.5. Две стратегии развития нанотехнологий

Глобальная цель нанотехнологии – создание самовоспроизводящихся наносистем и наноустройств, наделенных развитым компьютерным интеллектом, способных выполнять механические действия и проводить физико-химический анализ и модификацию окружающей среды.

Возникновение нанотехнологий является результатом двух стратегий предметной деятельности человека: процесса минитюаризации (процесс “up-bottom” – “сверху-вниз”) и процесса усложнения молекулярной структуры (процесс “bottom-up” – “снизу-вверх”). Этим двум стратегиям соответствуют две группы методов синтеза нанообъектов: **методы диспергирования и методы агрегации**. Уже сами названия этих двух групп методов указывают на принципиальную противоположность их синтетических стратегий и тактик (рис. 20).

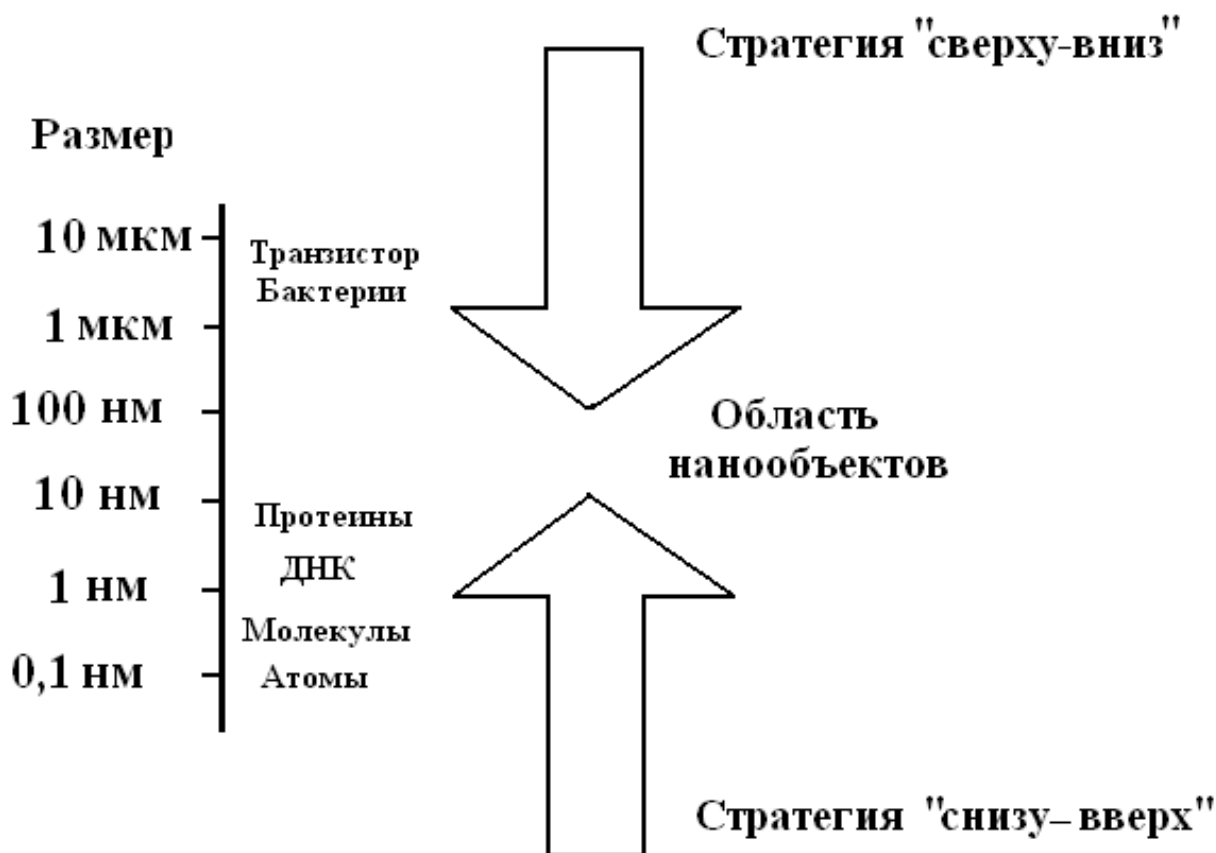


Рис. 20. Основные стратегии получения наночастиц и наноматериалов

В первом случае необходимо тем или иным способом раздробить крупные частицы материала до наноразмеров, затратив при этом значительное количество энергии на резкое увеличение поверхности раздела твердое тело–жидкость (или газ). Так, суммарная поверхность всех частиц, содержащихся в порошке металлического Ni и имеющих средний размер 0,1 мм, увеличивается в 1000 раз при их диспергировании до размера 100 нм, а сам порошок становится пирофорным, то есть воспламеняется при соприкосновении с воздухом.

