

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*В.В. Светухин, И.В. Разумовская, С.В. Булярский,
И.О. Золотовский, Ю.С. Нагорнов, С.Г. Новиков,
П.Е. Львов, А.С. Кадочкин, Д.В. Козлов, А.В. Жуков*

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

МОДУЛЬ «ФИЗИКА»
Элективный курс

*Учебное пособие
для 10-11 классов
средней общеобразовательной школы*

Под редакцией *Б.М. Костишко, В.Н. Голованова*

Ульяновск
2008

УДК 658.51(075.3)

ББК 30.6 я721

В 24

Учебное пособие подготовлено по результатам исследований, выполняемых в рамках проекта «Разработка программы и учебно-методического сопровождения учебного модуля «Введение в нанотехнологии» в программы по физике, химии, биологии основного и среднего общего образования; апробация курса «Введение в нанотехнологии» Федеральной целевой программы развития образования на 2006-2010 годы

Рецензенты:

Валерий Васильевич Рыбин, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, заслуженный деятель науки (ЦНИИ КМ «Прометей»);

Ярослав Игоревич Штромбах, доктор технических наук (РНИЦ «Курчатовский институт»);

Борис Александрович Калинин, доктор физико-математических наук, заслуженный деятель науки и техники РФ (Московский инженерно-физический институт (Государственный университет));

Владимир Гаврилович Соловьев, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики Псковского государственного педагогического университета им. С.М. Кирова

Авторский коллектив:

Светухин В.В., Разумовская И.В., Булярский С.В., Золотовский И.О., Нагорнов Ю.С., Новиков С.Г., Львов П.Е., Кадочкин А.С., Козлов Д.В., Жуков А.В.

В 24 Введение в нанотехнологии. Модуль «Физика». Элективный курс: учебное пособие для 10-11 классов средней общеобразовательной школы / авт. кол. В.В. Светухин и др.; под ред. Б.М. Костишко, В.Н. Голованова. – Ульяновск: УлГУ, 2008. – 160 с.: ил.

ISBN 978-5-88866-329-5

В пособии по элективному курсу собраны последние достижения новой области науки «нанотехнология». В краткой и доступной форме изложены основные направления исследований и практических приложений. Дается обзор по современным наноматериалам, их классификация, а также методы получения. Особое внимание уделяется углеродным нанотрубкам как наиболее перспективным наноматериалам. В доступной форме описаны принципы работы зондовых микроскопов. Приводится информация по достижениям нанoeлектроники, квантовой оптоэлектроники и совершенно новому направлению техники – микроэлектромеханическим системам.

Предназначено для школьников 10-11 классов средней общеобразовательной школы, содержит большое количество иллюстративного материала.

© Коллектив авторов, 2008

© Ульяновский государственный университет, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Введение	6
Глава 1. Квантовые эффекты в нанотехнологиях.....	11
Глава 2. Наноматериалы и технологии их получения.....	21
2.1. Классификация наноматериалов.....	21
2.1.1. Наночастицы.....	22
2.1.2. Фуллерены. Нанотрубки и нановолокна.....	25
2.1.3. Нанопористые вещества	26
2.1.4. Нанодисперсии.....	28
2.1.5. Наноструктурированные поверхности и пленки.....	29
2.1.6. Нанокристаллические материалы.....	30
2.2. Технологии получения наноматериалов (технологии «сверху-вниз» и «снизу-вверх»)	31
2.2.1. Литография	31
2.2.2. Эпитаксия.....	33
2.3. Самоорганизация и самосборка в нанотехнологиях.....	35
2.3.1. Основные свойства самоорганизующихся систем	37
2.3.2. Использование самоорганизации в нанотехнологиях	39
Глава 3. Инструменты нанотехнологий.....	44
3.1. Электронная просвечивающая микроскопия.....	45
3.2. Электронная сканирующая микроскопия.....	46
3.3. Полевая ионная микроскопия	48
3.4. Сканирующая зондовая микроскопия.....	51
3.5. Сканирующая туннельная микроскопия.....	54
3.6. Атомно-силовая микроскопия	58
3.7. Близкопольная сканирующая оптическая микроскопия.....	61
3.8. Зондовая нанолитография.....	62
Глава 4. Нанокластеры, квантовые точки.....	66
4.1. Кластеры и особенности их свойств	66
4.2. Методы получения кластеров, магические числа.....	68
4.3. Квантовые точки. Роль процессов самоорганизации.....	71
4.4. Методы модификации свойств кластеров	74
4.5. Области применения кластеров	76
Глава 5. Углеродные наноструктуры.....	80
5.1. Структуры на основе углерода	80
5.2. Получение углеродных наноструктур	85

5.3. Механические свойства углеродных наноструктур	88
5.4. Химические свойства углеродных нанотрубок	90
5.5. Электрические свойства углеродных нанотрубок.....	91
5.6. Применение углеродных нанотрубок	95
Глава 6. Фотонные кристаллы – оптические сверхрешетки	100
6.1. Сверхрешетки.....	100
6.2. Дифракция на одномерной, двумерной, трехмерной сверхрешетке. Зонная теория	101
6.3. Оптоэлектроника.....	104
6.4. Получение фотонных кристаллов	105
6.5. Применение фотонных кристаллов	109
6.6. Фотонные кристаллы в природе	114
Глава 7. Нанoeлектроника	119
7.1. Электронные приборы на основе нанообъектов	121
7.1.1. Одноэлектронный транзистор	121
7.1.2. Резонансно-туннельный диод	123
7.2. Нанокomпьютеры	125
7.3. Квантовая оптоэлектроника	128
7.3.1. Светодиоды.....	129
7.3.2. Лазеры	131
Глава 8. Микроэлектромеханические системы	136
8.1. Понятие о микроэлектромеханических системах.....	136
8.2. Элементы микроэлектромеханических систем	138
8.2.1. Мембранные силовые элементы	138
8.2.2. Силовые элементы МЭМС на основе углеродных нанотрубок	140
Глава 9. Нанотехнологии вокруг нас: реальность и перспективы	143
9.1. Нанопокрyтия.....	143
9.2. Катализаторы и фильтры.....	145
9.3. Нанотехнологии в медицине.....	146
9.4. Нанотехнологии в парфюмерии и пищевой промышленности	147
9.5. Нанотехнологии, используемые при производстве спортивных товаров.....	148
9.6. Одежда и обувь.....	149
9.7. Нанотехнологии в военном деле	149
Заключение.....	154
Историческая ретроспектива.....	157

ПРЕДИСЛОВИЕ

Коллектив авторов выражает свою признательность рецензентам и экспертам учебного пособия для школьников 10-11 классов «Введение в нанотехнологии. Модуль “Физика”» за ценные замечания и указания.

Особую благодарность хотим выразить нашим коллегам за замечания и предложения по изменению учебного материала пособия:

Викарчуку А.А., доктору физико-математических наук;

Волчихину В.И., доктору технических наук;

Головину П.П., народному учителю СССР, кандидату педагогических наук;

Головину Ю.Н., доктору физико-математических наук;

Доброхотову С.Б., заслуженному учителю России;

Зубкову Ю.Н., кандидату технических наук;

Ибрагимову Г.М., доктору физико-математических наук;

Исаеву П.П., доктору химических наук;

Крылову П.Н., доктору физико-математических наук;

Левагину Ю.Г., ведущему специалисту;

Мерсону Д.Л., доктору физико-математических наук;

Моргунову Р.Б., доктору физико-математических наук;

Неклюдову И.М., академику НАНУ, доктору физико-математических наук;

Сенину П.В., доктору технических наук;

Смагину А.А., доктору технических наук;

Тихончеву М.Ю., кандидату физико-математических наук;

Федотову А.К., доктору физико-математических наук;

Шароновой Н.В., доктору педагогических наук;

Шеманину В.Г., доктору физико-математических наук.

ВВЕДЕНИЕ

Три научно-технических революции. Вчера, сегодня и завтра

Развитие человеческой цивилизации связано с освоением новых материалов. Первые материалы, которые освоил человек – дерево и камень. Орудия труда и охоты, изготовленные из этих материалов, позволили человеку успешно выживать в диком первобытном мире. Затем человек научился выплавлять медь и бронзу. Орудия труда и охоты стали более совершенными, человек стал «хозяином» окружающего мира. Освоение железа позволило человечеству создать и развить промышленность и совершить огромный скачок в своем развитии.

Достижения электроники перевернули образ жизни современного человека. Мы уже не мыслим свое существование без компьютера, сотового телефона, телевизора и т.д. Развитие электроники произошло благодаря успешному освоению человеком нового материала – кремния.

Придумывая и развивая новые способы получения и обработки материалов, человек создавал новые *технологии*. Слово «технология» произошло от греческих слов «*techne*» – искусство, мастерство, умение и «*logos*» – наука.

Можно дать следующее определение: *технология* – это совокупность средств и методов обработки, изготовления, изменения состояния, свойств, формы сырья или материала в процессе производства продукции.

Для того чтобы изготовит каменный топор или компьютер, нужно владеть технологией – набором методов и средств обработки исходных материалов и получения из них конечного продукта.

Технология изменяет качество или первоначальное состояние материи в целях получения материального продукта. Задача технологии – превратить знания человека о мире и природе в продукт, необходимый и полезный для человека.

В процессе обработки материалов и производства продукции человек осваивает материалы различного геометрического размера.

Макроскопическими («macro» – большой) называют объекты, которые человек видит невооруженным глазом. В течение тысячелетий человек использовал в быту и технике макроскопические тела, состоящие из большого числа атомов, будь это каменный топор или авиалайнер. Дерево, кошка, стул и т.д. – это объекты макроскопического мира. Технологии изготовления чашки, топора, автомобиля и т.д. – это технологии макроскопического мира.

С изобретением оптического микроскопа человек открыл для себя объекты микромира.

Микроскопическими («micro» – маленький) называют объекты, размер которых лежит в диапазоне 1-100 мкм. Напомним, что приставка *микро-* означает одну миллионную часть чего-либо. Единица длины в 1 мкм равна 10^{-6} м или 0,0001 см. Биологическая клетка, эритроцит крови и т.д. – это объекты микромира. Получение электронных микросхем, генная модификация – это примеры технологий микромира.

Нанометровыми называют объекты размером от 1 до 100 нм. Приставка нано (от греч. *nanos* – карлик) означает одну миллиардную (10^{-9}) долю какой-либо единицы. Например, нанометр – одна миллиардная доля метра (1 нм = 10^{-9} м). В качестве пояснений на приведенном ниже рисунке показаны размеры объектов природного и искусственного мира на логарифмической шкале.

Атомы и мельчайшие молекулы имеют размер порядка от 0,1 до 1 нанометра (для сравнения: человеческий волос приблизительно в 60 000 раз толще одной молекулы). На этом уровне стираются границы между такими науками, как физика, химия, биология.

Под термином «*нанотехнологии*» понимают создание и использование материалов, устройств и систем с характерными нанометровыми размерами. Нанотехнологии позволяют работать с объектами атомного и молекулярного масштаба.

НАНОМИР

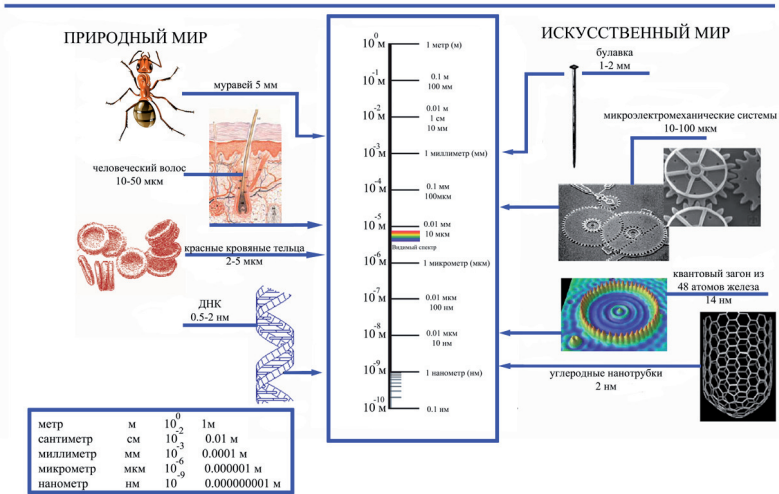


Иллюстрация к понятию нанометра:
соотнесение объектов и их размеров на логарифмической шкале

Человек всегда стремится создавать удобные для себя технические устройства. Очень часто удобство связано с уменьшением размеров того или иного устройства. Согласитесь, что плоский телевизор удобнее телевизора кубической формы. Если первые компьютеры занимали несколько комнат, то современный компьютер легко помещается в сумке или кармане одежды. Развитие современных технологий часто сопровождается процессом *миниатюризации* – уменьшением размеров продукта технологии.

Ученым и специалистам, работающим в области электроники, известна закономерность, обнаруженная Г.Э. Муром. Данная закономерность говорит об удвоении вычислительных возможностей микропроцессоров за счет повышения плотности чипов и уменьшения их размеров каждые два года. Этот закон оказался универсальным и уже 40 лет выполняется также в других областях «критических» технологий, таких как молекулярная

биология, микромеханика, микросистемная техника. Продолжение этого закона на ближайшее будущее неизбежно приводит электронику от микроструктур к *наноструктурам*: транзисторы и другие элементы вскоре должны будут состоять из считанного числа атомов.

Сегодня нанотехнологии являются продолжением современных микроэлектронных, оптических, биологических и других технологий.

В истории развития человечества можно выделить несколько важных исторических этапов, связанных с освоением новых материалов и технологий.

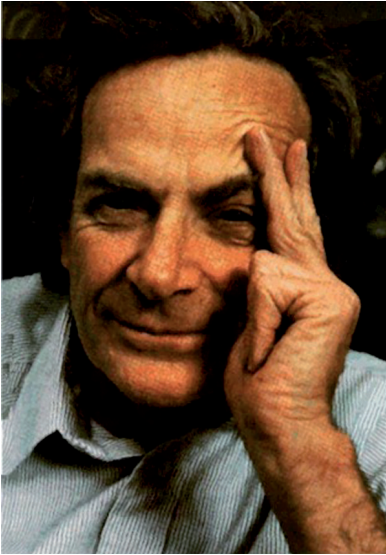
Первая научно-техническая революция – *индустриальная*, или *энергетическая* – условно отсчитывается от получения Д. Уаттом в 1769 году основного патента на усовершенствованный паровой двигатель, который резко увеличил производительность труда на всех видах производства, в сельском хозяйстве и на транспорте. Научно-технический переворот произошел благодаря технологиям изготовления продукции из железа. Продукты этой технологии связаны с привычным нам макромиром.

В 60-х годах XX века, с началом развития микроэлектроники, началась вторая (*информационная*) научно-техническая революция. Автомобили и другие средства передвижения, станки и приборы оставались макроскопическими телами (так как единицей масштаба служат размеры человеческого тела), но управляющие элементы, устройства для передачи и приема информации становились все сложнее, а составляющие их единицы (транзисторы, конденсаторы, сопротивления) – все миниатюрнее. Вторая научно-техническая революция связана с кремниевыми технологиями, реализованными на микроуровне.

Ученые предполагают, что ближайшие десятилетия станут эпохой нанотехнологий – третьей научно-технической революцией. Как заявил известный американский физик Э. Теллер: «Тот, кто раньше других овладеет нанотехнологией, займет ведущее место в техносфере XXI века».

Что такое нанотехнологии?

Первое упоминание методов, которые впоследствии будут названы нанотехнологией, связывают с известным выступлением



Ричард Филипс Фейнман

Р. Фейнмана «Там внизу много места», сделанным в 1959 году в Калифорнийском технологическом институте на ежегодной встрече Американского физического общества, в котором заявил: «Насколько я вижу, принципы физики не запрещают манипулировать отдельными атомами». Он ввел понятие нанотехнологии как совокупности методов производства продуктов с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами.

Термин «нанотехнология» является русским эквивалентом английского словосочетания «nanotechnology». Нанотехнологии имеют дело с материалами и объектами размером менее 100 нм хотя бы в одном из пространственных измерений.

Однако размерный фактор или привязка к масштабам в нанометры – не самое главное в нанотехнологиях. Самым важным и определяющим является наличие новых квантовых свойств, связанных с уменьшением размеров объекта до наноразмерного.

Глава 1. КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ

Уникальные свойства наноматериалов определяются тем фактом, что с размера менее 100 нм становятся существенными квантовые эффекты, которые подчиняются законам квантовой механики. Днем рождения *квантовой механики* считается 14 декабря 1900 года, когда Макс Планк на заседании Немецкого физического общества сделал предположение, что энергия света излучается квантами (квант от лат. *quant* – сколько). При этом энергия одного кванта должна быть пропорциональна частоте:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.1)$$

где $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; $\hbar = h/2\pi$ и $\omega = 2\pi\nu$. Соответственно энергия светового потока будет равна:

$$E_n = n h\nu \quad (1.2)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ – целые числа или количество квантов.

Слово «квант» дало название квантовой механике. Под квантованием энергии понимается тот факт, что энергия может принимать только дискретные значения из какого-либо разрешенного набора значений. Данный факт становится актуальным при рассмотрении атомов и молекул, а также квантовых точек. Энергия квантовых точек, как и у атомов, принимает дискретные значения, поэтому квантовые точки иногда называют искусственными атомами.

В 1927 году произошла квантовая революция в физике – были экспериментально обнаружены волновые свойства электрона. Независимо друг от друга два исследователя К.Д. Дэвиссон и Джордж Томсоном обнаружили явление дифракции электронов на монокристаллах никеля. Гипотезу о волновой природе частиц выдвинул в 1924 году французский ученый Луи де Бройль, и уже через три года она подтвердилась. Согласно его предположению свободное движение частицы с массой m и скоростью v можно

представить как монохроматическую волну, называемую также *волной де Бройля*, с длиной волны

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.3)$$

и распространяющуюся в том же направлении, в котором движется частица (рис. 1.1).

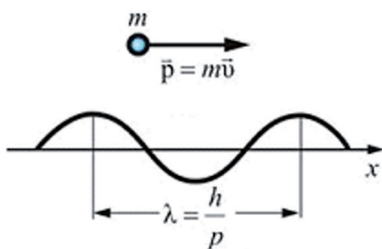


Рис. 1.1. Схематичное изображение волны де Бройля (импульс частицы $p=mv$)

Длина волны мячика массой 0,20 кг, движущегося со скоростью 15 м/с, равна $2,2 \cdot 10^{-34}$ м. В мире не существует инструментов, позволяющих определить такую малую величину, поэтому нам не видны волновые свойства мячика. Напротив, длина волны электрона, ускоренного разностью потенциалов в 100 В, равна $1,2 \cdot 10^{-10}$ м, или 0,12 нм, что как раз соответствует межатомному расстоянию в кристалле никеля.

Из формулы (1.3), видно, что, меняя энергию электрона, можно менять его длину волны. Этот факт с успехом используется в современных электронных микроскопах, когда, управляя энергией электронов, меняют его длину волны и, соответственно, разрешающую способность микроскопа.

После открытия волновых свойств электрона квантовая механика, а затем и ядерная физика получили бурное развитие. Кроме атомной энергетики успехам квантовой физики также обязана и теория твердого тела, которая изучает закономерности строения вещества на макро-, микро- и наноуровнях. Основные эффекты, применяемые в нанотехнологиях, связаны с зонной теорией, или теорией энергетических зон.

Нанотехнология, в отличие от ядерной физики, имеет дело не с атомами, а с молекулами, кластерами и нанокристаллами. Мо-

лекула, как правило, состоит из нескольких атомов, кластер – из нескольких десятков и сотен атомов, нанокристалл – из нескольких сотен и тысяч атомов, а монокристалл – из более чем 10^{18} атомов. Интересно, что при переходе от единичного атома к молекуле, кластеру или нанокристаллу в расположении энергетических уровней происходят существенные изменения.

Первые три значения из энергетического набора значений одиночного атома, называемого также спектром значений, представлены на *рис. 1.2 а*.

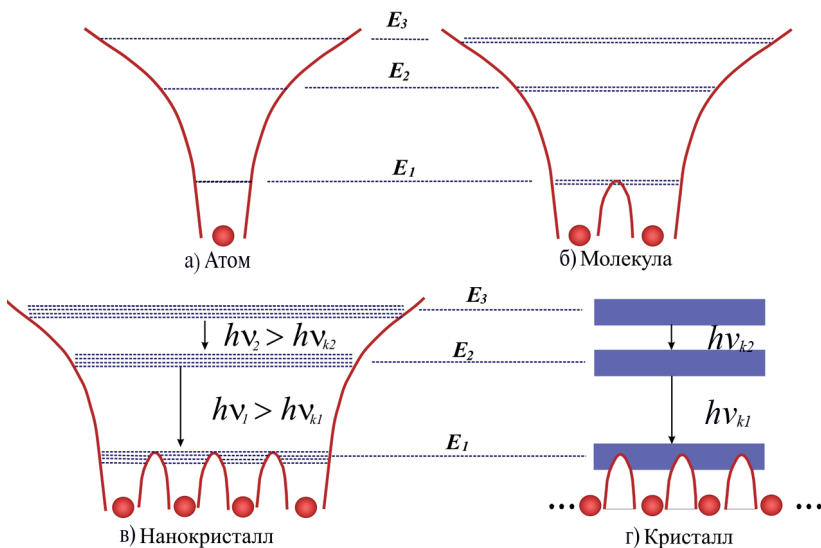


Рис. 1.2. Расположение уровней в атоме (а), молекуле (б), нанокристалле (в), кристалле (г)

Согласно принципу Паули на одном энергетическом уровне запрещается нахождение более двух электронов. В результате при приближении одного атома к другому уровни расщепляются на два (*рис. 1.2 а, б*). При добавлении десятков, сотен и тысяч атомов уровни расщепляются на такое же количество подуровней

(рис. 1.2 в). Таким образом, образуется нанокристалл, расстояние между уровнями уменьшаются, но они остаются дискретными и различимыми. В том случае, когда образуется монокристалл (рис. 1.2 г), количество атомов становится равным 10^{18} и более, а расстояние между уровнями – порядка 10^{-18} эВ, следовательно, уровни становятся неразличимыми.

Непрерывную группу энергетических уровней принято называть *зоной*.

Выделяют разрешенную и запрещенную зоны.

Разрешенная зона – зона, где находятся уровни энергии, электрону там находится разрешено.

Запрещенная зона – зона, где уровней нет, и электрону там находится запрещено.

При переходе от кристалла к нанокристаллу видно, что переходы между уровнями увеличиваются (рис. 1.2 г, в). Данный эффект получил название квантоворазмерного эффекта – при уменьшении размера наночастиц энергия между энергетическими переходами, а значит и энергия квантов излучения увеличивается. Именно поэтому цвета окраски и излучения коллоидных растворов наночастиц зависят от их размера. Квантоворазмерный эффект играет огромную роль в нанотехнологиях. Например, варьируя технологическими параметрами размер нанокристаллов, можно получать различные цвета электролюминесценции.

Энергетическая зона, образованная валентными электронами носит название *валентной зоны*.

Зона, лежащая выше валентной, называется *зоной проводимости*.

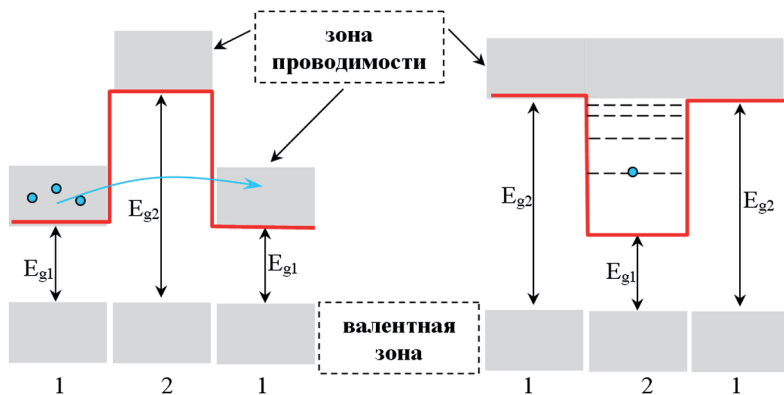
Кристаллы являются диэлектриками или проводниками (металлами) в зависимости от того, как заполнены их валентная зона и зона проводимости.

В диэлектриках валентная зона заполнена электронами, а зона проводимости – пуста.

Металлы отличаются от диэлектриков тем, что в них зона проводимости заполнена частично, а валентная зона – полностью.

Полупроводники – это частный случай диэлектриков: при низкой температуре (менее 150-200 К) у них валентная зона тоже заполнена, а зона проводимости практически пуста. Особенностью полупроводников, по сравнению с другими диэлектриками, является сравнительно узкая запрещенная зона. За счет энергии теплового движения часть электронов уже при комнатной температуре может ее преодолеть и оказаться в зоне проводимости. Ситуация похожа на испарение жидкости, когда самые быстрые молекулы могут покинуть ее поверхность и перейти в воздух. Электроны в зоне проводимости могут направленно двигаться в электрическом поле и создавать ток, а электроны в валентной зоне – не могут. Поэтому при низких температурах полупроводники ток не проводят, а при высоких – проводят. Отсюда и название – полупроводник.