При процессе “сверху-вниз” ученый работает как скульптор, формируя наноструктуру (рис. 21). Этот процесс наиболее ярко представлен в микроэлектронике, осваивающей рубеж 0,1–микронного размера элементов микросхем. Роль резца выполняет нанолитография, являющаяся развитием основного метода микроэлектроники — фотолитографии. Размер фрагментов, на которые распадется монокристалл при диспергировании, уменьшается до тех пор, пока процессы, приводящие к разрушению фрагментов, не скомпенсируются их агрегированием и срастанием. При значительных затратах механической энергии частицы могут иметь нанометровый размер. Система останется в стационарном наносостоянии, пока не уменьшится приток энергии. После прекращения притока энергии начнется срастание и укрупнение частиц.

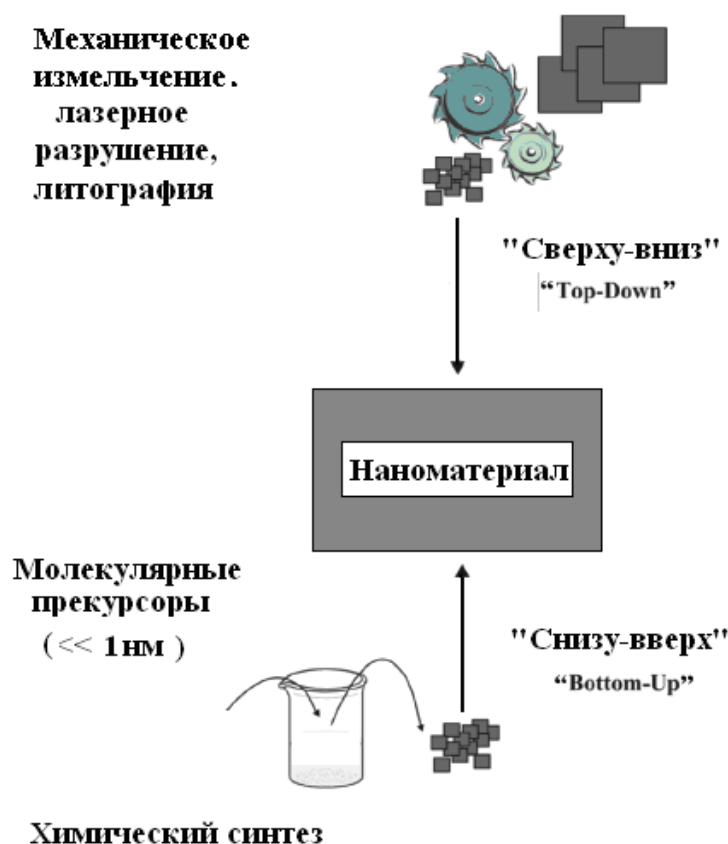


Рис. 21. Две стратегии синтеза наноматериалов [54]

Во втором способе наночастицы образуются в результате химического превращения соединения-предшественника (прекурсора) с последующей

агрегацией молекул или атомов продукта реакции. Например, при восстановлении водных растворов солей палладия газообразным H_2 атомы металлического Pd быстро собираются в крупные кристаллики, которые оседают на дно реакционного сосуда. Здесь главная задача состоит в том, чтобы найти способ, позволяющий частицам продукта расти только до наноразмеров.

Однако, как нетрудно видеть, у этих двух различных способов получения ультрадисперсных частиц материала есть один общий термодинамический враг – **большой избыток поверхностной свободной энергии**, который и является движущей силой самопроизвольного, если не предпринять соответствующих мер, укрупнения наночастиц с потерей их уникальных свойств, как это наглядно иллюстрирует рис. 22. При этом отметим, что объединение наночастиц в объеме и на плоскости существенно различаются: трехмерная диффузия приводит к образованию компактных объемных вторичных частиц, в то время как объединение наночастиц на плоской поверхности носит ярко выраженный фрактальный характер [5].



Рис. 22. Термодинамическая нестабильность наночастиц

При процессе “снизу–вверх” ученый работает как дизайнер проектирующий, конструирующий и собирающий наноструктуры из “строительных блоков”. При этом безотходный молекулярный дизайн вещества происходит путем сборки или самосборки (self-assembly) нанообъекта из элементарных “кирпичиков” природы – атомов, молекул, химических соединений. Вещество испаряют или растворяют, пары конденсируют, из раствора осаждают ультрадисперсное вещество. В процессе конденсации зарождаются и укрупняются наночастицы. Они объединяются в агрегаты. Границы между наночастицами в агрегатах исчезают. За счет изотермической перегонки (мелкие частицы испаряются, а крупные растут) образуется монокристалл. Если проводится процесс гетерогенной конденсации, то частицы укрупняются до коллоидных размеров, а тепловое движение отрывает их от стенки. При этом образуются монодисперсные частицы.

Физическими основаниями для такой технологии являются силы притяжения и отталкивания между атомами на расстояниях $0,1 < R < 1$ нм. Разумеется, для разных атомов количественные характеристики потенциалов взаимодействия отличаются, но наличие минимума энергии на некотором расстоянии R_0 – универсальное свойство взаимодействующих систем атомов. В результате взаимодействия атомов могут образовываться конфигу-

рации с прочными связями (ковалентными, ионными, металлическими) или слабыми (ван-дер-ваальсовыми, водородными и др.). Методы **первой стратегии** в основном базируются на **физических**, а **второй** – на **химических** методах. Интересно, что, используя эти два разных подхода, часто получают наноматериал одного и того же состава, но с разными свойствами. Сравнительная характеристика двух стратегий развития нанотехнологий представлена в таблице 7 [44].

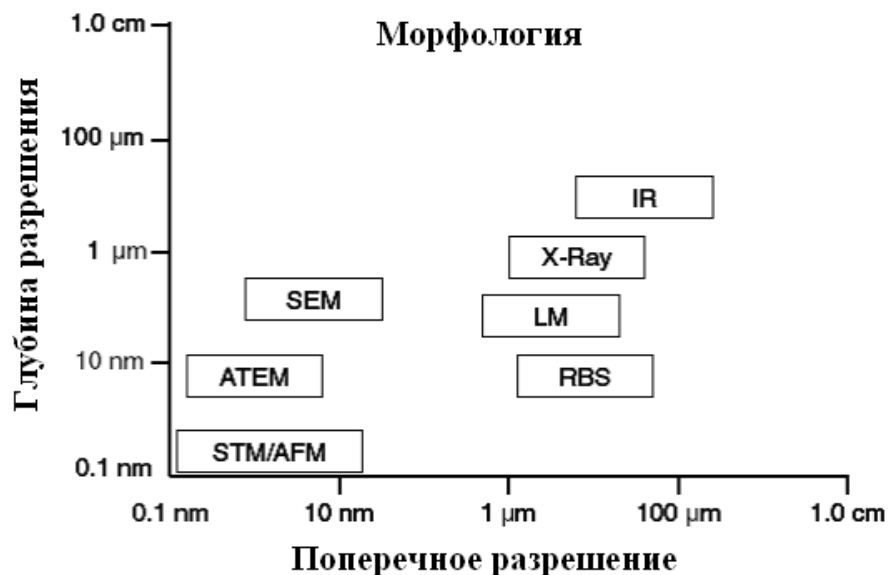


Рис. 23. Техника, которая используется для характеристики морфологии материалов и ее возможности [55]