Комбинируя два типа полупроводников с запрещенными зонами E_{g1} и E_{g2} можно получить либо потенциальный барьер, либо квантовую яму (рис. 1.3).



а) Барьер

б) Квантовая яма

Рис. 1.3. Формирование квантовых барьеров (а) и квантовых ям (б)

Вначале в качестве простого примера рассмотрим потенциальный барьер в классическом случае – шарик катится в поле силы тяжести.

Кривая на *рис. 1.4 а* изображает его траекторию, «горка» называется **потенциальным барьером**, потому что с высотой h подъема шарика его потенциальная энергия должна возрастать, а кинетическая энергия из-за этого – падать.

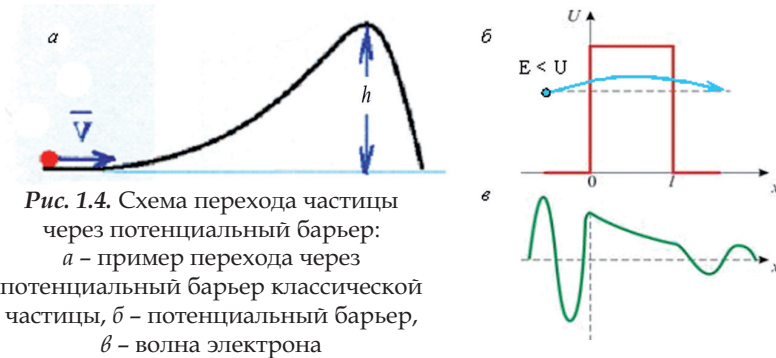


Рис. 1.4. Схема перехода частицы через потенциальный барьер: *а* – пример перехода через потенциальный барьер классической частицы, *б* – потенциальный барьер, *в* – волна электрона

Высотой потенциального барьера называется потенциальная энергия частицы на «вершине горки» $U = mgh$ (m – масса частицы, g – ускорение свободного падения).

Если кинетическая энергия частицы $E_{кин}$ больше высоты потенциального барьера U – частица перекатится на другую сторону. Если $E_{кин}$ меньше U – частица вкатится только на часть «склона на горки» и покатится назад, то есть она отразится от барьера.

Потенциальный барьер может соответствовать любому другому виду потенциальной энергии (например, потенциальный барьер, образованный комбинацией полупроводников с разной запрещенной зоной (*рис. 1.3 а*)). Электроны, находящиеся слева от барьера, имеют энергию, недостаточную для его преодоления. Внутри полупроводника 2 эти электроны попасть не могут, поскольку значения их энергий внутри барьера запрещены – они попадают в запрещенную зону. Несмотря на это, в случае если

размер барьера составляет несколько атомных слоев, часть потока электронов способна проникнуть за барьер. Данный эффект получил название *туннелирования* – прохождение электрона как бы сквозь туннель в барьере.

Эффект туннелирования имеет исключительно квантовую природу и связан с волновыми свойствами электрона. Чем «тоньше» барьер геометрически и чем меньше разность между высотой барьера U и $E_{кин}$ квантовой частицы, тем больше шансов у электрона пройти этот барьер. В соответствии с гипотезой де Бройля частице с массой m и скоростью v соответствует длина волны $\lambda_0 = 2\pi\hbar/mv$. Например, для электрона, имеющего скорость 106 м/с (такую скорость он приобретет в вакууме за счет разности потенциалов в 3 В) λ_0 составит несколько межатомных расстояний. Если ширина барьера d меньше или равна λ_0 , то случай перехода частицы через барьер становится возможным.

Туннельный эффект в интересующем нас простейшем случае означает следующее. Если квантовая частица находится по одну сторону потенциального барьера U , то существует возможность ее проникновения по другую сторону барьера, даже если ее полная энергия меньше U . *Туннелирование, волновые свойства частиц, спин и квантование уровней энергии* – все это проявления квантовой природы.

Интересно, что квантование уровней энергии происходит не только в атоме, но и в квантовых ямах (*рис. 1.3 б*) в том случае, если их размер составляет несколько атомных слоев. Видно, что движение электрона внутри ямы ограничено справа и слева, поскольку значения его энергии запрещены в этих областях. Если стенки ямы будут очень высокими, внутри ямы смогут существовать только стоячие волны, т.е. когда в яме будет укладываться только целое число полуволин:

$$l = \frac{\lambda}{2} n, \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{2l}{n},$$

где l – ширина ямы, n – целое число.

Вспоминая, что импульс и волна де Бройля связаны соотношением $p = \frac{h}{\lambda}$, можно найти разрешенные энергии в квантовой яме:

$$E = \frac{m\omega^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{8ml^2} n^2,$$

где p – импульс электрона, m – его масса, h – постоянная Планка.

Поскольку электрон стремится занять минимальное энергетическое положение, он будет находиться на нижнем уровне и самостоятельно не сможет выбраться из ямы. Такой процесс называют захватом электрона или блокадой. Чтобы электрон освободился, ему необходимо передать энергию, равную разности переходов энергий в яме, например, в виде кванта света. И, наоборот, при протекании тока через такую систему электроны будут излучать кванты света только с длинами волн, строго определенными переходами между уровнями энергий. На этом эффекте построены большинство современных полупроводниковых диодов и лазеров.

Геометрически квантовая яма представляет собой структуру «сэндвича», т.е. совмещенную структуру трех плоскостей из разных полупроводниковых материалов. Ограничение движения электрона в этом случае происходит только в направлении, перпендикулярном плоскостям. В двух остальных направлениях ограничение движения отсутствует, и электроны вдоль плоскостей двигаются свободно. Похожая картина наблюдается в квантовых нитях и квантовых точках (рис. 1.5). В квантовых нитях движение электронов ограничено в направлениях, перпендикулярных направлению нити. Вдоль нити электроны движутся свободно. В квантовой точке ограничение движения существует во всех направлениях. Электроны как бы заперты в такой структуре. Если квантовую точку зарядить отрицательно, то при отсутствии внешних воздействий этот заряд будет сохраняться сколько угодно долго. Такие структуры предполагается использовать для эле-

ментов полупроводниковой памяти в будущих сверхбыстродействующих компьютерах. Разнообразие наноматериалов огромно, поскольку сочетание нескольких материалов с известными свойствами в одной структуре может привести к появлению новых свойств. Поэтому свойства наноматериалов во многом определяются их структурой и возникающими вследствие этого квантовыми ограничениями. Как раз способам получения наноматериалов, их свойствам и областям применения посвящена следующая глава.

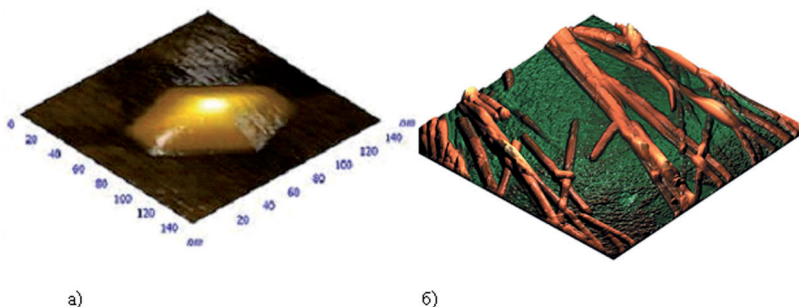


Рис. 1.5. Примеры квантовых нитей и квантовых точек:
а) квантовая точка InAs, полученная на подложке InP (размер изображения (140 × 140) нм); б) квантовые нити, полученные реакцией метилфосфорной кислоты, этанола и алюминия (размер изображения (8 × 8) мкм)

Контрольные вопросы

1. Как волновые свойства света и электрона проявляются в экспериментальных наблюдениях?
2. В чем состоит гипотеза де Бройля?
3. Каким образом формируются энергетические зоны в материале?
4. В чем отличие разрешенных и запрещенных зон?
5. Какие фундаментальные отличия в заполнении энергетических зон у металлов, диэлектриков и полупроводников?
6. Каким образом формируются квантовые ямы и потенциальные барьеры в многослойных полупроводниковых структурах?
7. В чем состоит сущность процесса туннелирования?

8. По каким причинам уровни энергии в квантовой яме дискретизируются?
9. В чем состоит квантоворазмерный эффект?

Литература

1. Сайт Центра довузовской подготовки Томского политехнического университета // <http://ens.tpu.ru>
2. Мигдал А.Б. Квантовая физика для больших и маленьких. М.: Наука. 1989. 144 с. (Б-чка «Квант». Вып. 75).
3. Сайт школ московского округа // <http://schools.keldysh.ru>
4. Демиховский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 80-86.
5. Физика: учебник для 11 класса с углубленным изучением физики / под ред. А.А. Пинского, О.Ф. Кабардина. М.: Просвещение, 2005.

Глава 2. НАНОМАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

2.1. Классификация наноматериалов

Под структурой понимают особенности в строении, форме, размере материала. В природе встречаются материалы, имеющие структуру шара, иглы, диска, снежинки, дерева, нити, ракушки и т.д. Наноструктурными материалами (или просто наноматериалами) называют материалы, обладающие структурой нанометрового размера.

При переходе вещества от макроразмеров к наноразмерам происходит резкое изменение их свойств. Изменения связаны с двумя основными причинами: увеличением доли поверхности и изменением электронной структуры в силу квантовых эффектов.

Свойства атомов, находящихся вблизи поверхности, отличаются от свойств атомов, находящихся в объеме материала, поэтому поверхность материала можно рассматривать как особое состояние вещества. Чем больше доля атомов, находящихся на поверхности, тем сильнее эффекты, связанные с поверхностью. Особенности электронной структуры нанобъектов объясняются усилением квантовых свойств, связанных с уменьшением размеров. *Корпускулярно-волновой дуализм* позволяет приписать каждой частице определенную длину волны. В частности, это относится к волнам, характеризующим электрон в кристалле, к волнам, связанным с движением элементарных атомных магнетиков и пр. Необычные свойства наноструктур затрудняют их тривиальное техническое использование и одновременно открывают совершенно неожиданные технические перспективы.

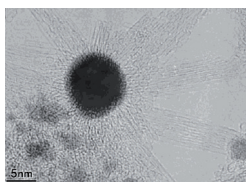
Известно, что наночастицы некоторых веществ обладают неплохими каталитическими и адсорбционными свойствами. Некоторые наноматериалы обладают уникальными оптическими

свойствами, например, сверхтонкие пленки органических веществ используют при изготовлении солнечных батарей.

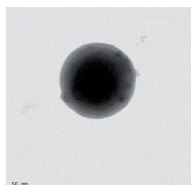
В настоящее время технологи научились получать достаточно большое число разнообразных наноматериалов. Современная наука классифицирует следующие виды наноматериалов: *наночастицы, фуллерены, нанотрубки и нановолокна, нанопористые структуры, нанодисперсии, наноструктурированные поверхности и пленки, нанокристаллические материалы*. Рассмотрим их более подробно.

2.1.1. Наночастицы

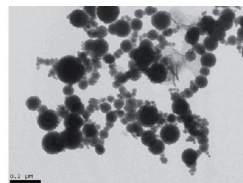
Наночастицами называют частицы, размер которых меньше 100 нм. Наночастицы состоят из 10^6 или меньшего количества атомов, и их свойства отличаются от свойств объемного вещества, состоящего из таких же атомов (см. *рис. 2.1*).



Кластер железа с растущими углеродными нанотрубками



Одиночный кластер железа



Скопление кластеров железа

Рис. 2.1. Металлические кластеры

Наночастицы, размер которых меньше 10 нм, называют *нанокластерами*. Слово кластер произошло от английского «cluster» – скопление, гроздь. Обычно, в нанокластере содержится до 1000 атомов.

Многие физические законы, справедливые в макроскопической физике (макроскопическая физика «имеет дело» с объектами, размеры которых много больше 100 нм), для наночастиц

нарушаются. Например, несправедливы известные формулы сложения сопротивлений проводников при их параллельном и последовательном соединении. Вода в нанопорах горных пород не замерзает до $-20\dots-30^{\circ}\text{C}$, а температура плавления наночастиц золота существенно меньше по сравнению с массивным образцом.

В последние годы во многих публикациях приводятся эффектные примеры влияния размеров частиц того или иного вещества на его свойства – электрические, магнитные, оптические. Так, цвет рубинового стекла зависит от содержания и размеров *коллоидных* (микроскопических) частиц золота. Коллоидные растворы золота могут дать целую гамму цвета – от оранжевого (размер частиц меньше 10 нм) и рубинового (10-20 нм) до синего (около 40 нм). В Лондонском музее Королевского института хранятся коллоидные растворы золота, которые получены еще Майклом Фарадеем в середине XIX века, впервые связавшим вариации их цвета с размером частиц.

Доля поверхностных атомов становится все больше по мере уменьшения размеров частицы. Для наночастиц практически все атомы «поверхностные», поэтому их химическая активность очень велика. По этой причине наночастицы металлов стремятся объединиться. Вместе с тем в живых организмах (растениях, бактериях, микроскопических грибах) металлы, как оказалось, часто существуют в виде *кластеров*, состоящих из объединения сравнительно небольшого числа атомов.

Рассмотрим кластер сферической геометрии, состоящий из i атомов. Объем такого кластера можно записать в виде:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \nu i, \quad (2.1)$$

где R – радиус нанокластера, ν – объем, приходящийся на одну частицу.

Будем считать, что объем, приходящийся на одну частицу, можно представить в виде:

$$v = \frac{4}{3}\pi a^3, \quad (2.2)$$

где a – средний радиус одной частицы.

Тогда можно записать:

$$R = a i^{1/3}. \quad (2.3)$$

Для большинства нанокластеров размер a равен примерно 0,1 нм. Из (2.3) легко оценить, что кластер из 1000 частиц будет иметь размер порядка 1 нм.

Важной характеристикой нанокластеров является площадь их поверхности:

$$S = 4\pi R^2 = 4\pi a^2 i^{2/3}. \quad (2.4)$$

Число атомов на поверхности i_s связано с площадью поверхности через соотношение:

$$S = s i_s = 4\pi a^2 i_s, \quad (2.5)$$

где s – площадь, занимаемая одним атомом на поверхности кластера.

Рассмотрим соотношение числа атомов на поверхности к числу атомов в объеме:

$$\frac{i_s}{i} = \frac{Sv}{sV} = \frac{v}{Rs} = \frac{a}{R} = \frac{1}{i^{1/3}} \quad (2.6)$$

Как видно из формулы (2.6), доля атомов на поверхности кластера быстро уменьшается с ростом размера кластера. Заметное влияние поверхности проявляется при размерах кластеров, меньших 100 нм.

В качестве примера можно привести наночастицы серебра, которые обладают уникальными антибактерицидными свойствами. То, что ионы серебра способны нейтрализовать вредные бактерии и микроорганизмы, известно достаточно давно. Установлено, что наночастицы серебра в тысячи раз эффективнее борются с бактериями и вирусами, чем многие другие вещества.

Наночастицы серебра активно используются в косметике, зубной пасте, дезинфицирующих средствах и т.д. Их уникальные свойства объясняются высокой химической активностью.

2.1.2. Фуллерены. Нанотрубки и нановолокна

В нанохимии очень велико значение углерода, что во многом связано с открытием фуллеренов и нанотрубок.

Фуллерены – кластеры из более чем 40 атомов углерода, по форме представляющие сфероподобные каркасные структуры, напоминающие по форме футбольный мяч (рис. 2.2). Фуллерены получили свое название в честь архитектора Фуллера, который придумал подобные структуры для использования их в архитектуре.

Наиболее устойчив фуллерен C_{60} , который был обнаружен Крото с сотрудниками в 1985 году. По мере исследования фуллеренов были получены кластеры, содержащие различное число атомов углерода – от 36 до 540.

В 1991 году японский ученый Сумио Ииджима обнаружил длинные углеродные структуры, получившие название **нанотрубок**.

Фуллерены и нанотрубки – наиболее исследуемые объекты нанотехнологий, обладающие рядом удивительных свойств и получившие широкое применение в науке и технике.

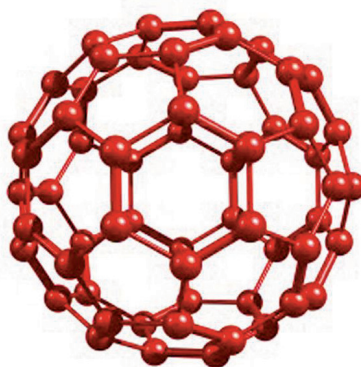


Рис. 2.2. Модель фуллерена

2.1.3. Нанопористые вещества

Вспомните, как выглядит губка или мочалка в вашей ванне. Это пример пористых (от греч. *porus* – проход, канал) материалов (рис. 2.3). Мхи, лишайники, водоросли также являются пористыми материалами. Пористые материалы характеризуются наличием большого количества пустоты в своем объеме. Эту пустоту называют порами.

Численной характеристикой пористых веществ является пористость ρ :

$$\rho = \frac{V_{por}}{V} \cdot 100\%,$$

где V_{por} – объем пор, V – объем материала.

Для некоторых пористых материалов пористость может достигать 80-90%. Пористые материалы могут заполнять свои пустоты в объеме водой, другой жидкостью или газом. Поэтому пористые материалы применяют в качестве фильтров, сит, сорбентов. *Сорбенты* – вещества, которые используются для поглощения различных химических элементов. Примером сорбента является активированный уголь.

Нанопористые вещества представляют собой пористые вещества с нанометровым размером пор. Размеры нанопор находятся в пределах 1-100 нм. Выделяют также *микро-, мезо- и макропористые* материалы, размер пор которых лежит в микрометровом диапазоне (табл. 2.1).

При уменьшении размеров пор у наноматериалов появляются новые способности к фильтрации и сорбции различных химических элементов.

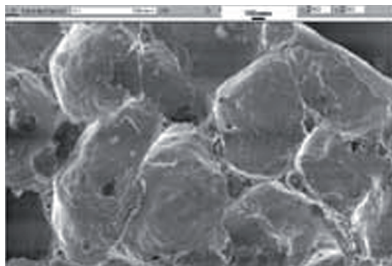


Рис. 2.3. Изображение структуры пеностекла, полученное на электронном микроскопе

Соотношение между названием пористых материалов и средним размером пор в них

Тип пор	Диаметр пор (d), мкм
Микропоры	$d < 2$
Мезопоры	$2 < d < 50$
Макропоры	$d > 50$

Интересным примером пористых материалов является пористый кремний. Пористый кремний считается перспективным во многих областях электроники, в том числе для создания источников видимого излучения на кремнии, которые в чистом кремнии создать нельзя. Пористый кремний получают путем анодного травления. Для этого пластину монокристаллического кремния помещают в электрохимическую ячейку, содержащую слабый раствор плавиковой кислоты. Присоединяют к положительному электроду – аноду и пропускают слабый постоянный электрический ток (рис. 2.4).

С течением времени электрический ток и ионы фтора травят поверхность. Образуются вертикальные поры, проникающие вглубь кремния (рис. 2.5). Соседние поры могут соединяться,

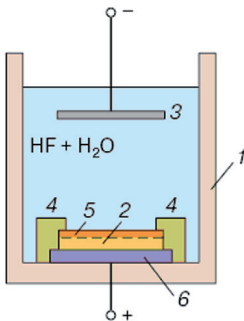


Рис. 2.4. Анодное получение пористого кремния: 1 – корпус, 2 – пластина кремния, 3 – катод, 4 – изолятор, 5 – растущий пористый слой, 6 – анод

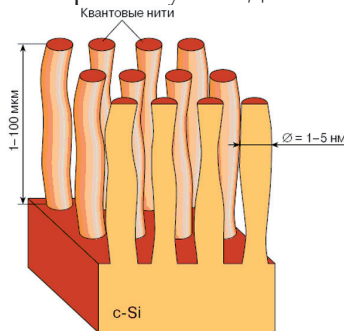


Рис. 2.5. Модельное представление пористого кремния

оставляя столбики кремния диаметром в несколько нанометров. Процессом травления можно управлять, изменяя силу тока и концентрацию ионов фтора.

2.1.4. Нанодисперсии

Нанодисперсии – системы, состоящие из жидкой фазы с равномерно растворенными в ней наночастицами (рис. 2.6). Сегодня нанодисперсии в основном применяются в медицине и косметике.

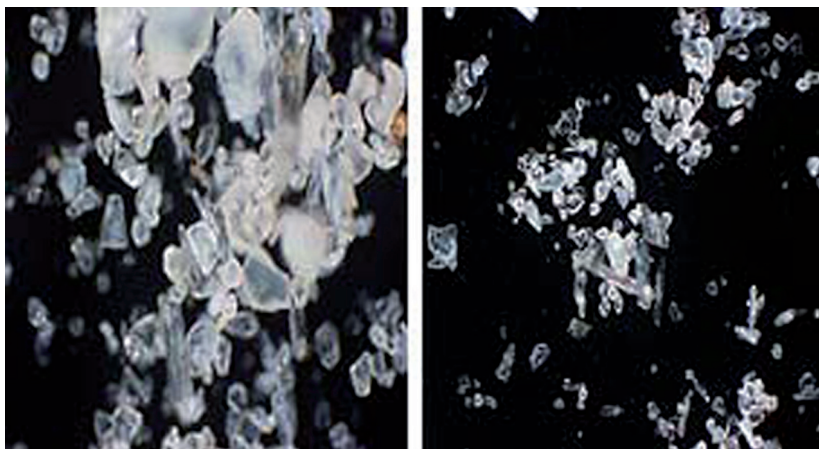


Рис. 2.6. Тонкодисперсный порошок с размером частиц не более 10 микрон из природного слоистого минерала серпентинит, получаемого при помощи тщательного измельчения (в различных масштабах увеличения)

Наночастицы, растворенные в жидкой фазе, можно использовать для транспорта лекарств. Лекарство «прицепляется» к поверхности наночастиц или располагается в их объеме. Наночастицы выполняют функцию «трамвая» для лекарств, доставляя и высаживая их на остановке «больной орган».

Нанодисперсии активно применяются в косметике. Оказывается, косметические омолаживающие и восстанавливающие препараты

легче проникают в клетки биологических тканей, если их поместить в специальный *наноконтейнер*.

2.1.5. Наноструктурированные поверхности и пленки

Вы, возможно, наблюдали на поверхности луж радужные пятна. Это пример пленки, которая образовалась из бензина, равномерно «растекшегося» по поверхности воды. Толщина пленок может составлять несколько атомных слоев. Такие пленки являются одним из объектов нанотехнологий.

Самая тонкая пленка состоит из одного атомного слоя вещества, нанесенного на твердую или жидкую поверхность. Такие пленки называют *пленками Ленгмюра – Блоджетт*.

Пленки или слои, собранные из полупроводниковых материалов, называют *гетероструктурами* (рис. 2.7). Гетероструктура может состоять из последовательности десятков полупроводниковых слоев толщиной в несколько нанометров. Полупроводниковые гетероструктуры используются для создания ярких светодиодов, лазеров и других полупроводниковых приборов современной микроэлектроники.

В 2000 году российский ученый Ж.И. Алферов получил Нобелевскую премию по физике за разработку технологий создания гетероструктур.

Гетероструктуры создают методом молекулярно-лучевой, газофазной, жидкостной эпитаксии, а также методом самосборки.

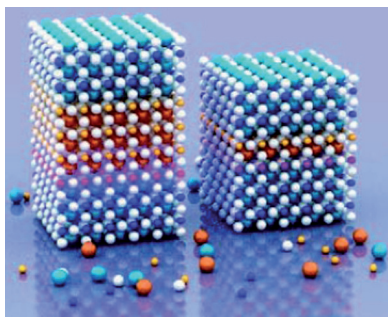


Рис. 2.7. Модель гетероструктуры

2.1.6. Нанокристаллические материалы

Под понятиями «атом» и «молекула» мы представляли минимальные строительные «кирпичики», из которых строится вещество. Оказывается, вещество можно строить не только из кирпичей, но и из целых блоков. В качестве блоков могут выступать нанокластеры и наночастицы. Кристаллические материалы, состоящие из наноразмерных блоков, называются объемными *нанокристаллическими материалами*.

Оказывается, нанокристаллические материалы могут обладать рядом уникальных характеристик. Мы привыкли, что если материал является прочным, то он обладает таким свойством, как хрупкость. Примером очень прочного, но хрупкого материала является стекло. Оказывается, ряд нанокристаллических материалов обладает хорошей прочностью и пластичностью одновременно.

Уникальные механические свойства нанокристаллических материалов связаны с наличием границы раздела наночастиц, из которых собрано вещество. Граница раздела ведет себя как особое вещество, отличающееся от объемного вещества.

В последние годы достигнут значительный прогресс в получении нанокристаллов. Используя методы коллоидной химии, удалось получить в нанокристаллической форме многие известные вещества, в том числе металлы, полупроводники и магнитные материалы. Прогресс в этой области в значительной степени облегчен тем обстоятельством, что в полупроводниках некоторые легко регистрируемые характеристики (например, интенсивность светового излучения) сильно зависят от размеров частиц. Это же обстоя-

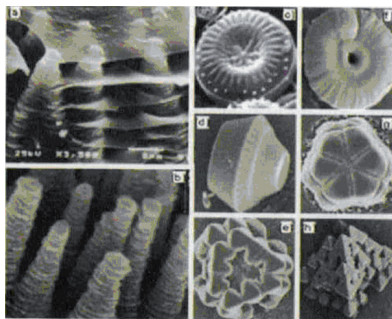


Рис. 2.8. Примеры выращенных нанокристаллов различных веществ

тельство позволило найти некоторые неожиданные применения нанокристаллов, например, для биологической маркировки. Примеры некоторых нанокристаллов приведены на *рис. 2.8*.

К нанокристаллическим материалам можно отнести сплавы, содержащие кристаллы нанометрического диапазона, и одиночные нанокристаллы.

2.2. Технологии получения наноматериалов (технологии «сверху-вниз» и «снизу-вверх»)

Нанотехнологии позволяют создавать и использовать материалы и устройства нанометровых размеров. Существует два подхода при получении нанометровых объектов и изделий. Эти подходы принято называть технологиями «сверху-вниз» и «снизу-вверх».

Технология «сверху-вниз» основана на уменьшении размеров тел механической или иной обработкой, вплоть до получения объектов нанометрового размера. Так, например, наночастицы можно получить, перемалывая в специальной мельнице материал макроскопических размеров.

2.2.1. Литография

В настоящее время литография является одним из основных инструментов получения наноструктур в электронике (*рис. 2.9*). Название «литография» происходит от греческих слов «литос» – камень и «графо» – пишу, что дословно означает «пишу на камне». Литография позволяет создавать наноструктуры на поверхности твердых тел.

В простейшем случае литография состоит из нескольких этапов.

На первом этапе на поверхность твердого тела наносится слой фоторезиста.

Фоторезист – это светочувствительное вещество, которое под

действием излучения изменяет структуру поверхности, на которую нанесено. Далее на поверхность наносится фотошаблон, представляющий собой маску из прозрачных и непрозрачных для излучения участков, иными словами, трафарет для «резьбы» по поверхности твердого тела.

Следующий этап процесса литографии называется *экспонированием*. Поверхность твердого тела с нанесенным на нее фоторезистом и наложенным сверху фотошаблоном подвергается облучению оптическим источником излучения (лампа или лазер). В результате, под прозрачными для излучения участками фотошаблона происходит изменение структуры поверхности, вызванное действием фоторезиста. Измененная фоторезистом часть поверхности может быть удалена вместе с фоторезистом с помощью процедуры *травления*. Химическое травление основано на растворении специальными химическими веществами (травителями) поверхности, изменившей свою структуру под действием облученного фоторезиста. Таким образом можно «вырезать» на поверхности твердого тела достаточно сложные структуры.

Литография является одним из основных этапов создания микросхем – устройств, управляющих электронной техникой. Уменьшение размеров микросхем может быть достигнуто при уменьшении размеров «рисунков», формируемых при литографии.

Характеристикой источника оптического излучения, используемого для «засветки» фоторезиста через фотошаблон является длина волны излучения. Из-за явления дифракции данная величина не может быть больше размера деталей, которые мы хотим

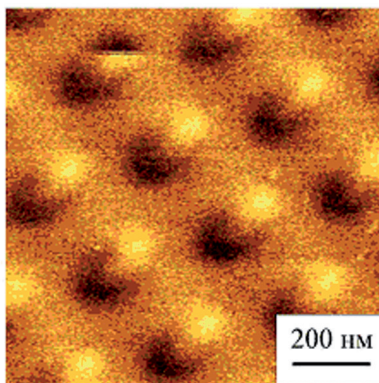


Рис. 2.9. Структура, полученная при помощи литографии

вырезать с помощью литографии. Если мы используем в литографии источник излучения с длиной волны в 1 микрон, то и минимальный размер деталей, которые нам удастся нарисовать, будет таким же. Для того чтобы нарисовать с помощью литографии объект нанометрового размера, необходимо использовать источники дальнего ультрафиолетового излучения с длиной волны в несколько десятков нанометров.

2.2.2. Эпитаксия

Технология «снизу-вверх» сводится к получению наноразмерного объекта путем сборки из отдельных атомов и молекул. В большинстве технологий сборки наноматериалов из отдельных атомов лежит явление конденсации.

Конденсация (от лат. *condenso* – уплотняю, сгущаю) – переход вещества из газообразного состояния в жидкое или твёрдое вследствие его охлаждения или сжатия.

Дождь, снег, роса, иней – все эти явления природы представляют собой следствие конденсации водяного пара в атмосфере. Конденсация пара возможна только при температурах ниже критической для данного вещества. Аналогично молекулам воды, можно «конденсировать» атомы и молекулы других химических элементов. Конденсация, как и обратный процесс – испарение, является примером фазовых превращений вещества.

Процесс фазового превращения из газа в жидкость или из жидкости в твердое вещество протекает за определенное время. На начальной стадии процесса превращения образуются наночастицы, которые затем перерастают в макроскопические объекты. Наночастицы можно получить, если «заморозить» фазовый переход на начальной стадии.

При конденсационном методе получения наночастиц необходимо испарить из макроскопического тела атомы, из которых и будет проходить «сборка». Испарение можно произвести за счет термического или лазерного разогрева макроскопического тела. Испаренные атомы необходимо перенести в область по-

ниженных температур, где и происходит их конденсация в наночастицы. Сложность технологического процесса заключается в создании условий, при которых наночастицы не перерастут в макроскопические тела.

На основе явления конденсации получают фуллерены, углеродные трубки, нанокластеры и наночастицы различного размера.

Управляемая конденсация атомов на поверхности кристалла (подложки) лежит в основе технологии эпитаксии.

Эпитаксия (от греч. *epí* – на, над и греч. *táxis* – расположение, порядок) – ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки) (рис. 2.10).

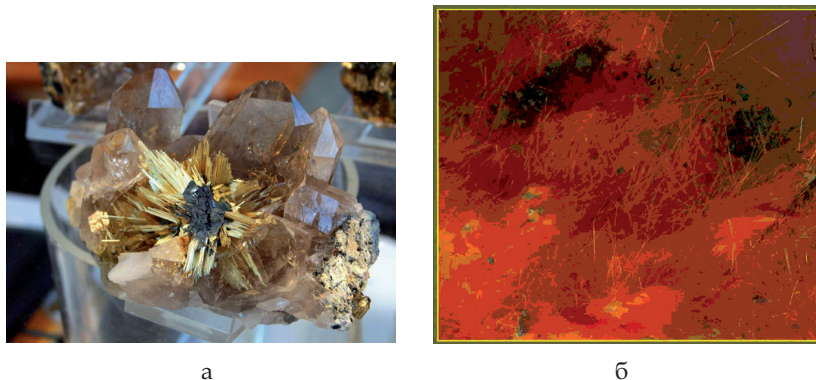


Рис. 2.10. Эпитаксия кристаллов рутила на гематите:
а) сам кристалл (фото); б) отдельная структура кристалла
(электронный микроскоп)

Эпитаксию необходимых атомов на поверхность кристалла можно производить как из жидкой, так и газовой фазы. Процесс эпитаксии обычно начинается с возникновения на подложке отдельных кристалликов, которые, срастаясь друг с другом, образуют сплошную плёнку. Современные методы эпитаксии позволяют наращивать слои толщиной в несколько (даже один!) атомных

слоев, а также последовательно наращивать слои с различными физико-химическими свойствами.

Эпитаксия широко используется в микроэлектронике (транзисторы, интегральные схемы, светодиоды и т. д.), в квантовой электронике (многослойные полупроводниковые гетероструктуры, инжекционные лазеры), в устройствах интегральной оптики; в вычислительной технике (магнитные элементы памяти) и т. п.

Самым современным методом осуществления процесса эпитаксии является молекулярно-лучевая эпитаксия. При этом методе на подготовленную и очищенную подложку направляются потоки отдельных атомов (рис. 2.11). Скорость потока каждого сорта атомов регулируется независимо.

Достигая поверхности подложки, атомы тем или иным способом упорядочиваются (рис. 2.12), образуя необходимые нам структуры.

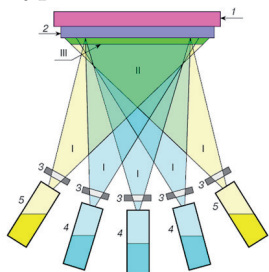


Рис. 2.11. Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии для получения легированных тройных соединений

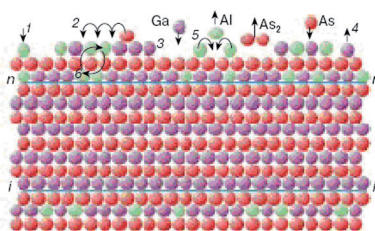


Рис. 2.12. Процесс роста пленки

2.3. Самоорганизация и самосборка в нанотехнологиях

Современную науку всегда интересовали вопросы: Как из отдельных атомов и молекул возникают сложные организмы и системы? Как появились первые живые существа на Земле? Для ответа

на них нужно понять принципы возникновения более сложного из простого. Процесс возникновения сложных упорядоченных структур из более простых называется *самоорганизацией*.

Данное понятие ввел немецкий ученый Герман Хакен: «Самоорганизация – процесс упорядочения в открытой системе за счет согласованного взаимодействия множества элементов – ее составляющих». Самоорганизация связана с формированием более сложной структуры, чем изначальная. В физике и химии самоорганизация представляет собой переход от неупорядоченного движения атомов и молекул к упорядоченным структурам.

Науку о самоорганизующихся системах называют *синергетикой* (греч. *sinergetike* – совместное действие). Главная идея синергетики – идея о принципиальной возможности спонтанного возникновения порядка и организации из беспорядка и хаоса в результате процесса самоорганизации.

Методы синергетики были использованы практически во всех научных дисциплинах: от физики и химии до социологии и филологии.

Самоорганизация – одно из наиболее удивительных явлений природы. В природе известно много самоорганизующихся систем.

В животном мире, в качестве примера, можно привести строительство шестиугольных сот у пчел (рис. 2.13), коллективное поведение муравьев и т.д.

Классическим примером возникновения пространственной упорядоченной структуры является возникновение ячеек Бенара (рис. 2.14).

В 1900 году появилась научная статья этого автора с фотографией структуры, напоминающей пчелиные соты. Данная

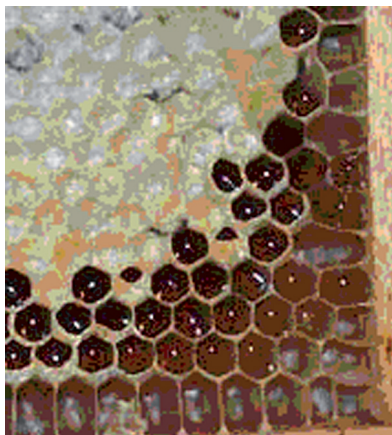


Рис. 2.13. Пчелиные соты (фото)

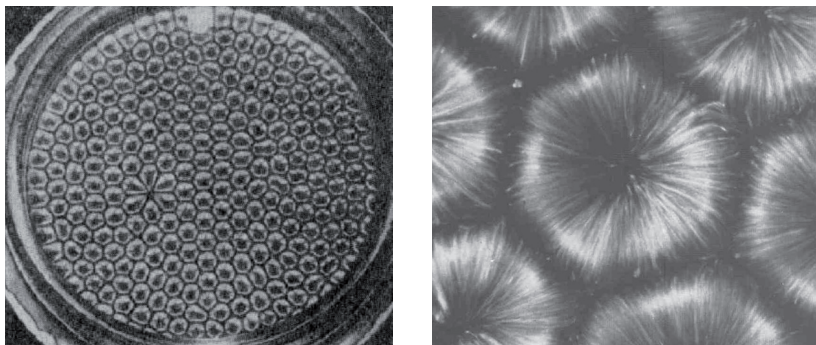


Рис. 2.14. Ячейки Бенара

структура возникала в широком плоском сосуде, наполненном ртутью и подогреваемом снизу. В слое ртути (или другой вязкой жидкости) при разогреве возникает разница температур между нижней и верхней поверхностью. При достижении некоторого критического значения разницы температур в слое ртути можно наблюдать образование одинаковых шестигранных призм. В центральной части такой призмы разогретая снизу жидкость поднимается вверх, а по граням охлажденная жидкость опускается вниз. Такая структура поддерживается за счет неоднородности распределения температуры по толщине слоя жидкости. Неоднородность температуры создается притоком энергии (разогревом) с нижней стороны слоя жидкости и оттоком энергии с верхней поверхности слоя.

2.3.1. Основные свойства самоорганизующихся систем

Теория самоорганизации имеет дело с открытыми нелинейными диссипативными (*диссипативность* – особое динамическое состояние системы, которое можно определить как качественно своеобразное макроскопическое проявление процессов, протекающих на микроуровне) системами, далекими от состояния равновесия.

В термодинамике существует понятие *закртой системы*, т.е.

системы, которая не обменивается со средой веществом и энергией. В соответствии с первым началом термодинамики в закрытой системе энергия сохраняется, хотя и может приобретать различные формы. Для закрытых систем сформулировано второе начало термодинамики, следствием которого является неизбежность перехода любой более организованной и упорядоченной структуры в менее организованную и упорядоченную¹.

Так, например, согласно второму началу термодинамики, запас энергии во Вселенной иссякает, а вся Вселенная неизбежно приближается к «тепловой смерти». Со временем способность Вселенной поддерживать организованные структуры ослабевает, и такие структуры распадаются на менее организованные. Это значит, что Вселенную ждет все более «однородное» будущее.

Примеры эволюции в живой природе показывают нам развитие от простого к сложному, от низших форм организации к высшим, от менее организованного к более организованному. Попытки согласовать второе начало термодинамики с выводами биологических наук долгое время были безуспешными. Классическая термодинамика не могла описывать закономерности открытых систем. И только с введением понятия открытых систем и их изучением появилась такая возможность.

Открытые системы – это системы, которые поддерживаются в определенном состоянии за счет непрерывного притока извне вещества или энергии. Постоянный приток вещества или энергии является необходимым условием существования неравновесных состояний в противоположность замкнутым системам.

¹ То, что в этом мире не бывает чудес (кстати, это одна из самых коротких формулировок второго закона термодинамики) – следствие второго закона термодинамики, согласно которому беспорядок в изолированной системе стремится увеличиться. Иначе говоря, согласно этому закону, игрушки просто мечтают самопроизвольно оказаться под шкафом, под кроватью и в других непредназначенных для них местах. Они разложатся по коробкам в том случае, если система игрушек перестанет быть изолированной, и в нее начнется приток энергии извне в виде вашей кропотливой работы по уборке комнаты.

Живые организмы существуют за счет преобразования внешней энергии в упорядоченную структуру. Рассмотренные выше ячейки Бенара – упорядоченная структура, которая поддерживается за счет притока энергии извне. Ячейки Бенара исчезнут, как только мы перестанем подогревать слой жидкости снизу.

При самоорганизации важным является такое свойство, как *нелинейность систем*. Дать определение этому термину достаточно сложно. Между системой и средой могут иногда создаваться отношения обратной положительной связи. Система влияет на свою среду таким образом, что в среде вырабатываются некоторые условия, которые, в свою очередь, обуславливают изменения в самой этой системе. Последствия такого рода взаимодействия открытой системы и ее среды могут быть самыми неожиданными и необычными. Нелинейные системы, являясь неравновесными и открытыми, сами создают и поддерживают неоднородности в среде.

Благодаря неравновесному протеканию множества микропроцессов система приобретает на макроуровне некоторую интегративную результирующую способность, которая качественно отличается от того, что происходит с каждым отдельным ее микроэлементом. Благодаря диссипативности, в неравновесных системах могут спонтанно возникать новые типы структур, совершаться переходы от хаоса и беспорядка к порядку и организации, возникать новые динамические состояния материи.

2.3.2. Использование самоорганизации в нанотехнологиях

Среди различных перспективных подходов формирования наноструктур все большее значение приобретают нанотехнологии, использующие самоорганизацию. Предполагается, что самоорганизация позволит создавать наноструктуры из отдельных атомов как вышеупомянутая технология «снизу-вверх». Одна из важнейших проблем, стоящих перед нанотехнологией – заставить молекулы группироваться определенным способом, самоорганизовываться, чтобы в итоге получить новые материалы или устройства.

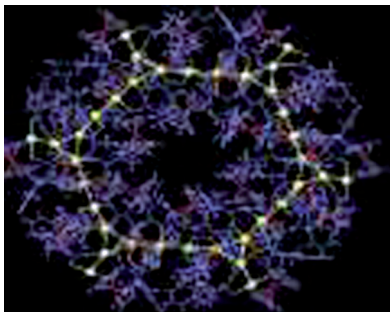


Рис. 2.15. Пример самосборки

Какие наноструктуры можно строить, используя данные технологии? Мы говорим о разных материалах, часто они могут образовываться в процессе самоорганизации. Это позволит создавать устройства, формируя их из атомов и молекул, используя процессы самоорганизации так, как их использует природа. В природе действительно существуют подобные системы и осуществляются подобные процессы. Самым ярким примером является пример сборки сложнейших биологических объектов на основе информации, записанной в ДНК (см., например, рис. 2.15).

Как было раньше? Мы брали, скажем, кусок железа и делали из него молоток, просто убирая все лишнее (технология «сверху-вниз»). Нанотехнология же в ближайшем будущем позволит делать изделия из материалов с «нуля», причем не всегда будет нужно складывать атом к атому «вручную», мы сможем использовать явление самоорганизации, самосборки наноструктур и наноустройств. При этом достаточно трудно ожидать, что на наноуровне возможна искусственная манипуляция отдельными нанообъектами с целью «ручной» сборки материала. Это пока что нецелесообразно (медленно и требует выполнения большого объема работы). Поэтому естественным способом получения наноматериалов может являться самоорганизация.

При определенных условиях микро- или нанообъекты сами начинают выстраиваться в виде упорядоченных структур. Противоречия с фундаментальными законами природы здесь нет – система в данном случае неизолированная, и на нанообъекты оказывается какое-то внешнее воздействие. Однако, в отличие от упомянутых методов, 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.

Многие из вас знают игру в бильярд и укладку шаров в «пирамиду» – в замкнутом объеме шары сами складываются в равносторонний треугольник, причем одним способом. Если же их «насыпать» в большой ящик и немного потрясти, то они самопроизвольно образуют практически идеально упорядоченную структуру. В некоторых случаях атомы одного сорта также можно рассматривать в виде однородных по размеру шаров, которые аналогичным образом упорядочиваются в ограниченном объеме. В химии и кристаллографии даже существует термин «плотнейшая шаровая упаковка».

Аналогично примеру с бильярдными шарами, наночастицы способны самопроизвольно укладываться на поверхности твердых тел. Основными причинами такого «слипания» наночастиц являются различные силы, которые стремятся уменьшить общую площадь поверхности наночастиц и, следовательно, их поверхностную энергию.

Впервые упорядоченные массивы наночастиц золота диаметром ~ 4 нм были получены в 1995 году, а двумя месяцами позже удалось «уложить» монодисперсные пятинанометровые частицы селенида кадмия. Чем однороднее были исходные наночастицы, тем «правильнее» становилась их упаковка в массиве.

Для самособирающихся компонентов все, что требуется от человека – это поместить достаточное их количество в пробирку и позволять им автоматически собраться в нужные конфигурации согласно их естественным свойствам.

На сегодняшний день синтезированы двумерные и трехмерные организованные массивы нанокристаллов Pt, Pd, Ag, Au, Fe,

Co, сплавов Fe-Pt, Au-Ag, наноструктур CdS/CdSe, CdSe/CdTe, Pt/Fe, Pd/Ni и т.д.

Кроме того, для анизотропных наночастиц удалось добиться формирования ориентационно-упорядоченных массивов. Однородные по размеру наночастицы можно «собрать» в пространственно-упорядоченные структуры, представляющие собой одномерные «нити», двумерные плотно упакованные слои, трехмерные массивы или «малые» кластеры. Тип организации наночастиц и структура образующегося массива зависят от условий синтеза, диаметра частиц, природы внешнего воздействия на структуру.

Сегодня известны различные методы самосборки, позволяющие получать полезные упорядоченные структуры из микрочастиц. Для создания особых условий, при которых в конкретной системе происходит самосборка, могут быть использованы гравитационное, электрическое или магнитное поле, капиллярные силы, «игра» на смачиваемости-несмачиваемости компонентов системы и другие приемы. В настоящее время процессы самосборки начинают активно использоваться и в производстве. В частности, известная компания Intel внедряет процессы самосборки для создания компьютерных чипов нового поколения.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «наноматериалы».
2. Какие виды наноматериалов вы знаете?
3. Что называют наночастицами и нанокластерами?
4. Какими причинами вызваны особые свойства наноматериалов?
5. Назовите примеры технологии «сверху-вниз».
6. Назовите примеры технологии «снизу-вверх».
7. Каковы основные этапы технологии литографии?
8. Как происходит процесс эпитаксии?

Задачи

1) При столкновении двух сферических нанокластеров, состоящих из 1000 частиц, произошло их объединение (слияние). Во сколько раз размер образовавшегося нанокластера будет больше размера исходных

нанокластеров? Определите, во сколько раз уменьшится количество атомов, находящихся на поверхности образовавшегося кластера, по сравнению с исходными кластерами.

2) Оцените размер нанокластера из 50 атомов воды. Нанокластер из 50 атомов воды падает на плоскую поверхность и равномерно растекается по ней, образуя плоское круглое пятно, толщиной в 1 атомный слой. Оцените размер образовавшегося пятна.

Литература

1. *Алферов Ж.И.* Наноматериалы и нанотехнологии / Ж.И. Алферов и др. // Нано- и микросистемная техника. 2003. № 8.
2. Нанотехнологии: Азбука для всех / под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
3. *Кобаяси Н.* Введение в нанотехнологию: пер. с яп. / Н. Кобаяси. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
4. *Хартманн У.* Очарование нанотехнологии: пер. с нем. / У. Хартманн. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
5. *Демиховский В.Я.* Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? / В.Я. Демиховский // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5.
6. *Гольдин Л.Л.* Квантовая физика. Вводный курс / Л.Л. Гольдин, Г.И. Новикова. М.: Ин-т компьютерных исследований, 2005.
7. www.physicsweb.org/article/news/7/6/16
8. <http://ru.wikipedia.org/>

Глава 3. ИНСТРУМЕНТЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Минимальный размер объектов, доступный человеческому глазу, составляет на расстоянии наилучшего зрения, равном 25 см, величину порядка 0,1 мм. Для изучения более мелких объектов применяются различные оптические приборы – как простейшие, например лупа, так и более сложные, состоящие из нескольких линз – оптические микроскопы. Современные оптические микроскопы дают увеличение в 1500 раз, это означает, что с их помощью можно различать объекты размером порядка 10^{-7} м, т. е. в сотни нанометров.

На пути дальнейшего увеличения разрешающей способности оптических микроскопов возникают трудности принципиального характера. Дело здесь в существовании так называемого дифракционного предела разрешения (установленного Рэлеем в 70-х годах XIX века): нельзя различить объекты, расстояние между которыми меньше, чем

$$d = 0,61\lambda/n,$$

где λ – длина световой волны, а n – показатель преломления среды.

Как известно, оптический диапазон (т.е. видимый глазом свет) простирается от 400 (фиолетовый) до 800 нм (красный). Таким образом, даже теоретически при помощи самого сильного микроскопа нельзя рассмотреть объекты меньше 200 нм. В этот диапазон попадают живые клетки, размер которых составляет сотни и тысячи нанометров. Атомы, размеры которых не превышают нескольких десятых нанометра, оптическому микроскопу уже недоступны. Естественным выходом в данной ситуации представляется уменьшение длины волны излучения. Причем для того, чтобы при помощи оптического микроскопа можно было различать отдельные атомы, длину волны излучения придётся уменьшить в тысячу раз.

3.1. Электронная просвечивающая микроскопия

В 30-е годы XX века была предложена схема микроскопа, использующего для построения изображения вместо световой волны поток электронов. Изобретение электронного микроскопа стало возможным вследствие бурного развития квантовой механики в начале века. Было установлено, что частицы микромира, в частности электрон, обладают корпускулярно-волновым дуализмом, т.е. обладают свойствами как частицы, так и волны. Оказалось, что электронам присущи интерференция, дифракция и другие свойства, которыми, как считалось до сих пор, обладает только световая волна. В то же время электроны – это заряженные частицы, движением которых можно управлять при помощи электрического и магнитного полей; электронные пучки отклоняются электрическими и магнитными полями примерно так же, как световые лучи оптическими линзами. Поэтому в электронном микроскопе устройства фокусировки и рассеивания электронного пучка называют «электронными линзами». Схема электронного микроскопа, включает следующие элементы: электронная пушка, испускающая поток электронов плюс система электрических (магнитных) линз, фокусирующая поток электронов на исследуемом предмете. Остаётся только каким-то образом превратить изображение в видимое. Этот комплекс проблем был решён, когда в 1932 году немецкие учёные М. Кнолль и Э. Руска построили первый микроскоп, применив магнитные линзы для фокусировки электронов. Этот прибор был предшественником современного *просвечивающего электронного микроскопа*, схема которого приведена на *рис. 3.1*.