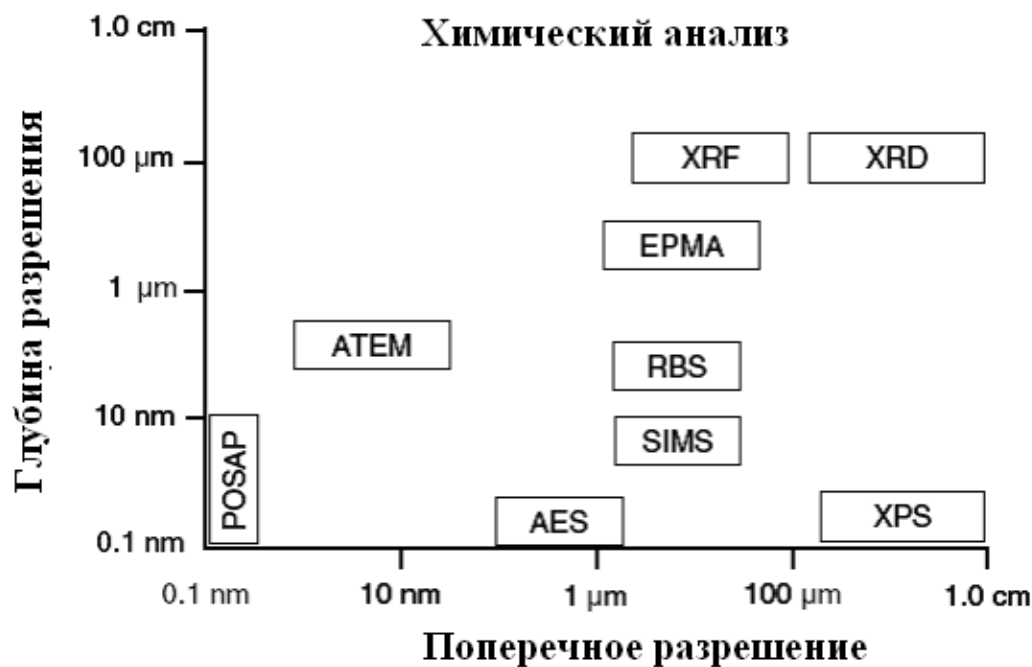


Рис. 24. Техника, которая используется для характеристики химии материалов и ее возможности [55]

В настоящее время физика и химия наносистем подошла к новому этапу развития, который можно назвать этапом визуализации атомов и наночастиц с наблюдением за их взаимодействием *in situ* с помощью современных методов и приборов (рис. 23-25, таблица 8).

Были разработаны методы автоионной, электронной, атомно-силовой и туннельной микроскопии, позволившие наблюдать за поведением отдельного атома и состоянием отдельного нанобъекта. Чувствительность спектральных методов ныне доведена до уровня, при котором удастся измерить флуоресценцию и люминесценцию отдельной молекулы, а по инфракрасным спектрам судить о структуре молекул, состоящих из 50 атомов и более.