Источник света в таких микроскопах представляет собой электронную пушку, источником электронов в которой чаще всего служит нагретая вольфрамовая нить. Испускаемые электроны проходят через электронную линзу-конденсор, регулирующую интенсивность потока излучения, и освещаемую площадь поверхности исследуемого образца, а затем через линзу-объектив

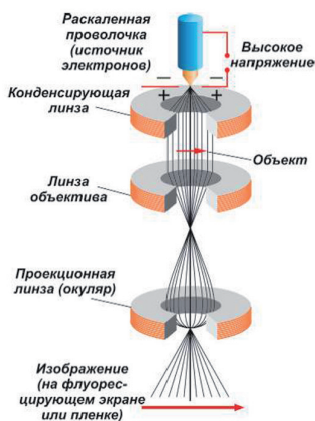


Рис. 3.1. Схема работы просвечивающего электронного микроскопа [1]

тонким (порядка 100 нм), и его изготовление является сложной технической задачей.

проецируются на люминесцентный экран, позволяющий преобразовать «электронную тень» в обычное изображение, которое можно сфотографировать или же наблюдать непосредственно.

Просвечивающий электронный микроскоп имеет несколько принципиальных особенностей: поскольку электронный поток сильно поглощается веществом, то внутри установки должен быть создан вакуум; по этой же причине исследуемый образец должен быть очень

3.2. Электронная сканирующая микроскопия

От проблемы подготовки образца свободен так называемый *растровый (сканирующий) электронный микроскоп* (рис. 3.2). Его конструкция имеет много общего с конструкцией просвечивающего электронного микроскопа. Принципиальное отличие заключается в том, что электронный пучок освещает не всю поверхность исследуемого предмета. Фокусировка происходит в определённой точке, которая при помощи отклоняющей системы перемещается по поверхности, сканируя её.

Электроны, отражённые от поверхности, фиксируются детектором, что даёт возможность получать информацию о её структуре (рис. 3.3). Поскольку в данном случае электроны, участвующие в построении изображения, не проходят через исследуемый образец, то нет ограничений на толщину образца, и его подго-

товка существенно упрощается. Кроме того, нет необходимости поддерживать внутри установки глубокий вакуум, что упрощает конструкцию микроскопа. Хотя схема растрового электронного микроскопа была предложена М. Кноллем в 1935 году, а первая реальная установка была создана М. фон Арденне в 1936 году, развитие по различным техническим причинам она получила лишь в 60-х годах XX века.

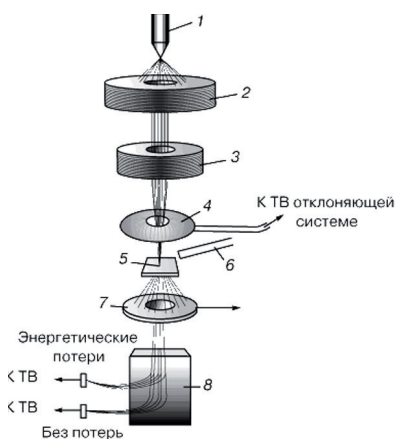


Рис. 3.2. Схема работы растрового электронного микроскопа:
 1 - источник электронов; 2 - ускоряющая система; 3 - магнитная линза; 4 - отклоняющие катушки; 5 - образец; 6 - детектор отраженных электронов; 7 - кольцевой детектор; 8 - анализатор

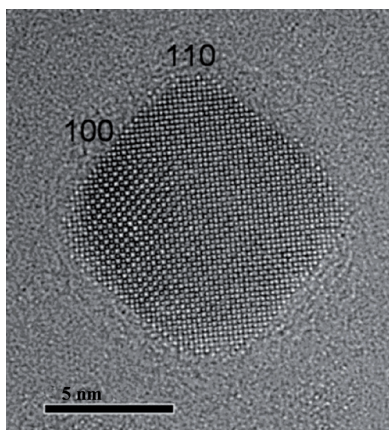


Рис. 3.3. Микрофотография наночастиц CeO_2 , полученная при помощи электронного микроскопа Titan с максимальным разрешением 0,05 нм

На этом же принципе основано, например, построение изображения на экране телевизора (растра).

Разрешающая способность просвечивающих электронных микроскопов достигает 0,05 нм, что даёт возможность получать изображения отдельных атомов и молекул. Разрешающая спо-

способность растровых электронных микроскопов приближается к этой величине и достигает в настоящее время 0,2 нм.

3.3. Полевая ионная микроскопия

Полевой ионный микроскоп был создан немецким учёным Э. Мюллером в 1951 году. По принципу действия ионный микроскоп аналогичен электронному микроскопу. Проходя через объект и испытывая в различных его участках рассеяние и поглощение, ионный пучок фокусируется системой электростатических или магнитных линз и даёт на экране или фотослое увеличенное изображение объекта. Для построения изображения используются ионы так называемого изображающего газа. Для получения ионов изображающего газа используется явление ионизации на поверхности металла молекул или атомов газа в сильном электрическом поле за счёт «туннелирования» электронов в металл. В качестве изображающего газа обычно используется гелий и другие инертные газы.

Принципиальное преимущество ионного микроскопа перед электронным заключается в том, что масса иона во много раз больше массы электрона, поэтому дебройлевская длина волны, определяемая формулой $\lambda = h/mv$, у такой частицы оказывается во столько же раз меньше (при одинаковом ускоряющем напряжении), что теоретически должно привести к соответствующему увеличению разрешения.

В настоящее время создано лишь несколько опытных образцов ионных микроскопов. Дело в том, что получение изображения в ионном микроскопе происходит в весьма специфических условиях: бомбардировка поверхности тяжёлыми ионами приводит к искажению исследуемой поверхности, происходит быстрое «залечивание» вакансий, отрыв выступающих атомов и т.п., что приводит к получению равномерной картины с идеально упорядоченным расположением атомов. Исследование живых объ-

ектов при помощи такого микроскопа невозможно. Кроме того, под действием интенсивного ионного пучка происходит разрушение люминофора экрана.

Разновидностью ионного микроскопа можно считать *ионный проектор* – безлинзовый ионно-оптический прибор для получения увеличенного в несколько миллионов раз изображения поверхности твёрдого тела. Принципиальная схема ионного проектора показана на *рис. 3.4*.

Положительным электродом и одновременно объектом, поверхность которого изображается на экране, служит остриё тонкой иглы. Атомы газа, заполняющего внутренний объём прибора, ионизируются в сильном электрическом поле вблизи поверхности острия, отдавая ему свои электроны. Возникшие положительные ионы приобретают под действием поля радиальное (перпендикулярное поверхности острия) ускорение, устремляются к флуоресцирующему экрану (потенциал которого отрицателен) и бомбардируют его. Свечение каждого элемента экрана пропорционально плотности приходящего на него ионного тока. Поэтому распределение свечения на экране воспроизводит в увеличенном масштабе распределение вероятности возникновения ионов вблизи острия.

Масштаб увеличения M равен отношению радиуса экрана

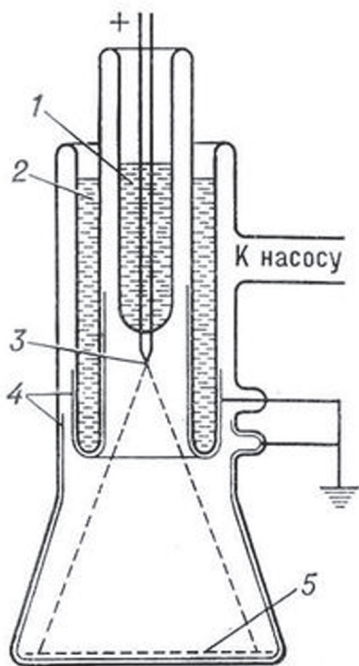


Рис. 3.4. Схема ионного проектора: 1 – жидкий водород; 2 – жидкий азот; 3 – остриё; 4 – проводящее кольцо; 5 – экран

R к радиусу кривизны острия r : $M = R/r$ (чем тоньше остриё, тем больше увеличение).

Вблизи острия электрическое поле неоднородно – над ступеньками кристаллической решётки или отдельными выступающими атомами его локальная напряжённость увеличивается. На таких участках процесс ионизации интенсивнее и количество ионов, образующихся в единицу времени, больше. На экране эти участки отображаются в виде ярких точек (рис. 3.5). Иными словами, образование контрастного изображения поверхности определяется наличием у неё локального микрорельефа. Ионный ток и, следовательно, яркость и контрастность изображения растут с повышением давления газа, которое в ионном проекторе обычно не превышает примерно 0,001 мм рт. ст.

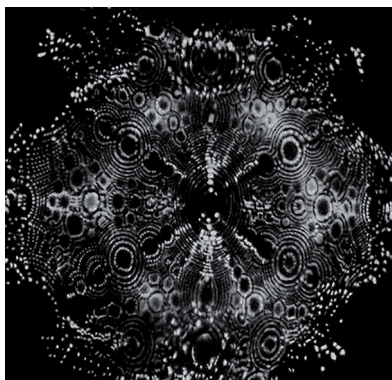


Рис. 3.5. Изображения поверхности вольфрамового острия радиусом 95 нм при увеличении в 10^6 раз в гелиевом ионном проекторе при температуре 22 К.

С помощью ионного проектора за счёт разрешения отдельных атомов (светлые точки на кольцах) можно различить бисерно-цепочечную структуру ступеней кристаллической решетки

Ионный проектор широко применяется для исследования атомной структуры чистых металлов и различных сплавов и её связи с их механическими свойствами; всевозможных дефектов в кристаллах, в частности, дислокаций и повреждений, вызванных радиоактивным облучением; влияния способов обработки, например пластических деформаций, на свойства материалов. С его помощью изучают процессы коррозии, адсорбции и десорбции, свойства тонких пленок, осаждённых на поверхности металлов.

В настоящее время ведутся работы, ставящие целью изучение с помощью ионного проектора структуры биологических молекул. Разрешающая способность ионного проектора составляет 0,2-0,3 нм.

3.4. Сканирующая зондовая микроскопия

Просвечивающий и растровый электронные микроскопы позволили исследовать объекты микро- и нанометровых размеров. Развитие методов электронной микроскопии продолжается и по сей день. Однако сложности технического характера и фундаментальные ограничения этого метода заставили искать новые способы, позволяющие еще глубже заглянуть в структуру наноматериалов.

Этим новым способом оказалась *сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ)*, которая подразделяется на *атомно-силовую* и *туннельную*. Их объединяет общая деталь конструкции – зонд, который представляет собой иглу с очень острым концом – всего несколько атомных радиусов. В атомно-силовой микроскопии в каждой точке сканируемой области образца измеряется сила взаимодействия зонда с поверхностью.

Для объяснения принципов работы зондовой микроскопии будем говорить о силе взаимодействия между зондом и образцом, которая может относиться к механическому, электрическому, магнитному и другим видам взаимодействия.

На *рис. 3.6* видно как изменяется расстояние между острием зонда и поверхностью образца при движении зонда над поверхностью.

Силы взаимодействия сильно убывают с увеличением расстояния между атомами. Наибольший вклад во взаимодействие зонда и образца вносит сила, возникающая между атомом на острие зонда и ближайшими атомами образца. Если научиться передвигать зонд на расстояние меньше, чем половина атомного радиуса, и измерять, как при этом изменится сила взаимодействия, то

можно «почувствовать» отдельные атомы на поверхности. Зонд перемещается от точки к точке на поверхности образца, измеряя силу взаимодействия. Этот процесс называют сканированием образца. Данные, собранные при сканировании, обрабатываются компьютером. В результате получается рисунок поверхности, на котором видно расположение отдельных атомов.

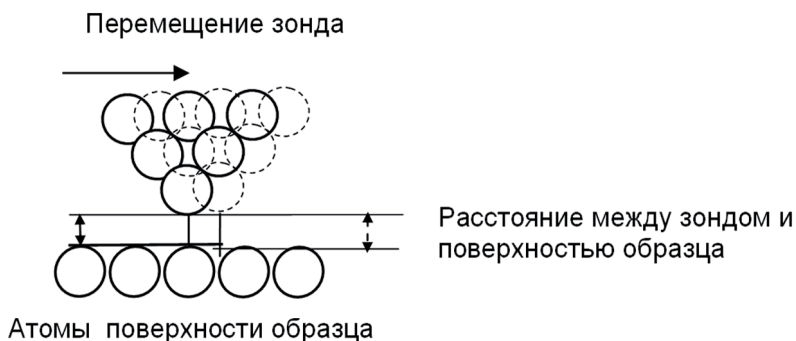


Рис. 3.6. Изменение расстояния между зондом и поверхностью образца при перемещении зонда над атомами поверхности

Таким образом, для того чтобы увидеть атомы с помощью СЗМ, нужно:

- научиться передвигать зонд (или образец) на расстояние меньше, чем размеры атомов;
- заострить конец зонда до размеров одного атома;
- научиться измерять силу взаимодействия между отдельными атомами.

Полученная картина распределения этих сил визуализируется на экране компьютера, что позволяет судить о топологии поверхности.

В туннельной микроскопии в каждой точке сканируемой области образца измеряется туннельный ток между зондом и проводящей поверхностью. Поэтому в туннельной микроскопии могут применяться только проводящие материалы – металлы или полупроводники.

Общая схема работы зондового микроскопа показана на рис. 3.7.

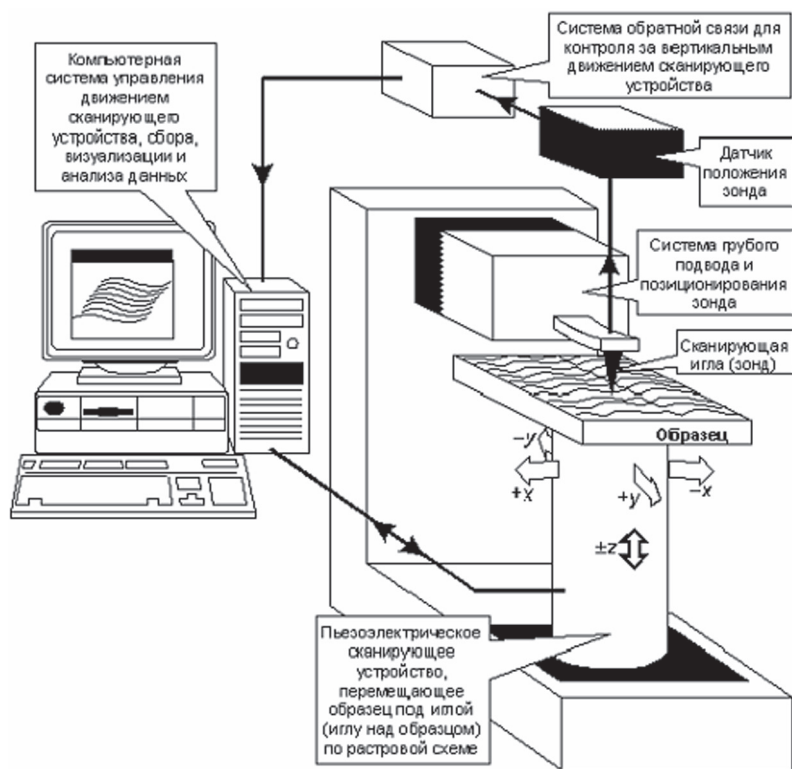


Рис. 3.7. Обобщенная структурная схема сканирующего зондового микроскопа [4]

Перед началом проведения измерения система грубого подвода и позиционирования зонда постепенно приближает зонд к образцу и достигает расстояний порядка нескольких нанометров. Далее под управлением электроники взаимодействие зонда и поверхности измеряется с очень высокой точностью, в результате чего положение зонда корректируется относительно поверхности образца с точностью до тысячных долей нанометра.

Только после этого начинается измерение топологии поверхности образца – зонд шаг за шагом проходит каждую точку поверхности в заданной области сканирования, проводит измерения либо туннельного тока, либо силы взаимодействия и передает эти данные на компьютер. Сканирующее устройство после проведения измерения в точке передвигает зонд в соседнюю точку поверхности на расстояние порядка нанометра. Таким образом поверхность сканируется и получается изображение, которое несет информацию не только о топологии, но и о других локальных характеристиках поверхности, таких как сопротивление, емкость, жесткость и других, с атомарной точностью. Полученное при помощи компьютерной обработки изображение принято называть *сканом*.

Исторически родоначальниками сканирующей зондовой микроскопии стали Г. Биннинг и Г. Ререр из лаборатории ИВМ, которые в 1981 году представили свое изобретение – сканирующий туннельный микроскоп. Позднее, когда результаты их работы удалось воспроизвести в других лабораториях, они были удостоены Нобелевской премии за работы в области физики.

3.5. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) исторически является предшественником всех сканирующих зондовых микроскопов. СТМ был первым устройством, давшим реальные изображения поверхностей с атомным разрешением (*рис. 3.8*).

Принцип его действия заключается в измерении туннельного тока. Электрический ток может возникать в различных средах и иметь различную природу. Например, потоки ионов в электролите, поток заряженных частиц в ускорителе, электрический ток в проводках. Туннельный ток возникает между зондом и образцом, если приложить напряжение, величина которого несколько меньше, чем нужно для отрыва электронов из образца. В силу законов квантовой механики, вероятность выхода электрона с

поверхности все же существует. Главная в данном случае особенность туннельного тока – экспоненциальная зависимость от расстояния между поверхностью образца и зондом.

Технически работа микроскопа происходит следующим образом. Между острием иглы и образцом прикладывается рабочее напряжение порядка 1 В, при подводе острия к образцу примерно на 0,5-1,0 нм электроны с образца начинают «туннелировать» через зазор к острию (рис. 3.9). Игла движется над поверхностью и сканирует образец. На основании данных о величине тока в каждой точке восстанавливается рельеф поверхности.

Чтобы обеспечить протекание тока, и образец, и острие должны быть проводниками или полупроводниками. Изображений диэлектриков СТМ дать не может. Останавливаясь на физических принципах, положенных в основу работы СТМ, отметим, что процесс туннелирования электронов происходит при перекрытии волновых функций атомов острия сканирующей иглы и поверхности. Туннельный ток между двумя металлическими телами в соответствии с формулой туннельного эффекта описывается уравнением:

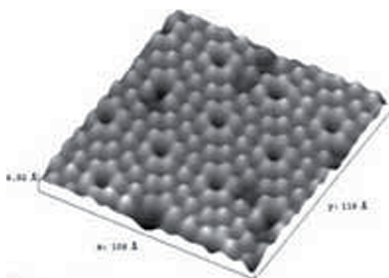


Рис. 3.8. Поатомное изображение поверхности монокристаллического кремния, полученное Г. Ререром и Г. Биннингем

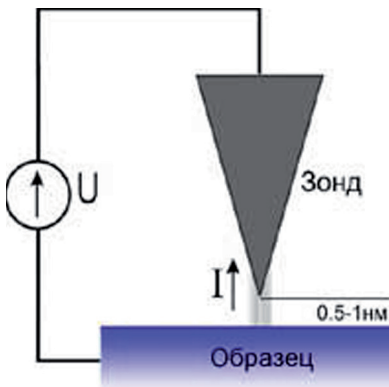


Рис. 3.9. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа [4]

$$I = 10 \exp(-C(jz)^{1/2}),$$

где C – постоянная, равная $10,25$ (эВ·нм) $^{-1/2}$; j – высота потенциального барьера; z – расстояние между электродами, I – ток туннелирования.

При типичной высоте потенциального барьера j около 4 эВ туннельный ток снижается на порядок, если зазор z уменьшается на $0,1$ нм. Эти свойства являются причиной того, что острие туннельного микроскопа обычно должно находиться близко к образцу – на расстоянии $0,5$ - 1 нм. Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния придает СТМ очень высокую чувствительность: считается, что с помощью туннелирования можно измерять объекты порядка $0,001$ нм.

Основное приложение СТМ – это измерения рельефа. Именно благодаря своей чрезвычайно высокой чувствительности СТМ способен формировать изображения поверхностей с точностью до сотых долей нанометра по вертикали и с точностью до размеров атомов по горизонтали.

На основе общего принципа работы СТМ (принципа измерения туннельного тока) разработан ряд методик, которые применяются для исследований различных материалов и образцов.

1. Режим постоянной высоты

В режиме постоянной высоты острие иглы перемещается в горизонтальной плоскости над образцом, а ток туннелирования изменяется (рис. 3.10 а). Исходя из данных о величинах тока туннелирования, промеренных в каждой точке сканирования поверхности образца, строится образ топографии.

2. Режим постоянного тока

В режиме постоянного тока СТМ используется система обратной связи для поддержания постоянного тока путем подстройки высоты сканирующего устройства над поверхностью в каждой точке (рис. 3.10 б). Например, когда система детектирует увеличение туннельного тока, то она подстраивает напряжение, прикладываемое к пьезоэлектрическому сканирующему устройству, так, чтобы отвести острие дальше от образца. В режиме постоянного

тока визуализация топографии осуществляется на основании данных о величине вертикальных перемещений сканирующего устройства. Если система поддерживает ток туннелирования постоянным в пределах нескольких процентов, то расстояние между острием и образцом будет постоянным с погрешностью в несколько тысячных долей нанометра.

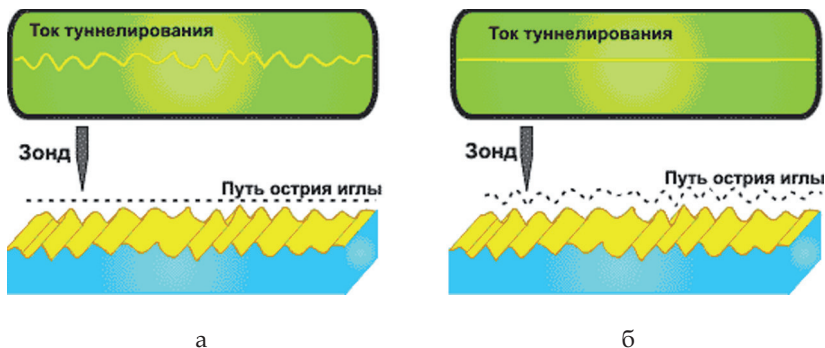


Рис. 3.10. Схема работы СТМ: а) в режиме постоянной высоты; б) в режиме постоянного тока

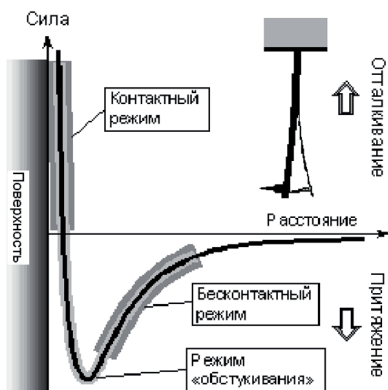
У каждого режима есть преимущества и недостатки. Режим постоянной высоты более быстрый, так как системе не приходится передвигать сканирующее устройство вверх и вниз, но при этом можно получить полезную информацию только с относительно гладких поверхностей. В режиме постоянного тока можно с высокой точностью измерять нерегулярные поверхности, но измерения занимают больше времени.

Очевидно, что от качества иглы и радиуса ее острия будет зависеть качество получаемого скана и разрешающая способность СТМ. Промышленные зонды имеют радиус острия иглы порядка нескольких атомных слоев.

3.6. Атомно-силовая микроскопия

Через пять лет после изобретения СТМ один из его разработчиков Г. Биннинг совместно с К. Куэйтом и К. Гербером разработали новый тип микроскопа, который назвали атомно-силовым микроскопом (АСМ). Как и СТМ, он является зондовым сканирующим микроскопом, но измеряемая величина – не туннельный ток, а непосредственно сила взаимодействия острия иглы и поверхности образца. На *рис. 3.11* схематично показано изменение силы взаимодействия атомов при изменении расстояния между ними.

Новый микроскоп позволил обойти ограничения своего предшественника. С помощью АСМ можно получать изображения поверхности как проводящих, так



и непроводящих материалов с атомарным разрешением, причем в атмосферных условиях. Дополнительным преимуществом атомно-силовых микроскопов является возможность, наряду с измерениями топографии поверхностей, визуализировать их электрические, магнитные, упругие и другие свойства.

Рис. 3.11. Кривая зависимости межатомной силы, определяющей соответствующие режимы работы АСМ, от расстояния между острием иглы и образцом [4]

Опуская подробности, работу АСМ можно описать следующим образом. По мере приближения иглы к поверхности, атомы иглы начинают все сильнее притягиваться к атомам

образца. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока атомы не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться. При дальнейшем уменьшении межатомного

расстояния электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения. Эти силы уравниваются при расстоянии между атомами порядка 0,2 нм (рис. 3.11).

Силы взаимодействия зонда с поверхностью разделяют на короткодействующие и далекодействующие.

Короткодействующие силы возникают на расстоянии порядка 0,1-1 нм при перекрытии электронных оболочек атомов острия иглы и поверхности и быстро падают с увеличением расстояния. В короткодействующее взаимодействие с атомами поверхности вступает только несколько атомов на острие иглы. При получении изображения поверхности с помощью этого типа сил АСМ работает в контактном режиме.

Возникновение *далекодействующих сил* обусловлено ван-дер-ваальсовым, электростатическим или магнитным взаимодействием. Такие силы характеризуются более слабой зависимостью от расстояния и проявляются при величине зазора игла – образец от 0,1 до 1000 нм. Существенно, что в далекодействующее взаимодействие, в силу его сравнительно слабого спада с увеличением расстояния, вносит вклад значительное число атомов, образующих острие иглы зонда. Исследование поверхности при использовании далекодействующих сил производится в бесконтактном режиме.

Основным измерительным инструментом АСМ является тонкая консоль, или кантилевер (от англ. *cantilever*) с закрепленным на конце зондом. С помощью лазерных датчиков изгиб консоли измеряется с нанометровой точностью, и по ее известной жесткости вычисляется сила взаимодействия зонда с поверхностью образца. На рис. 3.12 показан кантилевер с зондом при различных увеличениях.

В зависимости от типа взаимодействия АСМ может работать в одном из следующих режимов.

В *контактном режиме* (соответствует области отталкивания на графике межатомных сил) зонд прижимается к образцу, и его отклонение вызвано взаимным отталкиванием атомов острия иглы

и поверхности в результате перекрывания их электронных оболочек и кулоновского отталкивания ядер.

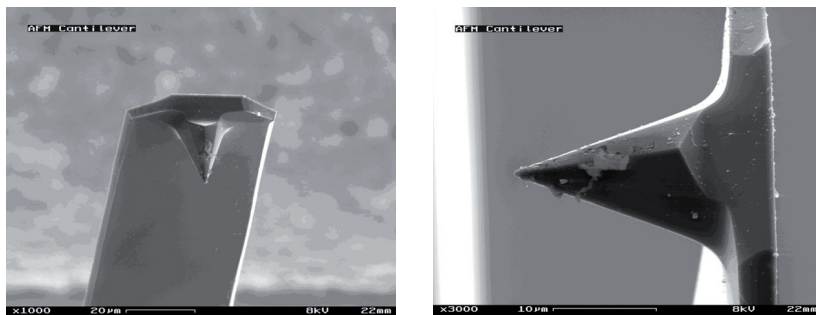


Рис. 3.12. Кантилевер с зондом при различных увеличениях:
а) кантилевер в сканирующем электронном микроскопе (увеличение $\times 1000$); б) игла кантилевера после использования (увеличение $\times 3000$)

В *бесконтактном режиме* (соответствует области притяжения на графике межатомных сил) АСМ отслеживает притягивающие ван-дер-ваальсовы силы между острием сканирующей иглы и образцом. Зазор между острием и образцом обычно составляет 5-10 нм.

Промежуточное положение между контактным и бесконтактным занимает *режим периодического кратковременного контакта иглы с поверхностью* в процессе сканирования, так называемый *режим «обстукивания»* (tapping mode). В этом режиме консоль колеблется на собственной резонансной частоте с высокой амплитудой порядка 50-100 нм. При таких амплитудах игла соприкасается с поверхностью в момент максимального отклонения консоли вниз от положения равновесия, что существенно изменяет частоту, фазу и амплитуду его колебаний. Режим «обстукивания» характеризуется более высоким разрешением в горизонтальной плоскости по сравнению с контактным режимом.

На основе описанных принципов работы АСМ разработаны различные модификации микроскопа и методики измерения магнитных, электростатических, механических и многих других свойств поверхности.

Перечисленные выше методы в настоящее время широко используются для контроля технологических процессов, связанных с производством наноструктур и наноматериалов.

3.7. Близкопольная сканирующая оптическая микроскопия

Ближнепольный оптический микроскоп (БСОМ) был изобретен вслед за сканирующим туннельным микроскопом сотрудником лаборатории ИВМ в Цюрихе Дитером Полем. Этот микроскоп является особой разновидностью сканирующей зондовой технологии, в которой используется видимый свет. Другое название этой методики – сканирующая световая микроскопия. Традиционно разрешение оптических микроскопов ограничено длиной волны света – примерно половиной микрона. БСОМ улучшает разрешение оптического микроскопа на порядок.

Зондом в БСОМ является «световая воронка», которой сканируют образец. Видимый свет исходит из узкого конца световой воронки диаметром 10-30 нм и попадает на детектор либо после отражения от образца, либо пройдя сквозь него. Интенсивность оптического сигнала регистрируется детектором в каждой точке измерений, а набор данных, считанных со всей сканируемой поверхности, составляет БСОМ-образ. С помощью БСОМ можно формировать изображение поверхности в видимом свете с разрешением около 15 нм при условии, что расстояние между источником света и образцом очень мало – порядка 5 нм.

Световая воронка и система поддержания постоянного расстояния между источником света и образцом – это две достаточно «тонкие» части БСОМ. Обычно световая воронка изготавливается нагреванием оптического волокна, протяжкой его до малого

диаметра с последующим скалыванием с одного конца. После этого на волокно для лучшей светопроводимости наносят слой металла (металлизируют). Другой способ изготовления световой воронки предусматривает высверливание небольшого отверстия в острие пустотелой сканирующей иглы АСМ и направление внутрь ее света. Разработка эффективной световой воронки в настоящее время является областью активных исследований.

БСОМ должен поддерживать расстояние между острием сканирующей иглы и образцом постоянным, чтобы получить простое оптическое изображение поверхности. Для этого могут быть использованы традиционные для АСМ методики поддержания постоянного отклонения измерительной консоли. Уникальность ближнепольной оптической микроскопии, по сравнению с другими сканирующими методами, состоит в том, что изображение строится непосредственно в оптическом диапазоне, в том числе видимого света, однако разрешение многократно превышает разрешение традиционных оптических систем.

3.8. Зондовая нанолитография

Еще одним необычным и интересным методом использования сканирующей зондовой микроскопии является то, что она может быть не только инструментом исследования, но и инструментом создания нанобъектов (см., например, *рис. 3.13*). Данный метод получил название *нанолитографии*. Путем приложения повышенного напряжения или усилия зонд может вырвать (захватить) атом с поверхности образца и перенести его в другое место. Таким образом возникает возможность поатомной сборки любых молекул и наноструктур, а в перспективе – их производство в макроскопических объемах.

В 1985 году в США был получен патент, в котором описывалась возможность переноса атомов с острия зонда СТМ на образец.

В исследовательском центре корпорации ИВМ, сотрудники которой изобрели СТМ, удалось написать название компании с

помощью 35 атомов ксенона на золотой пластинке. Так было положено начало зондовой нанотехнологии.

В настоящее время существует несколько способов перемещения и сборки наноструктур из отдельных атомов и молекул с помощью зондовых микроскопов.

Первый метод заключается, как описано выше, в захвате и перемещении атомов путем приложения повышенного напряжения. При этом образец должен находиться в глубоком вакууме, иначе вся поверхность быстро покроется слоем атомов из окружающей среды. На основе этого метода был создан метод зондовой нанолитографии в жидких и газовых средах. Заполняя зазор между образцом и зондом инертными газами, можно получить почти такие же результаты, как и в вакууме. Кроме того, вводя в зазор специально подобранные вещества и изменяя напряжение, можно добиться протекания химических реакций в точке касания зонда с поверхностью. Примером такой технологии служит метод локального анодного окисления тонких металлических пленок. Метод позволяет получать на поверхности металла рисунок из его оксидов с толщиной линий всего несколько десятков нанометров. Его используют для создания электронных схем сверхмалых размеров.

АСМ также можно использовать не только для изучения, но и для модификации поверхности. Самый простой способ – «ца-

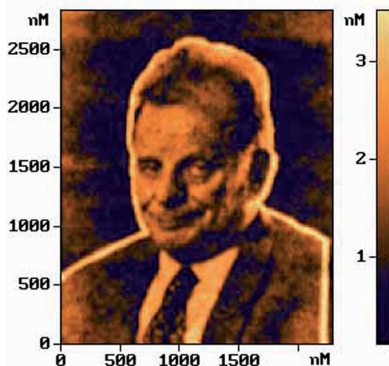


Рис. 3.13. Портрет Ж.И. Алферова, российского Нобелевского лауреата по физике (2000) (АСМ-литография, изображение получено с помощью методики локального зондового электрического окисления на сверхтонкой титановой пленке)

рапанье» поверхности. С помощью непосредственного контакта острия зонда с поверхностью можно получать канавки на поверхности или разравнивать неровности. Для этого применяют зонды из твердых материалов, например из алмаза. Возможности АСМ по модификации поверхности можно расширить, если сделать зонд проводником. С появлением возможности пропускания электрического тока между образцом и зондом становятся доступными локальный нагрев поверхности, управление протекающими в зоне контакта химическими реакциями, перенос атомов и молекул от зонда к образцу и наоборот. Возможности по модификации поверхностей с помощью АСМ приближаются к возможностям СТМ, в то же время сохраняется возможность просмотра созданных структур, в том числе и тех, которые не проводят электрический ток.

Одной из основных проблем зондовых нанотехнологий является их низкая производительность. Одиночный зонд даже при максимальной скорости работы не может обеспечить выпуск изделий в больших объемах.

Сейчас этот недостаток преодолевается путем создания многозондовых устройств. В таких устройствах наноструктуры создаются одновременно несколькими десятками или даже тысячами зондов.

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлен предел разрешения электронного микроскопа?
2. Опишите принцип действия просвечивающего электронного микроскопа.
3. Опишите принцип действия сканирующего электронного микроскопа.
4. В чем заключаются преимущества и недостатки ионно-полевого микроскопа?
5. Опишите принцип действия ионного проектора.
6. В чем заключается принцип работы сканирующего зондового микроскопа?
7. В чем отличие между туннельным и атомно-силовым микроскопом?

8. Какие достоинства и недостатки у нанолитографии?
9. В чем отличие работы туннельного микроскопа в режимах постоянного тока и постоянной высоты?
10. В чем отличие контактного и полуконтактного методов?

Литература

1. Нанотехнологии для всех. Большое – в малом / М. Рыбалкина. М.: Nanotechnology News Network, 2005. 434 с.
2. *Кобаяси Н.* Введение в нанотехнологию: пер. с японск. / Н. Кобаяси. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 134 с.
3. *Шермергор Т.* Новые профессии туннельного микроскопа / Т. Шермергор, В. Неволин // Наука и жизнь. 1990. № 11. С. 54-57.
4. *Суслов А.А.* Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) / А.А. Суслов, С.А. Чижик // Материалы, технологии, инструменты. 1997. Т. 2. № 3. С. 78-89.

Глава 4. НАНОКЛАСТЕРЫ, КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

4.1. Кластеры и особенности их свойств

Кластерами называются нанообъекты, состоящие из сравнительно небольшого числа атомов или молекул, от единиц до сотен тысяч. Кластеры имеют наноразмеры по трем направлениям.

В макроскопических образцах физические характеристики твердых тел и жидкостей не зависят от объема (строение, температуры плавления и кипения, удельное электрическое сопротивление и др.) или пропорциональны ему (например, теплоемкость), но эти свойства возникают при большом скоплении атомов и молекул. Свойства отдельных частиц не просто складываются, очень важно их коллективное взаимодействие. При небольшом числе атомов их свойства «складываются» по иному. Выяснилось, например, что кластер плавится при существенно более низкой температуре, чем массивное твердое тело, и точка плавления не совпадает с точкой замерзания. В некоторых условиях кластеры могут иметь отрицательную теплоемкость: при сообщении некоторого количества теплоты их температура падает за счет перестройки структуры. Кластеры металла, в зависимости от размеров, могут быть диэлектриками, полупроводниками, проводниками.

Особенности физических и химических свойств кластеров связаны прежде всего с тем, что в них возрастает роль поверхностных атомов. Для небольших кластеров практически все атомы «поверхностные», этим объясняется их повышенная химическая активность. Но отличие может быть не только количественное. Например, химическая реакция с одним и тем же реагентом может дать разный результат для обычного металлического порошка и для нанокластеров металла.

Кластеры имеют общую особенность, связанную с коллектив-

ными взаимодействиями атомов в твердых телах. Соответствующие физические свойства (например, характер намагниченности или теплопроводность) описываются коллективными колебаниями магнитных моментов атомов, самих атомов и т.д. При этом размеры макроскопических тел на много порядков больше длин волн этих колебаний, поэтому физические свойства этих тел от размеров не зависят. В то же время размеры кластеров часто оказывается меньше длин волн, определяющих некоторые физические характеристики, и эти характеристики оказываются иными, чем в макроскопическом теле.

Изучение кластеров помогает понять, как формируются свойства макроскопических тел, сколько частиц должно объединиться, чтобы их ансамбль обладал характеристиками макроскопических образцов. Физические свойства кластера часто резко зависят от числа атомов в нем, поэтому некоторые исследователи аллегорически называют это число третьей координатой таблицы Менделеева. Верхней границей размеров кластера является такое число атомов, при котором дальнейшее добавление уже не меняет его физических и химических свойств, и его можно рассматривать как нанокристаллик. Обычно это несколько тысяч – десятков тысяч атомов.

Малые размеры нанокластеров позволяют управлять их физическими свойствами при малых воздействиях. Так, молекулярный оксидно-металлический кластер, размеры которого в 10 тысяч раз меньше толщины человеческого волоса, может оказаться основой молекулярной памяти: для этой частицы добавление всего одного электрона заметно изменяет его физические свойства (электропроводность, емкость).

Использование нанокластеров осложняется их *активным тепловым движением*: малые размеры делают возможными заметные перестройки их структуры. На *рис. 4.1* изображены разные стадии «танца» молекулы из 4-х атомов цезия и 4-х атомов иода в компьютерной редакции реально проведенного уникального эксперимента. Кластер принимает форму куба, кольца, «сту-

пеньки лестницы» и все промежуточные формы. Все эти превращения осуществляются за счет внутренней энергии хаотического движения ионов, составляющих кластер.

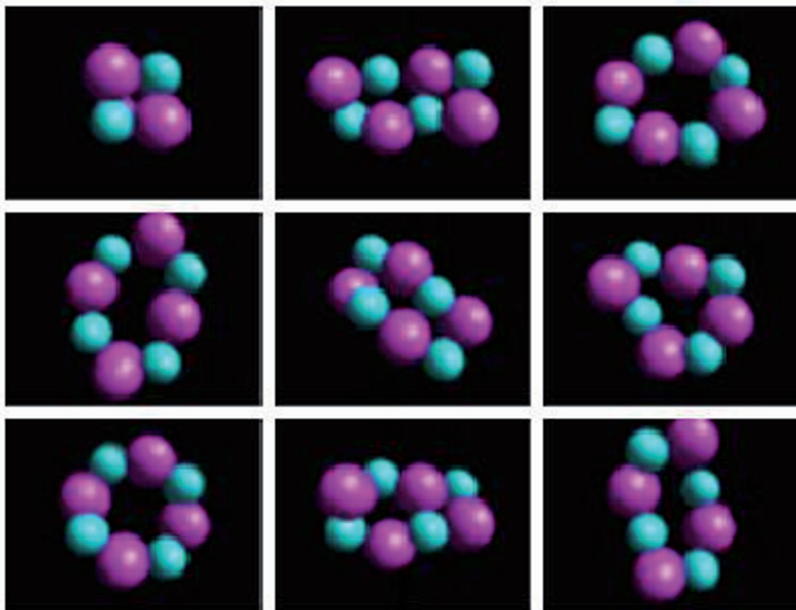


Рис. 4.1. Изменения конфигурации восьмиатомной молекулы цезий-йод в процессе теплового движения

4.2. Методы получения кластеров, магические числа

Обычно кластеры делят на газовые и твердотельные, имея в виду источник их получения. Первые состоят из частиц вещества, которое в обычных условиях является газом. Чтобы получить газовые кластеры, надо резко охладить газ, желательно при высоком давлении.

Для получения твердотельных кластеров поверхность твердого тела облучают лазерным лучом или пучком заряженных частиц (электронов, ионов) с большой кинетической энергией. С поверхности материала при этом вылетает некоторое количество макроскопических капель, отдельные частицы и кластеры разных размеров. Затем кластеры направляют в специальный прибор – *масс-спектрометр*, позволяющий определить их распределение по массам, то есть по числу частиц в кластере.

Оказалось, что чаще всего в потоке кластеров встречаются кластеры, состоящие из определенного числа частиц, что означает, что эти кластеры наиболее устойчивы, стабильны. Эти числа называются *магическими*, их набор позволяет понять, как из отдельных частиц «сложены» кластеры, от самых маленьких до больших. Тем самым можно проследить путь формирования структуры и свойств макроскопического тела, начиная от отдельных атомов и молекул.

На *рис. 4.2* показано распределение по размерам газовых кластеров криптона. Магические числа в этом случае равны 13, 69, 87, 104, 147 и т.д.

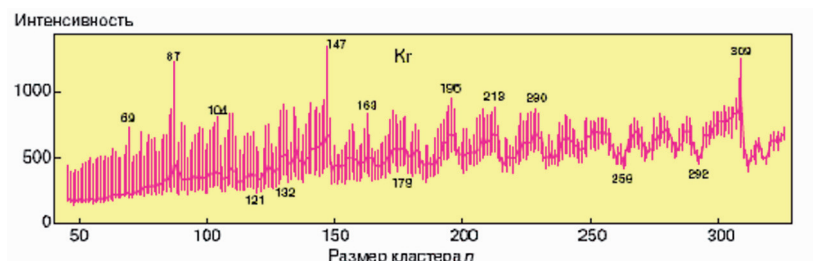


Рис. 4.2. Распределение газовых кластеров криптона по размерам (числу атомов n)

Примером структуры устойчивых кластеров служит плотная упаковка одинаковых сфер, при которой они касаются друг друга. Первому магическому числу – 13 – соответствует внутренняя сфе-

ра, окруженная 12 сферами того же радиуса. В 1694 году И. Ньютон и его друг, оксфордский математик Д. Грегори, поспорили относительно величины этого числа. Только через 180 лет Рейнгольд Хоппе строго доказал, что оно равно 12. К проблеме «целующихся» кругов и сфер в 1936 году вернулся нобелевский лауреат, открывший изотопы, Ф. Содди, опубликовавший статью «Научные стансы. Поцелуй по расчету» в журнале Nature.

Если последующие оболочки из частиц также полностью заполнены, это соответствует числу частиц (магическим числам) 55, 147, 309, 567. Число частиц N_n в оболочке под номером n можно подсчитать по формуле $N_n = 10n^2 + 2$.

Таким образом, в первой оболочке вокруг одного атома находится 12 атомов и магическое число N_1 равно 13. Во второй оболочке находится 42 атома; добавляя 42 к 13, получаем магическое число $N_2 = 55$ и т.д.

Структура кластера при этом оказывается наиболее стабильной, а кластер имеет структуру *икосаэдра* (рис. 4.3).

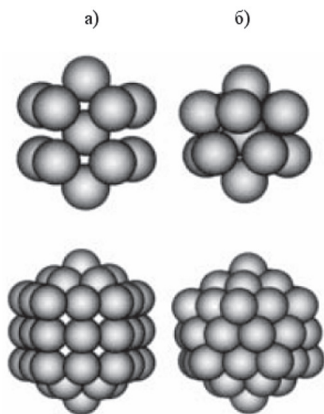


Рис. 4.3. Структура нанокластеров из 13 и 55 атомов: а) додекаэдр; б) икосаэдр

В некоторых случаях кластеры «упаковывались» из частиц, образуя структуру *додекаэдра* (рис. 4.3). Набор магических чисел при этом: 7, 29, 66, 118 и т.д.

Исследование магических чисел для углерода привело к открытию фуллеренов и углеродных нанотрубок. Изучение магических чисел некоторых твердотельных кластеров помогает понять природу магнитных свойств вещества. В последние годы получены нанокластеры сложного состава, из многоатомных молекул.

4.3. Квантовые точки. Роль процессов самоорганизации

Кластеры нашли широкое применение прежде всего в микроэлектронике. Одним из наиболее широко используемых видов кластеров являются квантовые точки (*рис. 4.4-4.5*). На их основе разработаны технологии нового поколения полупроводниковых приборов, лазеров, диодов, ячеек солнечных батарей и пр.

Квантовые точки представляют собой регулярные «островки» полупроводника на поверхности другого полупроводника, близкого по составу и структуре, и служат *трехмерными квантовыми ямами* для электронов. Например, на поверхности GaAs выращивают квантовые точки из InAs. Полупроводниковые квантовые точки имеют размер порядка нескольких десятков нанометров и содержат тысячи и сотни тысяч атомов.

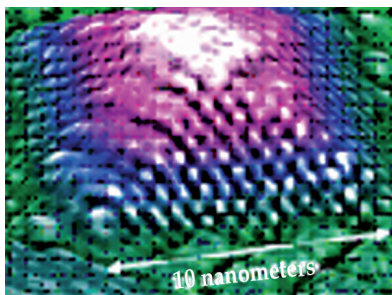


Рис. 4.4. Квантовая точка (от фирмы HP) (изображение в атомно-силовом микроскопе)

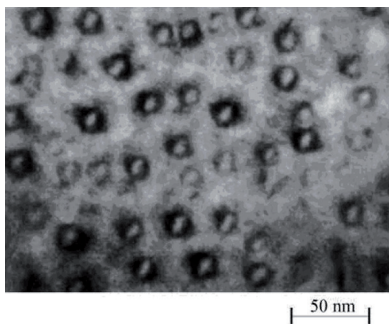


Рис. 4.5. Изображение квантовых точек InAs в матрице GaAs (вид сверху), полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Дискретность энергетического спектра электрона в квантовой яме позволяет называть квантовые точки «искусственными атомами». Объяснение этому дает *рис. 4.6*.

Квантовая точка - искусственный атом

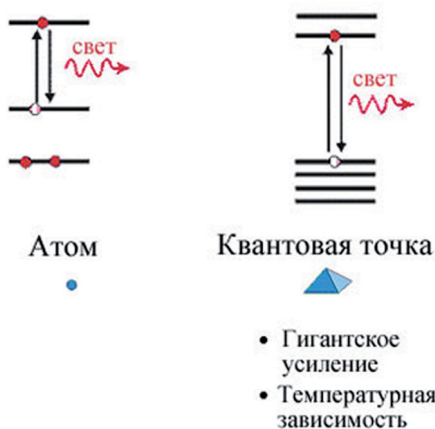


Рис. 4.6. Механизм излучения индивидуального атома (слева) и квантовой точки – «искусственного атома» (справа) преимущества использования квантовых точек [2]

На основе квантовых точек были созданы миниатюрные источники света с высоким коэффициентом полезного действия. Квантовые точки поглощают ультрафиолетовое излучение, возбужденное лазером, и переизлучают его уже в видимом диапазоне с высоким коэффициентом полезного действия (55%), который предполагается увеличить почти до 100%. Следующий шаг – замена лазерного источника питания обычным источником тока.

Варьируя размеры и состав квантовых точек, можно получать светодиоды с разным цветом излучения.

В полупроводниковых устройствах микронных размеров регулируется (включается или выключается) ток, соответствующий потоку из сотен тысяч электронов. С помощью квантовых точек можно управлять движением одиночных электронов, что открыло огромные возможности по дальнейшей миниатюризации полупроводниковых устройств и снижению их энергопотребления. Открылись новые возможности для развития *криптографии*.

Успешно разрабатываются газоразрядные источники света на основе кластеров тугоплавких металлов (вольфрам, молибден) с интенсивностью, намного превышающей интенсивность атомных газоразрядных источников.

За вклад в развитие информационных технологий академику Ж.И. Алферову, в лаборатории которого разработана технология *гетероструктур*, в частности, технология получения квантовых точек, была вручена (вместе с Г. Кремером и Д.С. Килби) в 2000 году Нобелевская премия. Решая задачу создания квантовых точек, сотрудники лаборатории Ж.И. Алферова пришли к выводу о необходимости использования *процессов самоорганизации* на новом уровне, тщательно их изучая и творчески используя. В процессах выращивания бездефектных квантовых точек были использованы даже дефекты – исконные «враги» этого процесса, возникающие при совмещении двух полупроводников с различным межатомным расстоянием. Н.Н. Леденцов в популярном докладе в лектории Физико-технического института РАН выразил это так: «Стало ясно, что не нужно пытаться бороться с природой, а надо эту природу изучать, радоваться ей и просто следовать тому, что она сама хочет сделать. А сама она как раз очень хочет сделать наноструктуры, правда, размеры, плотности, относительное расположение нанообъектов она хочет определять сама». Так была сформулирована новая теория роста полупроводниковых кристаллов – переход к самоорганизующимся наноструктурам¹.

Ранее считалось невозможным вставить в полупроводник слой из другого материала так, чтобы граница между разными материалами одновременно была и достаточно резкой, и бездефектной. Ж.И. Алферов и его коллеги показали, что всех этих

¹ Вольная трактовка цитаты из книги Макса Фрая «Ворона на мосту» – «Очевидная магия – грубое насилие над реальностью, тогда как Истинная магия – исполнение ее тайных, невысказанных желаний» – вполне соответствует переходу от традиционных технологических процессов «сверху-вниз» к самосборке в процессах «снизу-вверх». Заметим к месту, что, по словам А. Кларка, любая развитая технология неотличима от магии.

проблем можно избежать, и преимущества, ожидаемые для «идеальных» гетероструктур, реализуются на практике.