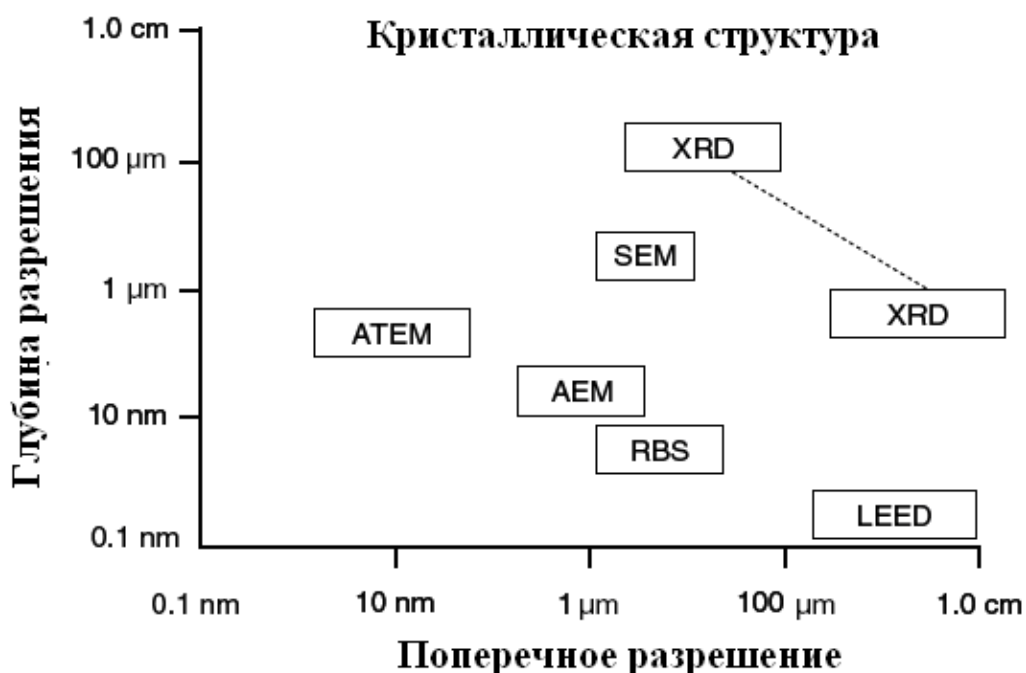


Рис. 25. Техника, которая используется для характеристики кристаллической структуры материалов и ее возможности [55]

Наблюдения за отдельными атомами и нанобъектами стали доступны широкому кругу исследователей. Например, сообщение в 2000 г. в журнале "Nature" (работа Т. Фишлока и др.) о том, что удалось наблюдать за отдельными атомами брома на поверхности монокристалла меди и с помощью специальных наноманипуляторов сдвинуть один из атомов, почти не сместив остальные, воспринималось как научная сенсация. Публикации же 2002 г. о визуализации и перемещении наноманипуляторами молекул ДНК рассматриваются как важное, но рядовое событие. Наука о нанобъектах позволяет "собирать" нанобъекты из атомов с помощью наноманипуляторов и выявлять, как изменяются свойства нанобъектов непосредственно в момент отрыва атома или его присоединения с визуализацией промежуточных стадий процесса.

Сравнительная характеристика двух стратегий развития нанотехнологий

Таблица 7.

Стратегии	Стратегия “bottom-up ” (“снизу-вверх“)			Стратегия “up-bottom” (“сверху-вниз“)	
Метод	Химический синтез	Самосборка	Позиционная сборка	Литография	Прецизионная механика
Промежуточные продукты	Частицы, молекулы	Кристаллиты, пленки, трубы	Экспериментальные атомные или молекулярные устройства	Маски для интегральных схем	Прецизионная обработка поверхности
Конечные продукты	Косметика, краски, добавки к катализаторам и др.	Дисплеи		Компьютерные чипы, лазеры на квантовых ямах	Высококачественные зеркала и поверхности в механизмах
Достоинства	– Малые затраты вещества и энергии; – малое количество отходов; – “однородные“ свойства продуктов			– Большие объемы производств; – высокая скорость; – высокая сложность получаемых структур	
Недостатки	– низкая скорость; – возможность получения разных продуктов или продуктов с различными размерами			– Большие затраты вещества и энергии; – неоднородность размеров; – большая сложность контролирования структур на наноуровне	
Основные задачи	Получение все больших структур с достаточной скоростью и качеством			Получение все более малых структур с достаточной точностью	

Некоторые современные методы исследования морфологии,
состава и структуры наноматериалов

Таблица 8.