Например, при получении квантовых точек на поверхности GaAs выращивают слои InAs, в кристаллической решетке которого расстояния между отдельными атомами несколько отличаются от расстояний в GaAs. Из-за этого в первом же слое осажденного InAs возникают упругие напряжения, а при достижении определенной толщины кристалл InAs теряет устойчивость и сам распадается на множество практически одинаковых островков. Так «одним ударом» получается множество квантовых точек. Таким образом, процессы самоорганизации играют принципиальную роль в нанотехнологии.

Получение близких по размеру нанокластеров, чтобы затем наполнить ими твердую среду (матрицу) или нанести на макроскопическую поверхность, является важной технологической проблемой. Это относится и к магнитным наночастицам, вкрапленным в какую-то среду с другими магнитными свойствами, и к излучающим наночастицам серебра на полимерной подложке, и к полупроводниковым квантовым точкам, и т.п. Во всех этих случаях необходимо совместить массовое производство с атомной точностью формирования структуры. Задача нанотехнологии заключается в разработке такого процесса, в котором желаемый продукт получается естественным путем самоорганизации.

4.4. Методы модификации свойств кластеров

Физические и химические свойства кластера можно целенаправленно изменять, вводя в него атомы других элементов. На *рис. 4.7* изображен кластер из 12 атомов кремния, окружающих атом вольфрама.

Подобные кластеры считаются перспективными для получения эффективных катализаторов, для использования в квантовых компьютерах и пр. «Играть» свойствами кластеров можно

также за счет их взаимодействия друг с другом или со средой, в которой они находятся.

В нанокompозитах нанокластеры используются как наполнитель основной среды (матрицы), в качестве которой часто выступает полимерный материал. Взаимодействие наночастиц наполнителя друг с другом и с матрицей существенно определяет механические, электрические, тепловые и другие свойства композита.

В катализе наноструктуры использовались давно. Часто кластеры металла помещают на подложку-носитель (оксидные, углеродные материалы). Такие катализаторы участвуют в крупнотоннажном производстве углеводородного сырья, органическом синтезе и пр. И в этом случае проявляются основные особенности кластеров:

- резкое отличие их свойств, в том числе каталитической активности, от свойств отдельных атомов и микроскопических частиц. Каталитическая активность при этом может расти вместе с увеличением числа атомов в кластере или уменьшаться;
- большую роль играет взаимодействие кластеров между собой и с подложкой. Показано, что для катализа и электрических свойств такой системы важно перераспределение электрического заряда между кластерами и подложкой. Электроны и «дырки» могут перемещаться за счет *туннельного эффекта*, если расстояние между кластерами или кластерами металла и проводящей подложкой составляет 1-2 нанометра;
- за счет взаимодействия некоторые кластеры металла склонны к самоорганизации.

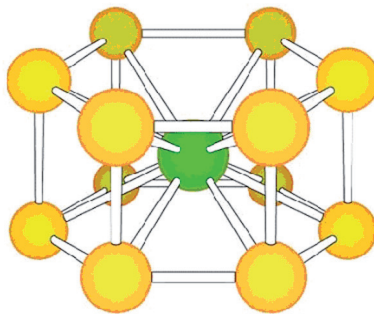


Рис. 4.7. Кластер из 12 атомов кремния и так называемого «гостя» – атома вольфрама

4.5. Области применения кластеров

Одной из важнейших областей применения нанокластеров является медицина, прежде всего – диагностика раковых опухолей. Характерное свойство нанокристаллов полупроводников – интенсивная люминесценция в ответ на облучение с определённой частотой. Поскольку опухоли выращивают дополнительные кровеносные сосуды, и система этих сосудов очень пористая и разветвлённая, нанокристаллики накапливаются в основном в них, и люминесценция поражённых участков существенно сильнее. Такой процесс визуализации злокачественного образования называют пассивным. Другой путь – активный – использует нанокластеры, химически связанные с биологическими молекулами типа антител, пептидов, белков или ДНК. В этом случае нанокластеры активно накапливаются именно в опухоли, фиксируя ее местоположение.

Обычно используются соединения 2-й и 6-й групп таблицы Менделеева (условно их определяют общей формулой $A_{II}B_{VI}$) или 3-й и 5-й ($A_{III}B_V$).

Можно управлять формой квантовых точек и получать наностержни.

Размерами кластеров можно управлять при их росте, например, за счет изменения температуры или времени роста.

Разработан метод, в котором включение магнитного поля вызывает достаточно сильный разогрев активных нанокластеров, и связанные с ними раковые клетки погибают без вреда для клеток здоровых.

Кроме медицины нанокластеры получили широкое промышленное применение в производстве принципиально новых материалов и покрытий, парфюмерии.

Особый интерес представляет применение в парфюмерии и медицине наночастиц серебра и золота. Причиной является химическая инертность этих благородных металлов в массивных образцах и особенности их участия в обмене веществ в живом

организме. Оказалось, что многие растения (люцерна, пшеница, овес), некоторые микроскопические грибки и бактерии, поглощая из внешней среды соли золота или серебра, накапливают их в виде нанокластеров. На первый взгляд, это противоречит стремлению наночастиц коагулировать, слипаться, но в живом организме они находятся в особых условиях. На различных биоматериалах было показано, что реакция организма существенно зависит от размеров частиц или шероховатости массивной поверхности. Так, макроскопический образец может восприниматься организмом нейтрально, а микро- и наночастицы – вызывать ракообразование.

В течение многих веков золото и серебро использовались для лечения и профилактики болезней. В Индии примерно 3 тысячи лет назад применяли золотосодержащие эссенции из масел и растительных экстрактов. В Древней Греции смесью золотого порошка и чеснока лечили грипп. Ко дворам королей Польши и Пруссии поставляли «Солнечный эликсир», содержащий лекарственное золото. Серебряная посуда и приборы традиционно рассматривались как защита от кишечных заболеваний. В XX веке коллоидное золото использовали для лечения многих воспалительных процессов.

Нанокластеры из оксида цинка имеют уникальное свойство поглощать электромагнитное излучение в широкой области частот – от радиочастот до ультрафиолета. Их можно использовать в солнцезащитных кремах, очках и для создания «невидимых» покрытий.

Для нанотехнологии в целом характерно использование «достижений» живой природы, сформировавшихся за миллионы лет эволюции.

Лист лотоса, покрытый «нанокочками», послужил образцом для создания самоочищающегося стекла: капли воды больше таких «нанопупырышек» и остаются лежать на них, не растекаясь по стеклу и не смачивая его. Внешне стекло остается прозрачным. Такое покрытие может быть также использовано в микроустройствах для уменьшения трения.

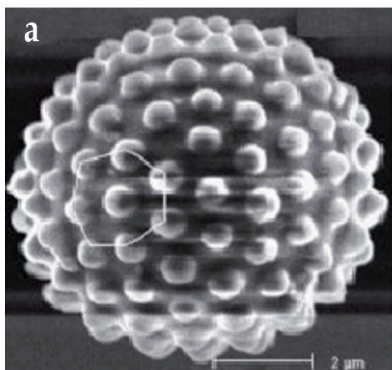


Рис. 4.8. Образцы формы нанокластеров, похожих на объекты живой природы: а) наноструктура (элементы «цветка», в тысячи раз меньшего, чем диаметр человеческого волоса, выращены на кремниевой поверхности с участием мельчайших капелек жидкого галлия и потоков газа метана); б) реальное растение

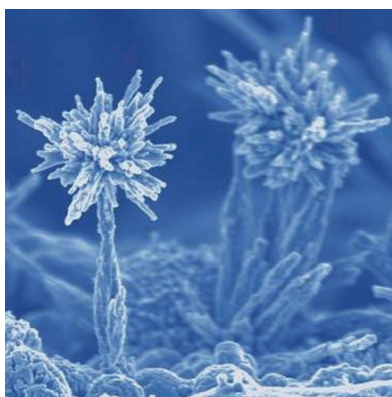


Рис. 4.9. «Наноцветы»

Форма некоторых нанокластеров удивительно напоминает цветы, деревья, шишки (рис. 4.8-4.9), что подтверждает единство процессов самоорганизации в неживой и живой природе.

Для получения нанокластеров и материалов на их основе используются разнообразные физические, химические и физико-химические методы.

Контрольные вопросы

1. Что такое кластер? В чем особенности физических свойств кластеров?
2. Как получают нанокластеры?
3. Что такое магические числа?

4. Что такое квантовые точки и почему их называют «искусственными атомами»?
5. Как можно изменять физические свойства нанокластеров?

Задания

1. Подготовить стенд о работах школы академика Ж.И. Алферова по гетероструктурам и квантовым точкам. Особо выделить роль процесса самосборки (самоорганизации).
2. Сделать доклад о структуре и тепловом движении кластеров, пользуясь сайтами:
<http://www.aip.org/png/2001/134.htm>;
<http://science.rambler.ru/db/msg.html?mid=1193089>.
3. Используя материалы статьи Э.Г. Ракова «Микробы на службе нанотехнологии» (<http://him.1september.ru/2004/07/1.htm>), подготовить конференцию о свойствах наночастиц золота, их применении в медицине и парфюмерии, образовании наночастиц золота в растениях и бактериях.
4. Для демонстрации смысла магических чисел склейте кластеры разных размеров из одинаковых (например, пластмассовых) шариков.

Литература

1. *Леденцов Н.Н.* Наноструктуры – как это делает природа [Электронный ресурс] / Н.Н.Леденцов // Лекторий Научно-Образовательного Центра ФТИ им. А.Ф. Иоффе. 13 октября 2000 г.
2. *Раков Э.Г.* Микробы на службе нанотехнологии [Электронный ресурс] / Э.Г. Раков // <http://him.1september.ru/2004/07/1.htm>
3. *Олейников В.А.* Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине / В.А. Олейников, А.В. Суханова, И.Р. Набиев // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 1-2. С. 160-173.
4. *Елецкий А.В.* Экзотические» объекты атомной физики / А.В. Елецкий // СОЖ. 1999. № 47. С. 86-95.
5. *Демиховский В.Я.* Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? / В.Я. Демиховский // СОЖ. 1997. № 5. С. 80-86.
6. *Кубальчинский В.А.* Полупроводниковые квантовые точки / В.А. Кубальчинский // СОЖ. 2001. № 4. С. 98-104.
7. *Карпович И.А.* Квантовая инженерия: самоорганизованные квантовые точки / И.А. Карпович // СОЖ. 2001. № 11. С. 102-108.
8. *Суздаев И.П.* Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. Изд. Эдиториал УРСС, 2006. 592 с.

Глава 5. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

5.1. Структуры на основе углерода

Углерод является неметаллическим химическим элементом IV группы (C, Si, Ge, Sn, Pb) периодической системы элементов Д.И. Менделеева, поэтому у углерода 4 валентных электрона. Он широко распространен, составляет основу живой природы, но содержание его в земной коре всего 0,19%. Д.И. Менделеев писал, что «ни в одном из элементов такой способности к усложнению не развито в такой мере, как в углероде».

Способность атомов одного химического элемента соединяться друг с другом различными способами, образуя различные пространственные конфигурации, называется *аллотропией*.

Углерод в полной мере обладает этим свойством. Действительно, у углерода четыре аллотропические модификации – алмаз (рис. 5.1 а), графит (рис. 5.1 б), карбин и фуллерен. В последние годы обнаружены новые модификации углерода: фуллерены,

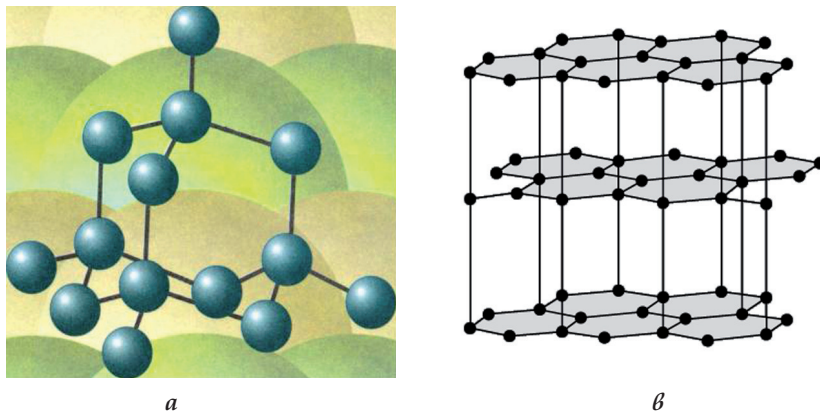


Рис. 5.1. Кристаллическая структура алмаза (а) и графита (б)

углеродные нанотрубки, графен, уникальные свойства которых открывают большие возможности в области нанотехнологий.

У алмаза все четыре валентных электрона атомов углерода образуют высокопрочные ковалентные связи С-С. Их трудно разорвать. Поэтому у него отсутствуют электроны проводимости, и он относится к диэлектрикам. По этой же причине алмаз обладает исключительной твердостью и высокой температурой плавления (3550°С).

Другой аллотропической формой углерода является графит, сильно отличающийся от алмаза по свойствам. Графит – мягкое черное вещество из легко сляющихся плоскостей, называемых графеновыми. В пределах графеновой плоскости атомы углерода соединены сильными ковалентными связями. Эти связи образуют двухмерную гексагональную решетку, в основе которой лежит правильный шестиугольник (рис. 5.2). Однако, в отличие от алмаза, в образовании связей участвуют только 3 электрона. Четвертые электроны атомов свободны. Это обуславливает хорошую электропроводность графеновых плоскостей (электрическое сопротивление – 0,0014 Ом·см). Между графеновыми плоскостями существует слабое притяжение, которое обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. Природа этих сил объясняется взаимодействием

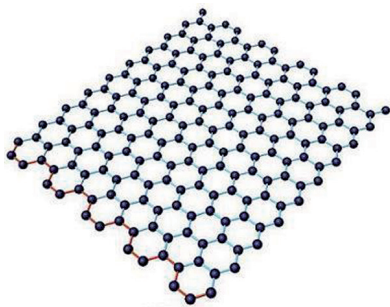


Рис. 5.2. Модель графена в виде двухмерной гексагональной решетки

электронной оболочки атома с положительно заряженным ядром соседнего атома, кулоновское поле которого экранировано собственными электронами. Слабое взаимодействие между плоскостями приводит к тому, что они легко скользят относительно друг друга и могут отслаиваться от графита.

Хотя графит известен с незапамятных времен, изолированные графеновые плоскости

научились получать и исследовать только в 2004 году. Профессор А. Гейм совместно с группой доктора наук К.С. Новоселова (Черноголовка, Россия) сумели получить материал толщиной в один атом углерода. Этот материал, названный графеном, представляет собой двухмерную плоскую молекулу углерода толщиной в один атом.

Свойства графена оказались совершенно удивительными. Оказалось, что в графене электроны обладают большой подвижностью. Их подвижность в сотни раз превосходит подвижность электронов и дырок в кристаллическом кремнии, который является самым распространенным материалом современной микроэлектроники.

Графен позволяет создавать транзисторы и другие полупроводниковые приборы очень малых габаритов (порядка нескольких нанометров), что приводит к изменению их свойств. С уменьшением размеров происходит переход в наномир, где усиливается роль квантовых эффектов. Электроны перемещаются по каналу как волны де Бройля, а это уменьшает количество столкновений (актов рассеяния) и, соответственно, повышает эффективность транзистора, так как уменьшаются потери энергии, неизбежные при рассеянии электронов.

Третьей аллотропической формой углерода является карбин, открытый в 60-х годах XX века. Карбин представляет линейную структуру, в которой атомы углерода соединены двойными связями ($=C=C=$) либо чередующимися одинарными и тройными связями. Таким образом, структура карбина одномерная. Эти нити могут формировать углеродные волокна, обладающие большой прочностью и проводящими свойствами. Карбиновые нити могут замыкаться в кольца.

В 1985 году была открыта ранее неизвестная форма углерода – фуллерены (рис. 5.3).

Фуллерен представлял собой новую аллотропическую форму углерода. В фуллерене каждый атом углерода соединён тремя прочными химическими связями с другими атомами. Это име-

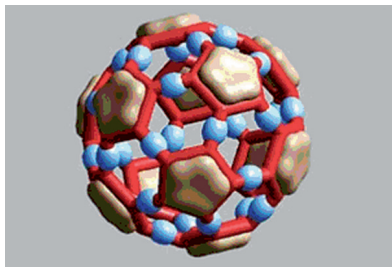


Рис. 5.3. Модель фуллерена

ет место и на графеновой плоскости. Однако, в отличие от графена, фуллерен образует выпуклую, замкнутую поверхность, состоящую из правильных шести и пятиугольников. По виду он напоминает футбольный мяч. Формы фуллеренов могут быть достаточно разнообразными. В то же время квантовохимические расчеты показывают, что их построение подчиняется определенным правилам. Стабильные кластеры углерода имеют вид полиэдров, в которых каждый атом углерода имеет координационное число 3. Более стабильны карбополиэдры, содержащие только пяти- и шестичленные циклы. Наиболее исследованной является молекула фуллерена, которая состоит из 60 атомов и обозначается C_{60} . Структура C_{60} содержит 20 шестиугольников и 12 пятиугольников, причем каждый шестиугольник граничит с 3 пятиугольниками и 3 шестиугольниками, пятиугольники граничат только с шестиугольниками. Такая структура обеспечивает молекуле C_{60} необычайную устойчивость. Наличие пятиугольников при построении замкнутых объемных геометрических фигур обязательно, именно они обеспечивают искривление графитовых слоев. Длины С-С связей различаются в зависимости от того, на какой границе они находятся: длина С-С связи на границе шестиугольник-шестиугольник равна 0,139 нм, а длина С-С связи на границе шестиугольник-пятиугольник 0,144 нм.

Уже упоминалось, что в образовании структуры фуллерена принимает участие 3 электрона. Четвертый электрон находится на свободной химической связи. Поэтому данные молекулы обладают важными химическими свойствами. Они могут образовывать полимерные структуры, а также присоединять водород (гидрированные фуллерены), фтор (фторированные фуллерены) и другие атомы.

Одним из явлений, наблюдаемых в твердых материалах на основе фуллеренов, является *сверхпроводимость*, причем критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние достаточно высока. Еще в 1991 году было установлено, что при легировании твердого C_{60} небольшим количеством щелочного металла образуется материал с металлической проводимостью, который при низкой температуре переходит в сверхпроводящее состояние.

Твердые фуллериты представляют собой полупроводники. Они являются одними из лучших фотопроводящих органических материалов. Из них можно изготавливать оптические преобразователи, удваивающие и утраивающие частоту падающего света.

После открытия фуллерена ученые выяснили, что графеновые плоскости могут при определенных условиях сворачиваться в трубки. Эти образования были названы *углеродными нанотрубками* (УНТ). УНТ – это полые продолговатые цилиндрические структуры диаметром порядка от единиц до десятков нанометров и длиной порядка десятков микрон (рис. 5.4).

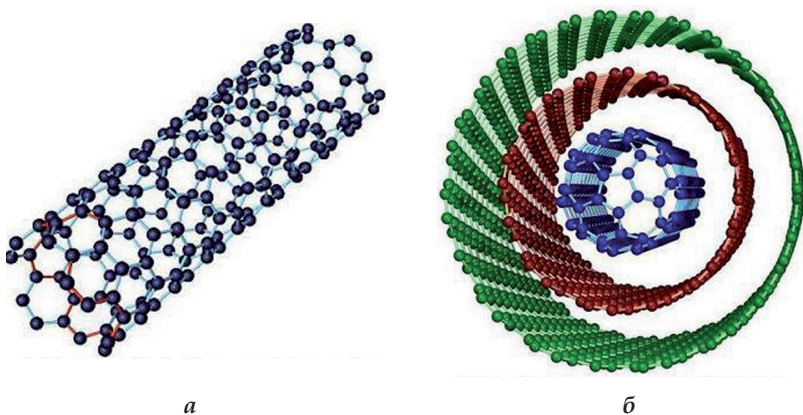


Рис. 5.4. Модели УНТ:
а) одностенная, б) многостенная

Идеальная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графеновую плоскость, т. е. поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Формы углеродных нанотрубок очень разнообразны. Они могут быть одностенными или многостенными (однослойными или многослойными), прямыми или спиральными, длинными и короткими и т. д. Нанотрубки необыкновенно прочны на растяжение и на изгиб. Под действием больших механических напряжений они не рвутся, не ломаются, а просто перестраивают свою структуру. УНТ обладают важными для практического использования свойствами: они способны проводить ток очень высокой плотности, менять свои свойства при присоединении (адсорбции) других атомов и молекул, испускать электроны со своих концов при низких температурах (холодная электронная эмиссия) и т.д. Поэтому во всем мире ведутся интенсивные исследования их свойств, что расширяет область их практического использования.

УНТ могут быть открытыми, как это показано на *рис. 5.4*, и закрытыми. В последнем случае они заканчиваются половинкой фуллерена, поэтому фуллерены и УНТ являются родственными структурами купольного типа.

5.2. Получение углеродных наноструктур

Со дня открытия углеродных нанотрубок С. Ииджимой в 1991 году разработано множество методов их выращивания, которые можно классифицировать по двум основным направлениям: высокотемпературному и среднетемпературному. Высокотемпературный метод основан на испарении графита тем или иным способом, например лазером или дугowym разрядом. Среднетемпературные методы – это методы химических транспортных реакций.

При *высокотемпературных методах* получения графит испаряется при температурах выше температуры возгонки (3200°C).

Высокотемпературные методы разделяются на две основные группы: дуговой разряд между графитовыми электродами и испарение импульсным лазером.

На *рис. 5.5 а* приведена схема выращивания УНТ в дуговом разряде. При *дуговом разряде* один из графитовых электродов (анод) содержит частицы катализаторов, а именно Fe, Ni, Co или редкоземельные элементы. Реактор дугового разряда состоит из цилиндра диаметром 30 см и длиной порядка 1 м. Из реактора предварительно откачивается воздух, а потом объем заполняется рабочим инертным газом, давление которого составляет порядка 600 мбар. Поджигается дуговой разряд током более 60 А.

УНТ можно получать, испаряя графитовый электрод с катализатором лучом лазера в потоке инертного газа (*рис. 5.5 б*). При этом УНТ осаждаются на медный, охлаждаемый водой,

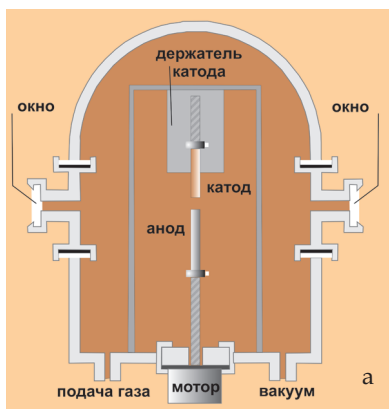
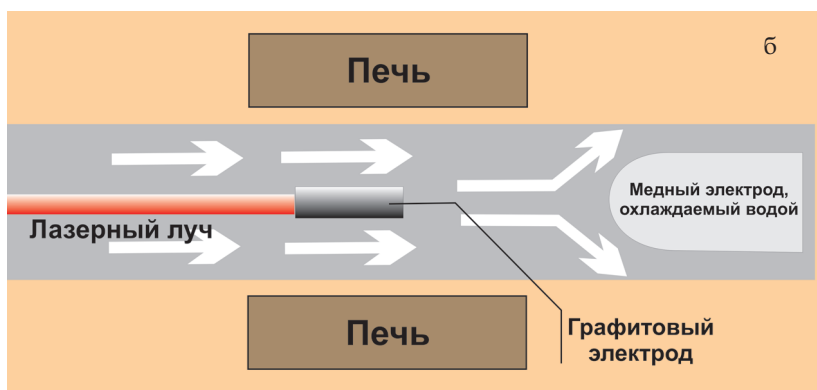


Рис. 5.5. Высокотемпературные методы выращивания УНТ:

- а) в дуговом разряде;
- б) лазерным испарением



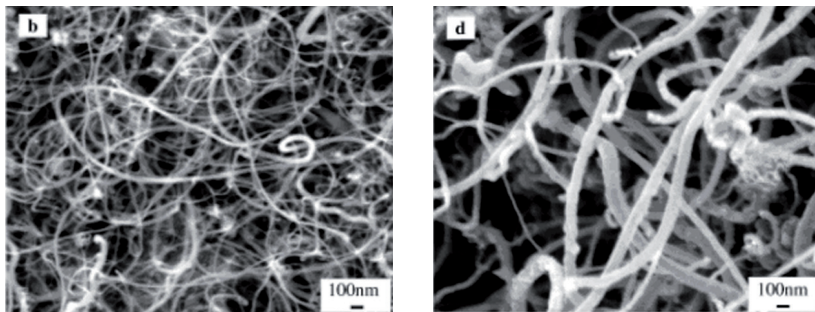


Рис. 5.6. Получение УНТ различных размеров при изменении температуры роста: а) 750°С; б) 900°С

электрод. Метод химических транспортных реакций заключается в осаждении УНТ при пиролизе углеводорода, например ацетилена, в присутствии катализатора. В этом случае температура выращивания трубок составляет 700-900°С.

Температура роста и вещество катализатора влияют на свойства трубок. На *рис. 5.6* приведены снимки УНТ, выращенных при двух температурах, сделанные электронным микроскопом.

Считается, что нанотрубки открыты в течение всего процесса роста, и атомы углерода присоединяются к открытому концу (*рис. 5.7*).