Название метода	Английское название	Аббревиатура
Сканирующая электронная микроскопия	Scanning electron microscopy	SEM
Аналитическая трансмиссионная электронная микроскопия	Analytical transmission electron microscopy	АТЕМ
Сканирующая туннельная микроскопия /Атомно-силовая микроскопия	Scanning tunneling microscopy/Atomic force microscopy	STM/AFM
ИК-спектроскопия	Infrared spectroscopy	IR
Обратное резерфордское рассеяние	Rutherford back scattering	RBS
Визуальная электронная микроскопия	Auger electron spectroscopy	AES
Рентгеновский флюоресцентный анализ	X-ray fluorescence	XRF
Электронный микроанализ	Electron probe microanalysis	EPMA
Вторичная масс-ионная спектроскопия	Secondary ion mass spectroscopy	SIMS
Рентгеноструктурный анализ	X-ray diffraction	XRD
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	X-ray photoelectron spectroscopy	XPS
Аналитический электронный микроанализ	Analytical electron microscopy	AEM
Низкоэнергетическая электронная дифракция	Low energy electron diffraction	LEED

В настоящее время нанотехнологии развиваются в следующих основных направлениях:

- наноматериалы (наноструктурированные материалы),
- наноэлектроника и компьютерные технологии,
- нанотехнологии в биологии и медицине,
- катализ,
- авионавтика и космические технологии,
- окружающая среда и производство энергии,
- биотехнологии и сельское хозяйство.

Очевидно, что XXI век в США, ведущих европейских странах, России будет веком приоритетного развития нанотехнологий.

Литература

1. Минкин В.И. Векторы эволюции химии: молекулярная инженерия и молекулярная социология // Научная мысль Кавказа. – 1997. – N1. – С.11-18.
2. Минкин В.И. Молекулярная электроника на пороге нового тысячелетия // Российский хим. Журнал ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т44, N6. – С.3-15.
3. Минкин В.И. Молекулярные компьютеры // Научная мысль Кавказа. – 2004. – N3. – С.32-40.
4. Минкин В.И. Органические и металлоорганические соединения для материалов электроники и спинтроники // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: В 5 т.; т.1. – М.: Граница, 2007. – С.16.
5. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Росс. Хим. Журнал. – 2000. – Т.44(6). – С.23-31.
6. Feinman R. Miniaturization / Ed. by A. Gilbert. N.Y.: Reinhold, 1961. – P.282-296.
7. Taniguchi N. On the basic concept of “nanotechnology” // Proceeding of the International Conference on Production Engineering Tokyo, Part II, Japanes Society of Precision Engineering. - 1974
8. Drexler K.E. Engines of creation: the coming era of nanotechnology. – New York: Anchor, 1984.
9. Templier C., Acbari Ali Reza, Pranevicius Liudvikas. Nanomaterials. Режим доступа:
<http://www.google.com/search?hl=ru&q=Templier+C.+Nanomaterials+&btnG=%D0%9F%D0%BE%D0%B8%D1%81%D0%BA&lr=>
10. Физическая энциклопедия. Т 1 – 5. М: Изд. Сов. Энциклопедия. 1988 – 1998 гг.
11. Петрий О.А., Цирлина Г.А. Размерные эффекты в электрохимии // Успехи химии. 2001 – Т.70, № 4. – С. 330–344.
12. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. – 2005. – Т.74, № 6. - С. 539–572.

13. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. / Под ред. М.К. Роко, Р.С.Уильямса и П. Аливисотоса. М.: Мир, 2002. – 292с.
14. Pitkethly M.J. Nanoparticles as building blocks? // *Materials Today*. –2003. – December. – P.36-42.
15. Einstein A. Eine neue der Molekuldimensionen. Inaugural Dissertation. Zurich Universitat. – Bern: Buchdruck K.J. Wyss. – 1905. – 28p.
16. Smoluchowski M. Zur kinetischen Theorie der Molekularbewegungen und der Suspensionen // *Z. Physik*. – 1906. – Bd.21. – S.756-780.
17. Svedberg T. *Colloid Chemistry: Wisconsin Lectures*. – New York: Chemical Catalog Comp. – 1924. – 265p.
18. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // *Российск. Хим. Журнал*. – 2002. Т. 46. – N5. – С.4-6.
19. Binnig G., Rohrer H., Gerber H., Wiebel E. Surface studies by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 1982.V.49. – N1. – P.57-61.
20. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructure: retrospectives and perspectives // *Nanostruct. Mater.* – 1982. – V.1, N1. – P.1-19
21. Binnig G., Quate C.F., Gerber H. Atomic force microscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V.56, N9. – P.930-933.
22. Martin M., Roschier L., Hakonen P., Parts Ü., Paalanen M., Schleicher B., Kauppinen E. I. Manipulation of Ag nanoparticles utilizing noncontact atomic force microscopy// *Applied Physics Letters*. – V. 73, Issue 11. - p. 1505-1507.
23. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon// *Nature*. – 1991. – V.354, N6348. – P.56-58.
24. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., et al. C₆₀:buckminsterfullerene. // *Nature*. – 1985 – V.318, N6042. – P.162-16
25. Алферов Ж.И. Двойные гетероструктуры: концепции и применения в физике, электронике и технологии // *УФН*. – 2002 – Т. 172, N9. – С.1072-1086.
26. Кульбачинский В.А. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. М.: МГУ (изд-во физического факультета МГУ, НЭВЦ ФИПТ), 1998. – 164с.
27. Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 176с.
28. Биленко Д.И. Физические основы нанотехнологии // *Современное естествознание: энциклопедия*. В 10 т. М.: Издательский дом МАГИСТР-ПРЕСС. – 2001. – Т.10. Современные технологии. – 272с.
29. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. – 336с.
30. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. – 328с.
31. Имри Й. Введение в мезоскопическую физику. – М.: Физматлит, 2004. – 304с.
32. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. – 416с.

33. Фуллерены: Учебное пособие / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская и др. – М.: Издательство “Экзамен“, 2005. – 688с.
34. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Издательский центр “Академия“, 2005. – 192с.
35. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 год. М.: Техносфера, 2006.-152с.
36. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376с.
37. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293с.
38. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.:КомКнига, 2006. – 592с.
39. Погосов В.В. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы. – М.:Физматлит, 2006. – 328с.
40. Строшио М., Дута М. Фононы в наноструктурах. – М.:Физматлит, 2006. – 320с.
41. Nanoparticles, Nanostructures, Nanocomposites. Meeting held July 2004 in Saint-Peterburg. – Russia. – Editor Vladimir Ya. Shevchenko. – St. - Peterburg: VVM. Com. Ltd., 2006. – 550p.
42. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 309с.
43. Сергеев Г.Б. Нанохимия: Учебное пособие (2-е изд.) – М.: КДУ, 2007. – 336с.
44. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Машиностроение-1, 2003. – 112с.
45. Витязь П.А., Жорник В.И., Комаров А.И., Комарова В.И. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. М.: МИФИ, 2002. – 393с.
46. Гусейн-заде Н.Г., Звездин К.А., Пятаков А.П., Хвальковский А.В. Введение в физику наноструктур. – М.: МИРЭА, 2005. – 68с.
47. Белая книга по нанотехнологиям: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов в Российской Федерации (по материалам Первого Всероссийского совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий). – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 344с.
48. Рит М. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. Москва-Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика“, 2005. – 160с.
49. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: Учеб. Пособие для вузов. – М.: ИКЦ “Академкнига“, 2006. – 325с.
50. Рамбиди Н.Г. Нанотехнологии и молекулярные компьютеры. – М.: Физматлит, 2007. – 256с.
51. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е. Строение нанодисперсных частиц. II. Магические числа наночастиц диоксида циркония //Физика и химия стекла. – 2002. – Т.28, N1. – С.66-73.

52. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров// Успехи химии. – 2006. – Т. 75, N 8. - С. 715-752.
53. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Свойства кластерных ионов // Успехи физических наук. - 1989, вып.1. – С.45-81.
54. Fahlman B.D. Materials Chemistry. Springer, 2003. – 485p.
55. Kelsall R., Hamley I., Geoghean M., editors. Nanoscale science and technology. John Wiley& Sons Ltd., 2005.
56. Рит М. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. Москва-Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика“, 2005. – 160с.