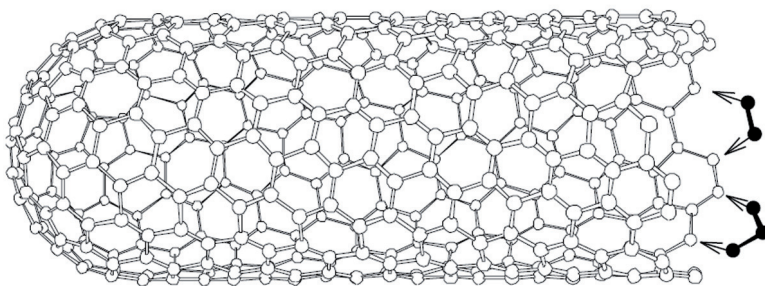


Рис. 5.7. Схема механизма роста углеродной нанотрубки (белые шарики – атомы углерода структуры, черные шарики – димеры C2 и тримеры C3).

На открытом конце происходит рост, поглощение C2 и C3

Последовательное присоединение димеров C₂ (два атома углерода) приводит к непрерывному росту нанотрубок. Иногда требуются тримеры C₃ (три атома углерода), чтобы добавлять шестиугольники и не формировать пятиугольники. Введение пятиугольников приводит к искривлению, которое закрыло бы нанотрубку и закончило бы рост. Появление семиугольника приводит к изменениям в размере трубки и её ориентации в пространстве. Таким образом, введение пар пятиугольник-семиугольник может разнообразить структуры трубок, что очень часто наблюдается экспериментально. Последние научные результаты показывают, что УНТ растет из капли катализатора, в качестве которого выступает металл подгруппы железа. Фуллерены выращиваются аналогичными методами.

Карбины получают методами отслаивания графеновых плоскостей. Для этого используют чистый графит либо карбид кремния. Это химическое соединение состоит из чередующихся слоев углерода и кремния. Кремниевый слой растворяют, а углеродный монокатомный слой отделяется. Проблема состоит в том, как его сохранить, так как он деформируется и разрушается. Выход был найден, когда слой поместили на подложку из окиси кремния. Однако при этом свойства подложки и особенно её дефекты влияют на свойства полученного «бутерброда».

5.3. Механические свойства углеродных наноструктур

Ковалентная связь между атомами углерода очень прочная. Поэтому квантовые нити (карбиновые структуры и углеродные нанотрубки) на основе углеродных структур также очень прочны. Было подсчитано, что трос, изготовленный из углеродных структур, может быть спущен со спутника на Землю, и по нему может двигаться лифт. При этом углеродные структуры являются единственным материалом, трос из которого не порвется под собственной тяжестью.

Важными механическими свойствами обладают многостенные углеродные нанотрубки, которые представляют собой цилиндры из моноатомных слоёв углерода, вставленные один в другой (рис. 5.8). При этом внутренние цилиндры могут перемещаться относительно внешних практически без трения. Телескопический эффект полностью обратим. Внутреннюю трубку можно вдвигать и выдвигать, и этот процесс можно повторять многократно. При этом действуют телескопические силы, которые в случае УНТ складываются из нескольких составляющих: сил Ван-дер-Ваальса, статических и динамических сил трения. Силы трения малы, их экспериментальная оценка дала величину около 10^{-14} Н/атом. Эксперименты с фрагментом, приведенным на рис. 5.8, показали, что силы трения остаются постоянными с течением времени.

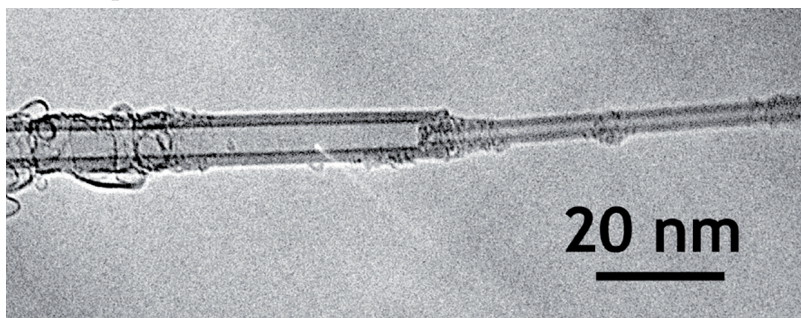


Рис. 5.8. Изображение многостенной УНТ в просвечивающем электронном микроскопе

Описанный эксперимент позволяет создавать подшипники диаметром порядка единиц нанометров. Кроме того, было обнаружено, что механические свойства тесно связаны с электрическими. При перемещении внутреннего цилиндра относительно внешнего полное сопротивление системы, приведенной на рис. 5.8, изменяется по экспоненциальному закону:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{x}{L_0}\right),$$

где L_0 – характеристическая длина, обусловленная свойствами трубки; R_0 – сопротивление в случае, когда цилиндры полностью вдвинуты друг в друга; x – текущая координата положения выдвинутой трубки.

Изменение сопротивления позволяет изготавливать очень чувствительные датчики перемещения и ускорения. Установлено, что свойства трубок изменяются при изгибе, что позволяет изготовить датчики деформации.

5.4. Химические свойства углеродных нанотрубок

Адсорбцией называется физическое явление, проявляющееся во взаимодействии атома либо молекулы одного вещества с поверхностью другого и фиксации этого атома на поверхности.

Если адсорбированное вещество не образует химической связи с поверхностью, а удерживается какими-либо силами, например, электростатическими, то адсорбция называется физической. Если химическая связь образуется, то имеет место хемосорбция. Особенностью адсорбции на УНТ является изменение структуры электронных состояний трубки и ее свойств. Например, адсорбция кислорода приводит к изменению типа проводимости трубки с электронной на дырочную. Поэтому явление адсорбции можно использовать для создания датчиков концентрации различных веществ – хемосенсоров.

Водород является одним из источников энергии будущего. Высокими темпами ведутся исследования в области водородной энергетики. В связи с этим встает проблема хранения водорода. Заполнять водородом бак, как это делается с бензином, нельзя. Водород взаимодействует с кислородом воздуха, образуя воду. Эта химическая реакция протекает быстро и может сопровождаться сильным взрывом. Поэтому хранить его надо так, чтобы он не соприкасался с кислородом и выделялся очень медленно. Для этого хранилища можно заполнять пористыми веществами, которые адсорбируют водород. Одним из методов хранения это-

го ценного продукта является адсорбция на поверхности углерода, представленного различными аллотропическими формами. В этом отношении перспективными материалами для хранения водорода являются новые углеродные материалы: фуллерены и углеродные нанотрубки. Так, например, углеродные нанотрубки способны удерживать водород при температурах, близких к комнатной. На *рис. 5.9* приведены возможные варианты расположения адсорбированного водорода. Обнаружено, что энергия химической связи водорода с графеновой плоскостью весьма велика, что способствует адсорбции достаточно больших количеств водорода. Обнаружено, что часто водород адсорбируется на дефектах трубки.

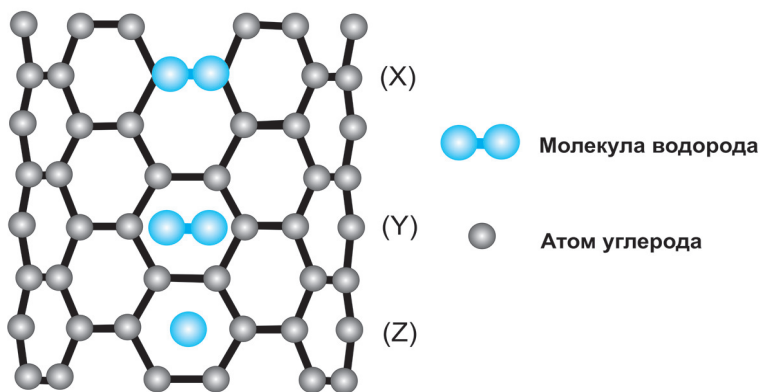


Рис. 5.9. Три варианта расположения молекулы водорода при физической адсорбции: X - на связи, Y - параллельно графеновой плоскости внутри ячейки, Z - перпендикулярно трубке

5.5. Электрические свойства углеродных нанотрубок

Проводимость макроскопических твердых тел g есть величина, обратная удельному сопротивлению. Проводимость опреде-

ляется как произведение концентрации свободных носителей n , подвижности носителей заряда μ и заряда электрона e .

$$g = e \mu n. \quad (5.1)$$

Подвижность – это дрейфовая скорость, которую носитель заряда развивает при напряженности электрического поля 1 В/м .

Подвижность зависит от взаимодействия носителей заряда с разнообразными дефектами: примесями, колебаниями решетки, границами и поверхностями раздела и т.д. Взаимодействие с дефектами не носит характер соударения, так как электрон не сталкивается с дефектом. В то же время при взаимодействии скорость электрона меняется по направлению и величине. Поэтому говорят, что при взаимодействии с дефектом электрон рассеивается. При этом он теряет энергию, которая выделяется в виде тепла.

Физическое явление, приводящее к разогреву проводника при протекании в нем тока, называют *эффektenом Джоуля-Ленца*.

В отличие от массивных тел, проводимость углеродных нанотрубок, как и других квантовых нитей, имеет выраженный квантовый характер. Длина УНТ составляет несколько микрон, что меньше длины свободного пробега электронов. После пересечения границы, отделяющей трубку от внешней среды, электрон движется свободно, как выпущенная из ружья пуля. Такое движение принято называть баллистическим. При этом пока электрон движется внутри трубки, он не взаимодействует с её поверхностью. Рассеяние имеет место только в области контактов.

Для того чтобы уяснить механизм баллистического протекания тока, рассмотрим следующую модель. Пусть имеется 2 контакта металла с УНТ (рис. 5.10 а). Через левый контакт электрон входит в трубку, а через правый – выходит. Металлические к, через которые входит и выходит электрон, представим в виде потенциальных ям. На каждом энергетическом уровне такой ямы в соответствии с принципом Паули располагается по 2 электрона с противоположно направленными спинами. Энергетические уровни в металле заполнены до определенной энергии, называе-

мой уровнем Ферми, или *химическим потенциалом*. В состоянии равновесия эти уровни расположены при одной энергии. Электрическое напряжение между контактами равно нулю. Ток отсутствует. Приложенное к контактам напряжение (V_{sd}) понижает уровень Ферми второго контакта (рис. 5.10 б).

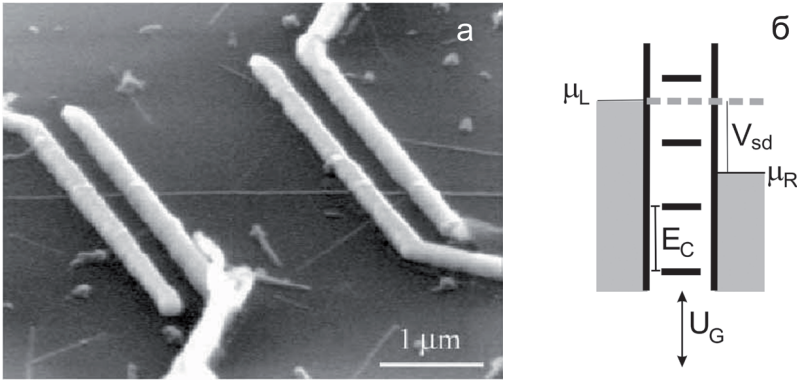


Рис. 5.10. Измерение проводимости УНТ:
а) схема эксперимента; б) потенциальная диаграмма контактов

Оказывается, что в промежутке энергий $\Delta E = e V_{sd} = \mu_L - \mu_R$ уровни первого контакта заняты электронами, а второго – свободны. Движение внутри углеродной нанотрубки возможно только в пределах разрешенных значений энергии. Попадая в трубку, электрон принимает одно из этих значений (E) в указанном интервале ΔE . Электрон с энергией E из указанного промежутка, свободно пролетая сквозь трубку, не меняет своей энергии и попадает на пустые состояния контакта 2. Если бы эти состояния были заполнены, то ток протекать не смог бы.

Поэтому очевидно, что величина проводимости пропорциональна числу свободных уровней трубки. Поэтому проводимость пропорциональна числу уровней нанотрубки N , попавших в промежуток энергий $\Delta E = \mu_L - \mu_R$, расположенный между уровнями Ферми первого и второго контакта. Более точный рас-

чет показывает, что при баллистическом переносе проводимость имеет вид:

$$g = \frac{e^2}{2\pi\hbar} N. \quad (5.2)$$

Каждый раз, когда при приложении смещения число свободных уровней увеличивается на единицу, проводимость возрастает скачком. С ростом приложенного напряжения происходит увеличение проводимости, поскольку становится доступным большее число каналов для проводимости, но она остается квантованной. Правда, экспериментально это наблюдается при очень низких температурах. Повышение температуры усиливает колебания решетки. Размывается дискретный характер зависимости проводимости от напряжения. Это связано с тем, что термически возбуждается много каналов, ответственных за проводимость трубки (рис. 5.11).

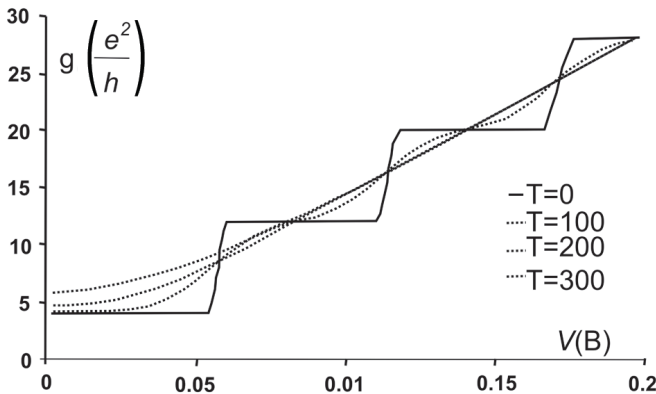


Рис. 5.11. Изменение проводимости углеродной нанотрубки в зависимости от приложенного напряжения

Адсорбция чужеродных атомов и молекул изменяет электронную структуру УНТ. Поэтому она изменяет проводимость, что используется для создания химических сенсоров, о которых говорилось выше.

5.6. Применение углеродных нанотрубок

1. Химические и биохимические сенсоры. Углеродные нанотрубки обладают важным свойством – способностью изменять свою проводимость при адсорбции чужеродного атома или молекулы. Величина изменения проводимости зависит от числа адсорбированных атомов. Ленгмюр, исследуя явление адсорбции, установил, что число адсорбированных атомов определяется давлением, которые они создают в окружающей среде. В соответствии с уравнением состояния $p = nkT$ давление p определяется концентрацией атомов n в пространстве. Поэтому изменение проводимости нанотрубки можно использовать для определения концентрации химических веществ в пространстве, окружающем нанотрубку.

Это свойство можно усилить, применяя специальную обработку поверхности нанотрубки. В последнее время возникло направление, которое названо «ковалентной химией углеродных нанотрубок». Это направление заключается в поиске и присоединении к УНТ радикалов, которые повышают чувствительность к измерению концентрации определенных веществ. Это направление опирается на то обстоятельство, что в образовании самой нанотрубки участвуют 3 электрона каждого атома углерода, а четвертый может установить химическую связь с присоединяемой молекулой. Этот процесс показан на *рис. 5.12*.

Присоединенные функциональные группы (радикалы) образуют своеобразную «шубу» у нанотрубки, которая реагирует на присоединение определенного чужого атома или молекулы. Подбирая состав «шубы», можно измерять концентрацию достаточно сложных молекул, в том числе ДНК.

2. Вычислительные системы. Основу современных вычислительных систем составляют логические элементы на полевых транзисторах и ячейки памяти. Полевой транзистор с изолированным затвором представляет прибор, проводимость канала которого управляется электрическим полем. Это поле создает-

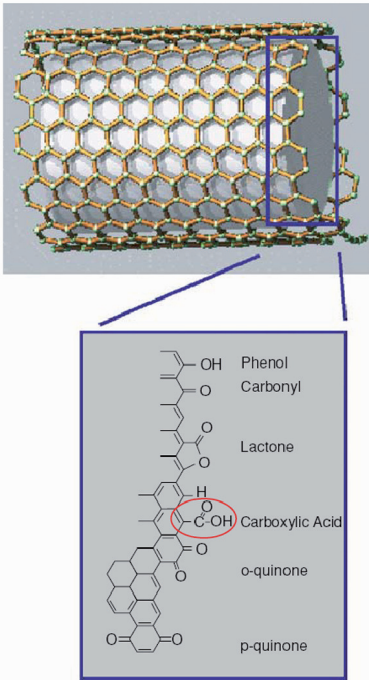


Рис. 5.12. Присоединение различных функциональных групп к УНТ

информации во всё меньших объемах пространства. Углеродные нанотрубки позволяют изготавливать как совместимые с традиционной кремниевой планарной технологией элементы памяти, так и новые оригинальные элементы.

В качестве примера приведем создание элементов памяти на основе механических свойств многостенных углеродных нанотрубок (рис. 5.14).

Для создания элемента памяти вскрываются концы многостенной трубки, а её внешняя оболочка закрепляется между двумя электродами (рис. 5.14 а). В зависимости от того, левый или

ся при подаче электрического напряжения на электрод затвора. В настоящее время созданы такие транзисторы, у которых роль канала исполняют углеродные нанотрубки (рис. 5.13 а). Пока эти транзисторы уступают по своим параметрам транзисторам на основе кремния. Но ученые надеются их улучшить. На базе такой техники созданы первые интегральные схемы. На рис. 5.13 в приведено изображение такой схемы в электронном микроскопе на фоне человеческого волоса.

Исследования технологий хранения информации являются одним из наиболее активно развивающихся направлений в настоящее время. Это обусловлено потребностью хранения все больших объемов

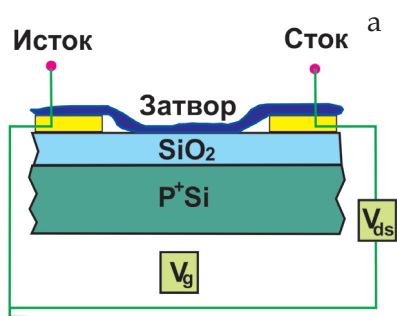


Рис. 5.13.

Полевой транзистор (а, б) и микросхема (в) на основе УНТ

правый электрод соединяется с плюсом электрического напряжения, внутренняя часть трубки скользит и притягивается к этому электроду. Таким образом можно создать как обычную двухпозиционную память (0, 1), так и трехпозиционную (0, 1, 2).

3. Приборы на основе эмиссии электронов из углеродных нанотрубок.

Явление выхода электронов из вещества в вакуум называется *электронной эмиссией*.

Хорошо известно явление *термоэлектронной эмиссии*, которое состоит в том, что при нагреве твердого тела до высоких температур, превышающих 1000°C, электроны в нем

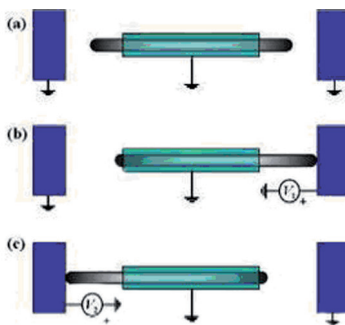
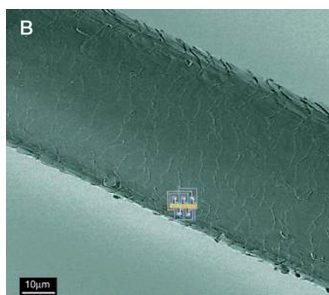
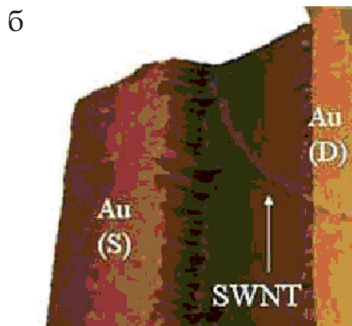


Рис. 5.14. Схема работы «механической» памяти

приобретают энергию, достаточную для преодоления работы выхода, и могут выйти в вакуум. На основе термоэлектронной эмиссии изготавливались катоды электронных ламп, которые в течение многих десятилетий определяли развитие электроники.

Меньших энергетических затрат требует холодная эмиссия, при которой электрон выходит в вакуум за счет действия сильного электрического поля. Этот метод не был развит, так как требовал создания очень высоких электрических напряжений. Исследование УНТ позволило изменить ситуацию. Радиус одностенной углеродной нанотрубки составляет 0,7 нм. Это позволяет создавать вблизи конца такой трубки электрическое поле более 10^8 В/см. Энергии таких полей достаточно для выхода электрона в вакуум. Таким образом, эффективность полевой эмиссии электронов из нанотрубок обусловлена их малым диаметром и высокими электрическими полями на концах нанотрубок.

С технологической точки зрения углеродные нанотрубки хороши тем, что имеют стабильные параметры и высокие плотности тока эмиссии. В дисплеях реализованы плотности эмиссионного тока более 500 мА/см². Рекордсменами эмиссионных свойств являются одностенные трубки. Это связано с тем, что диаметр их существенно меньше многостенных, а напряженность поля растет обратно пропорционально радиусу острия. Эмиссия используется для создания источников света (рис. 5.15), экранов дисплеев (рис. 5.16).

Рассмотренные нами примеры применения электрон-

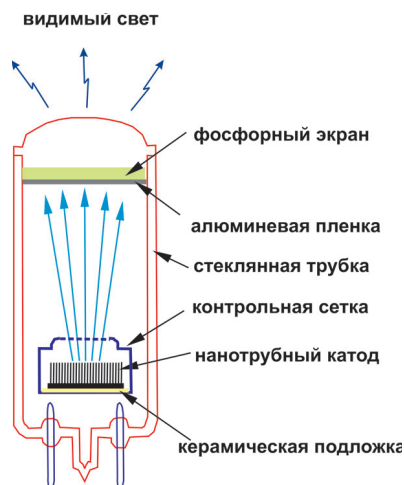


Рис. 5.15. Вакуумный источник света

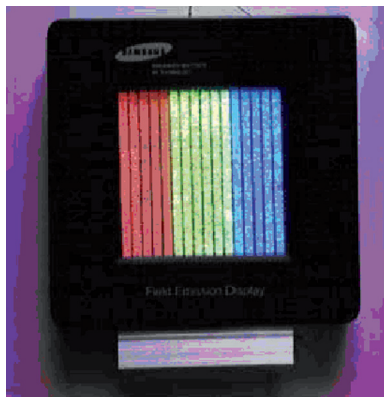
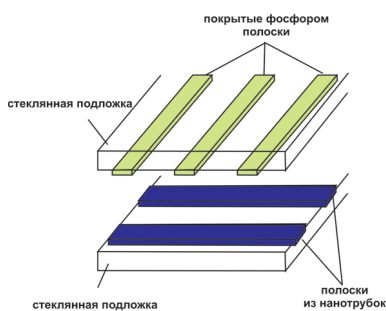


Рис. 5.16. Дисплей

ных нанотрубок далеко не исчерпывают их потенциала. Интенсивно исследуется создание на основе УНТ суперконденсаторов, литиевых батарей и других приборов.

Ученые исследуют другие удивительные возможности применения УНТ. Например, матрицы из углеродных трубок способствуют заживлению травм головного мозга. Таким образом, углеродные структуры открывают широкое поле деятельности для исследователей.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется аллотропической формой углеродных наноструктур?
2. Какие аллотропические формы углеродных наноструктур Вы знаете?
3. Какими способами получают углеродные наноструктуры?
4. Какие механические свойства углеродных наноструктур Вам известны?
5. Какие химические свойства углеродных нанотрубок Вам известны?
6. Какие электрические свойства углеродных нанотрубок Вам известны?
7. Какие способы применения углеродных нанотрубок вы знаете?

Литература

1. www.krugosvet.ru
2. <http://www.ixbt.com>
3. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки / И.В. Золотухин // Соревновательный образовательный журнал. 1999. № 3. С. 111-115.

Глава 6. ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ – ОПТИЧЕСКИЕ СВЕРХРЕШЕТКИ

6.1. Сверхрешетки

В кристаллах атомы расположены периодически по трем направлениям и образуют кристаллическую решетку. В современной физике и технике успешно используются так называемые *сверхрешетки* (crystal superlattice). Это твердые тела с периодическим чередованием областей, в которых какая-либо физическая величина, характеризующая свойства тела (магнитные свойства, электрические, упругость и т. д.), имеет разные значения. При этом размеры таких областей и расстояния между ними на несколько порядков больше межатомных расстояний. Еще в 1962 году академик Л.В. Келдыш теоретически рассмотрел сверхрешетку и особенности ее *зонной структуры*.

Периодическая по одной оси, т. е. слоистая структура называется одномерной (1D, от англ. *dimension* – размерность) сверхрешеткой. Слоистая структура представляет собой 1D магнитную сверхрешетку: чередующиеся слои отличаются магнитными свойствами.

Пример двумерной (2D) сверхрешетки – это система *квантовых ям*, разделенных барьерными слоями с *туннельным типом проводимости*, на поверхности полупроводника. В этих поверхностных структурах периодически по двум направлениям изменяются электрические свойства.

В трехмерной (3D) сверхрешетке по трем направлениям периодически повторяются одинаковые по размеру области с различными физическими свойствами.

6.2. Дифракция на одномерной, двумерной, трехмерной сверхрешетке. Зонная теория

Термин «*фотонный кристалл*» (photonic crystal) появился в 80-х годах XX века. Фотонные кристаллы – оптические сверхрешетки, в них периодически изменяется коэффициент преломления электромагнитных волн.

В школьном курсе физики (11 класс) рассматривается *дифракционная решетка* и условия *интерференции* света на ней. Решетка состоит из чередования абсолютно непрозрачных и абсолютно прозрачных областей. Эффект *дифракции* можно также получить за счет периодического чередования областей с разным коэффициентом преломления n (рис. 6.1 а). В этом случае появляются дополнительные возможности управления условиями интерференции за счет изменения величины n .

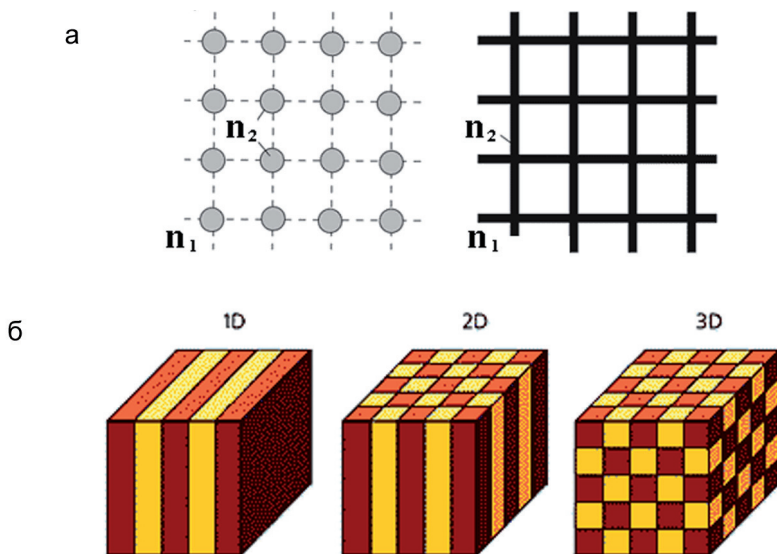


Рис. 6.1. Фотонные кристаллы: а) общие модели фотонных кристаллов [2]; б) 1D-, 2D-, 3D-фотонные кристаллы [3]

Дифракция наблюдается на периодической решетке, если длина волны падающего электромагнитного излучения λ сопоставима с ее периодом. Например, в обычном кристалле явление дифракции наблюдается для рентгеновских лучей, длина волны которых приближена к расстоянию между атомами, но не наблюдается в видимом диапазоне электромагнитных колебаний.

Однако можно на базе твердого тела, кристаллического или аморфного, искусственно создать дифракционную решетку с периодом, сравнимым с длиной волны в видимом диапазоне или инфракрасной области. Для этого в твердом теле нужно получить периодически повторяющиеся области с разным коэффициентом преломления, т. е. оптическую сверхрешетку или фотонный кристалл (*рис. 6.1*).

Расстояния между объектами, образующими фотонный кристалл, во много раз превышают расстояния между атомами основной среды (для оптического диапазона – в 1000 раз). Фотонные решетки, как все наноструктуры, заполняют область между атомными кристаллическими решетками и макроскопическими искусственными периодическими структурами.

Заметим, что системы с модуляцией коэффициента преломления использовались и раньше в просветленной оптике, диэлектрических зеркалах, лазерах и пр.

Периодическое изменение коэффициента преломления может быть создано в одном, двух или трех измерениях – мы получим так называемые **1D**-, **2D**-, **3D**-фотонные кристаллы (*рис. 6.1 б*). Фактически это одномерные, двумерные и трехмерные дифракционные решетки.

Дифракционная решетка соответствует одномерному фотонному кристаллу (**1D**-структуре). **1D**-структурой является и конструкция из тонких параллельных слоев двух материалов с разными оптическими свойствами (*рис. 6.1 б*), при этом толщина слоев должна быть равна приблизительно длине волны интересующего нас электромагнитного излучения, а площадь может иметь макроскопические размеры.

Условия максимума интерференции для двумерной дифракционной решетки (2D-структуры) по сравнению с одномерной усложняются. Вместо чередования светлых и темных линий на экране, параллельном плоскости решетки, получается система светлых точек.

Самый интересный случай – трехмерная дифракционная решетка (3D-структура). Условия максимума интерференции настолько усложняются, что для данной длины волны они могут не выполняться ни для одного направления в пространстве. В такой решетке волны с некоторыми длинами волн распространяться вообще не могут. Так появляется представление о «фотонной запрещенной зоне». Ситуация аналогична запрещенной энергетической зоне для электронов в *зонной теории твердых тел*. Понятие *запрещенной зоны для электромагнитных волн* (photonic band gap) ввел в 1987 году Э. Яблонович и независимо от него С. Джон.

Физическая природа возникновения запрещенных зон для электронов и фотонов одна и та же – это условия распространения волн в среде с периодически изменяющимися свойствами. *Волновая природа электрона* ставит его «на одну доску» с электромагнитным излучением.

По аналогии с классической зонной теорией фотонные кристаллы делят на проводники, изоляторы и полупроводники. Фотонные проводники для видимого света обладают широкими разрешенными зонами, в них свет на больших расстояниях почти не поглощается. У фотонных изоляторов широкие запрещенные зоны, у фотонного полупроводника они более узкие. В отличие от обычных непрозрачных сред, в которых световая энергия поглощается и переходит в тепловую, фотонные изоляторы не поглощают свет, он просто не может в них распространяться.

В запрещенной зоне фотонных кристаллов можно создавать энергетические уровни, аналогичные *донорным и акцепторным уровням* для классических полупроводников. Такой *примесной проводимости* соответствуют, например, пустоты на месте некоторых элементов фотонного кристалла, их объединение в ните-

видные полости или заполнение отдельных элементов веществом с другим значением показателя преломления (локальное изменение коэффициента преломления). Нитевидные полости являются идеальными проводниками света при любой их форме и извилистости. Свет идет по ним, как ток по проводу любой скрученности.

6.3. Оптоэлектроника

В современной *оптоэлектронике* электронные и фотонные разрешенные и запрещенные зоны приходится рассматривать совместно: например, электрон и дырка не могут *рекомбинировать* с выделением фотона, если энергия их рекомбинации (энергия фотона) попадает в запрещенную фотонную зону. В этом случае время жизни возбужденного атома может быть увеличено во много раз.

Исторически теория дифракции на трехмерных решетках начала интенсивно развиваться с 1912 года, когда в качестве трехмерной решетки был взят кристалл, а длина волны в диапазоне 0,01-1 нм соответствовала рентгеновскому диапазону электромагнитной шкалы. В 1915 году отец и сын Брэгги (Генри и Лоуренс Брэгг) получили Нобелевскую премию за развитие метода рентгеноструктурного анализа кристаллов. Заметим, что именно в лаборатории Лоуренса Брэгга были впоследствии расшифрованы структуры *гемоглобина* и *миоглобина* и структура ДНК (Нобелевские премии 1962 года М. Перутца – Д. Кендрю и Д. Уотсона – Ф. Крика).

Со свойственной истинному ученому скромностью Л. Брэгг писал, что он впервые сформулировал условия дифракции, которые впоследствии стали называться законом Брэгга, когда только еще начинал свою работу в этой области. Однако он всегда понимал, что слава пришла к нему слишком легко, поскольку этот принцип был хорошо известен еще раньше в оптике видимого света.

Теперь, спустя почти 100 лет, оптоэлектроника, создавая искусственные фотонные кристаллы, в свою очередь, использует результаты и достижения рентгеноструктурного анализа, а также представления классической зонной теории для электронов.

В последние 10-15 лет число научных работ и проектов по фотонным кристаллам резко увеличилось в основном из-за больших технических возможностей этих структур. Повышенный интерес к фотонным кристаллам и устройствам на их основе проявляют ведущие предприятия высоких технологий и военно-промышленный комплекс. Ситуацию сравнивают с периодом бурного развития в 1960-х годах интегральной микроэлектроники. Появились возможности создания оптических микросхем по аналогии со схемами микроэлектроники, принципиально новых способов хранения, передачи и обработки информации на базе материалов нового типа, определены пути реализации оптических компьютеров с тактовыми частотами порядка 1 ТГц (10^{12} Гц). Предполагается создание *лазеров* нового типа с низким порогом генерации.

6.4. Получение фотонных кристаллов

Создание трехмерных фотонных кристаллов (именно они должны привести к принципиальным изменениям в технике) является достаточно сложной задачей. Запрещенная, или стоп-зона (stop-band), может оказаться «неполной»: по некоторым направлениям электромагнитные волны данной частоты все же смогут распространяться. Между тем наиболее перспективные технические приложения связаны именно с существованием полной фотонной запрещенной зоны. Чтобы добиться нужного эффекта, меняют соотношение коэффициентов преломления n_1 и n_2 периодических областей, составляющих фотонный кристалл, их размер и форму, геометрическое расположение в пространстве.

Наибольший технический интерес представляют возможности создания сверхрешеток для видимого диапазона волн, а так-

же инфракрасной и ультрафиолетовой областей (инфракрасная область с длиной волны $\lambda = 1,5$ мкм используется в телекоммуникационной технике). Однако для этого нужно, чтобы периодически повторяющиеся области сверхрешетки имели размеры порядка микрона и находились строго на одинаковом расстоянии друг от друга, что составляет большие технические трудности. Кроме того необходима достаточно большая разница в значениях коэффициента преломления для матрицы и областей сверхрешетки.

Первую искусственную сверхрешетку для миллиметрового диапазона электромагнитных волн создал в 1989 году Э. Яблонович. Она представляла собой стержень из диэлектрика с показателем преломления $n = 3,6$, в котором на расстояниях порядка 1 мм были просверлены под определенными углами каналы диаметром 1 мм. Пересечение каналов создавало периодически повторяющиеся полости. Этот классический объект являлся фотонным кристаллом для миллиметрового диапазона электромагнитных волн и получил название «яблоновит» в честь Э. Яблоновича. Было показано, что для создания полной запрещенной зоны структура фотонного кристалла должна соответствовать кубической гранцентрированной решетке, причем образующие ее «шарики» должны быть слегка «сплюснуты». Именно так выглядят отверстия на пересечении каналов в «яблоновите».

Во многих работах по созданию фотонных кристаллов моделью служит кластерная сверхрешетка опала.

Опал является примером природного, хотя и не вполне совершенного фотонного кристалла. В нем периодическую «решетку» образуют достаточно крупные по сравнению с атомами *кластеры* кремнезема SiO_2 (рис. 6.2 а). Крупные кластеры, размером в сотни нанометров, могут, в свою очередь, состоять из более мелких, диаметром в десятки нанометров. Шарики кремнезема погружены в *гелеобразную* массу, состоящую в основном из SiO_2 . От названия опала произошел термин «опализация» – характерная игра цветов в одном из видов этого камня.

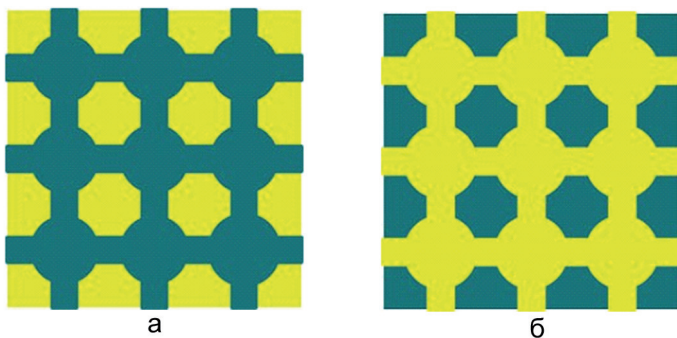


Рис. 6.2. Модели кластерной решетки опала (темнозеленым цветом отмечен кремнезем) – (а) и получения реплики со структуры опала (инвертированная решетка опала) – (б)

Матрица между сферами занимает существенную часть объема, порядка 25%, что хорошо видно на рис. 6.2. В опале значительно больше воды, чем в других минералах – от нескольких процентов и до более 40%. Со временем камень может потерять воду и потускнеть. В редком виде опала – гидрофане (по старорусски «водосвете»), состарившемся и потерявшем воду благородном опале, при погружении в воду пустоты матрицы вновь заполняются водой, и камень становится полупрозрачным и опалезирующим.

Именно кластерная сверхрешетка опала служит моделью во многих работах по созданию искусственных фотонных кристаллов. Так, в 1996 году российские ученые разработали технологию получения оптически совершенных синтетических опалов на основе микроскопических сфер из двуокиси кремния с полостями между ними. Размер сфер можно было менять, варьируя тем самым период сверхрешетки и свойства фотонного кристалла. В одной из работ использовали принцип снятия реплики, т.е. отпечатка (инвертированная решетка опала): кремниевая реплика опала дает вместо микроскопических сфер пустоты такого же размера (рис. 6.2 б) в некоторой матрице. Внутреннюю полость пустот можно обрабатывать различными веществами, тем самым

управляя коэффициентом преломления, а значит, и свойствами фотонного кристалла.

В настоящее время предложен ряд способов *самосборки* системы сферических микрочастиц в плотноупакованный фотонный кристалл. Например, используется подъем кварцевых или полимерных микросфер, погруженных в жидкость, за счет капиллярных сил вверх по подложке, на которой на определенных расстояниях нанесены искусственные «канавки» (рис. 6.3 а). Затем жидкость испаряется, и сканирующий электронный микроскоп фиксирует наличие упорядоченной структуры (рис. 6.3 б), которая используется как реплика для получения структуры, где вместо шариков – сферические полости. Это типичный для нанотехнологии процесс «снизу-вверх».

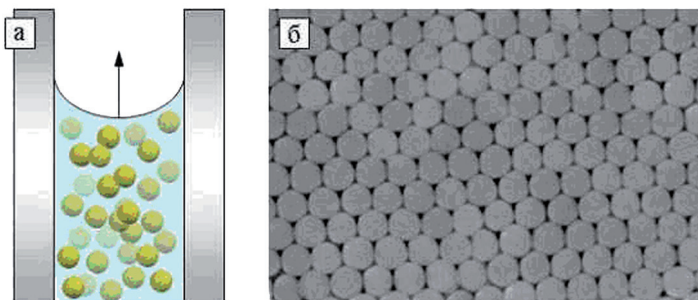


Рис. 6.3. Самосборка кварцевых сферических частиц под действием капиллярных сил (а) и изображение поверхности упакованных микрочастиц, полученное на сканирующем электронном микроскопе (б)

Другие способы получения фотонных кристаллов основаны на развитом в микроэлектронике *методе литографии* и соответствуют процессу «сверху-вниз».

В одном случае с помощью трехмерной *голографии* в полимерном *фоторезисте* было создано трехмерное изображение будущего фотонного кристалла, затем травление удалило полимер везде, кроме мест интенсивного облучения, где он перешел в нерастворимую форму. В другом варианте удалось создать так называемую «дрвяную поленницу» из кремниевых полосок.

Заметим, что чем выше частота используемого электромагнитного излучения (меньше длина волны), тем труднее создать трехмерный фотонный кристалл с широкой запрещенной зоной: меньше технических возможностей и для создания сверхрешетки с малым периодом и нужного сочетания коэффициентов n_1 и n_2 . В атомных кристаллических решетках очень мала вариация n , по этой причине запрещенные зоны в рентгеновском спектре крайне узки и практически не играют роли.

Фотонные кристаллы должны иметь очень однородную структуру. Поэтому японские ученые планируют отработать технологию их создания в условиях невесомости на космической станции.

6.5. Применение фотонных кристаллов

По-видимому, раньше всего фотонные кристаллы получат широкое применение в качестве *световодов*.

Еще 20 лет назад не было сотовых телефонов, 50 лет назад не было Internet и спутниковой связи. В наше время все точки Земли (и надземное пространство) связаны многочисленными каналами связи. Предсказывают, что в ближайшее время люди будут использовать небольшой по мощности и размеру карманный компьютер с гибким складным дисплеем на полимерной основе. Он будет дистанционно соединен с мощным компьютером, находящимся в другом месте и позволяющим, в свою очередь, подключаться к другим устройствам, например, телескопам коллективного пользования.

Для связи используются радиоволны различных частот, а в последние десятилетия стала быстро развиваться волоконная оптика, которая позволяет пропускать по одному волокну десятки тысяч различных потоков данных. Свет, по сравнению с электрическим током, имеет колоссальное преимущество. При передаче информации с помощью света не возбуждаются дополнительные электрические и магнитные поля (помехи), всегда

сопутствующие электрическому току. В свою очередь, окружающие электромагнитные помехи (шум) не искажают оптический сигнал. Без ретрансляторов и усилителей сигнал проходит тысячи километров. Высокая частота колебаний позволяет передавать большой объем независимой информации.

Пропускная способность волокон фактически сдерживается только пропускной способностью электронных приборов на входе и выходе.

Принцип действия традиционных световодов – многократное *полное внутреннее отражение света*: внутренняя «жила» световода имеет больший показатель преломления, чем поверхностные слои.

В случае фотонных кристаллов передача энергии по световоду происходит по принципиально иному механизму. Световые волны не могут распространяться в поверхностных слоях световода (фотонного кристалла) за счет наличия в них запрещенной зоны. Вместе с тем, как упоминалось выше, полости или нерегулярности структуры фотонного кристалла делают его аналогом примесного полупроводника. Именно так формируются световодящие каналы внутри такого световода. Ситуация аналогична распространению электрического тока по полупроводнику с изолирующей обмоткой.

Важно, что такой механизм передачи энергии позволяет гнуть световод под любым углом, в то время как для обычного световода даже изгиб под прямым углом приводит к существенной потере энергии из-за нарушения условия полного внутреннего отражения. Чтобы согнуть классический световод под прямым углом, необходим радиус кривизны порядка 10 длин волн, световод на основе фотонного кристалла может быть согнут с радиусом закругления в полволны.

Для микроэлектроники этот геометрический фактор очень существенен, так как световоды в микросхемах надо многократно гнуть, укладывая их в небольшом объеме.

Применяемые волоконные световоды прозрачны только в

узком диапазоне длин волн, в фотонном кристалле более широкий диапазон частот позволит увеличить поток независимой информации.

Обычно по оптическому волокну идет несколько световых сигналов (например, в телефонном кабеле), применение фотонных кристаллов позволит четко отделять нужную частоту от других, направляя каждый сигнал по разному пути.

Интерес к фотонным проводникам связан, в частности, с тем, что в них не выделяется тепло. Между тем тепловыделение – одно из главных препятствий на пути увеличения плотности интегральных схем и тактовой частоты.

Второй проблемой является взаимная *самоиндукция*, характерная для высокочастотных электронных устройств. Для потоков света эта проблема не возникает.

Эффективность передачи в уже созданных фотонных кристаллах типа «поленница» со световедущими каналами в виде нерегулярностей структуры составляет 95%; для стандартных светопередающих сред этот показатель порядка 30%.

Другой принцип создания новых световодов использует уже отработанную волоконно-оптическую технологию, в которой кварцевая *легирующая* заготовка в виде стержня вытягивается при температуре 2000°С. В частности, в кварцевую трубку диаметром 20 мм упаковывают капилляры диаметром около 1 мм, причем упаковка капилляров в поперечном сечении имеет гексагональную структуру, выгодную для фотонного кристалла. Вытяжка уменьшает все размеры в тысячи раз.

Примерная структура оптоволокон нового типа показана на *рис. 6.4*. Часть их имеет полую световедущую жилу в центре, в них используется тот же принцип, что для световодов на основе «поленницы». В других оптоволоконках, со сплошной центральной световедущей жилой, механизм проводимости смешанный (частично – полное внутреннее отражение, частично – использование запрещенной фотонной зоны).

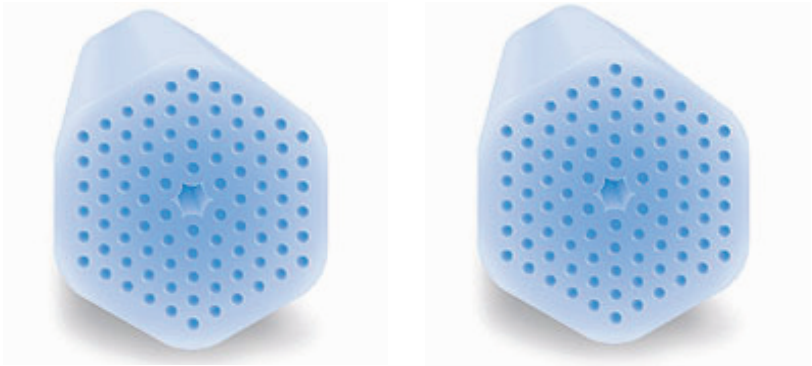


Рис. 6.4. Виды световодов, основанных на фотонных кристаллах [4]

Фотонно-кристаллические световоды (ФК-световоды) – перспективный элемент различных сенсоров. Оптические характеристики ФК световодов изменяются при механическом, тепловом и других воздействиях. При этом возможен прием сигнала на значительном расстоянии от места измерения, а высокая радиационная и коррозионная стойкость делают систему надежной.

Благодаря фотонным кристаллам открылась совершенно необычная возможность для хранения и обработки информации – создание ловушек для фотонов. Это область в кристалле, из которой выход фотонам запрещен из-за отсутствия в окружающем материале фотонной зоны проводимости. Ситуацию сравнивают с заряженным проводником, окруженным диэлектриком.

Явление захвата, или пленения (*confinment*), излучения в фотонных кристаллах – принципиально новый эффект, который не основан на многократном поглощении и испускании фотонов. Его предполагается использовать в элементах памяти, оптических транзисторах и пр.

Вторая, уже реальная в ближайшее время, область применения фотонных кристаллов – повышение на порядок эффективности ламп накаливания. В настоящее время только 5% энергии, выделяемой лампой накаливания, попадают в диапазон видимой

части света, остальная энергия выделяется в виде ненужного и даже вредного тепла. Идеальным материалом был бы фотонный кристалл, для которого инфракрасный диапазон попадает в запрещенную зону, а основная часть энергии излучается в видимой области спектра. Недавно на этом пути был предложен перспективный материал, представляющий «губку» из тугоплавкого металла (того же вольфрама), погруженного в воздух или другую диэлектрическую среду. Период этого 3D-фотонного кристалла равен 4,2 мкм при толщине элементов структуры в 1,2 мкм. Очень широкая запрещенная зона в диапазоне от 8 до 20 мкм позволила повысить эффективность лампы накаливания до 60%.

Вероятно, в ближайшее время будут использоваться сочетания традиционных полупроводниковых устройств и устройств на базе фотонных кристаллов. В будущем планируется переход на компьютеры, основанные исключительно на фотонике, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с компьютерами, основанными на электронике. Однако для построения полностью оптической системы необходимо иметь чисто оптические устройства, обеспечивающие преобразование и обработку информации. Одна из проблем – создание так называемых *нелинейных оптических материалов* (НОМ), позволяющих управлять светом также с помощью света (оптическая коммутация). Работы в этой области ведутся, но пока оптические коммутаторы имеют слишком большие размеры.

Фотонные полупроводники предполагается использовать для управления световыми потоками, что можно делать, изменяя положение и ширину запрещенной фотонной зоны. Например, в фотонных кристаллах-репликах с искусственных опалов полости покрыты веществом, меняющим коэффициент преломления под действием электрического или магнитного полей, что позволяет управлять положением запрещенной зоны.

Как известно, испускание света возбужденными атомами является случайным процессом, время эмиссии контролировать не удавалось, можно было говорить только о его среднем значении.

В фотонном кристалле эмиссию света можно ускорять или замедлять.

В 2004 году появилось сообщение о создании лазера на основе искусственного инвертированного опала. В полые сферы, расположенные на расстоянии 240-650 нм, вводили коллоидные частицы полупроводника селенида кадмия с диаметром 4,5 нм. С помощью лазерного импульса эти «искусственные атомы» переводились в возбужденное состояние, причем время эмиссии можно было контролировать.

Была решена еще одна важная проблема для полупроводниковых лазеров. Обычный многокаскадный полупроводниковый лазер представляет собой 1D-структуру из нанометровых слоев полупроводника и излучает во все стороны параллельно плоскостям слоев. Ученым с помощью уникальной электронно-лучевой литографической установки удалось нанести на слои полупроводника гексагональную структуру фотонного кристалла. В итоге лазер излучает перпендикулярно к слоям полупроводника и ему не нужны дополнительные устройства фокусировки. Это расширяет область его применения. Заметим, что размеры нового лазера на фотонных кристаллах – порядка 50 мкм, что вдвое тоньше диаметра человеческого волоса.

6.6. Фотонные кристаллы в природе

Неоднократно случалось, открыв новый эффект, исследователи обнаруживали его в живой природе. Например, природа сферических кластеров, формирующих опал, возможно, связана с минерализацией таких микроорганизмов, как диатомеи или радиолярии.

Австралийские ученые обнаружили причину эффекта ярко-го, радужно переливающегося «меха» у глубоководного морского червя «морская мышь» (Genus *Aphrodita*) (рис. 6.5). Мех способен отражать почти со 100%-й эффективностью во всей видимой области спектра – от красного и зеленого цвета до голубого. Сканиру-

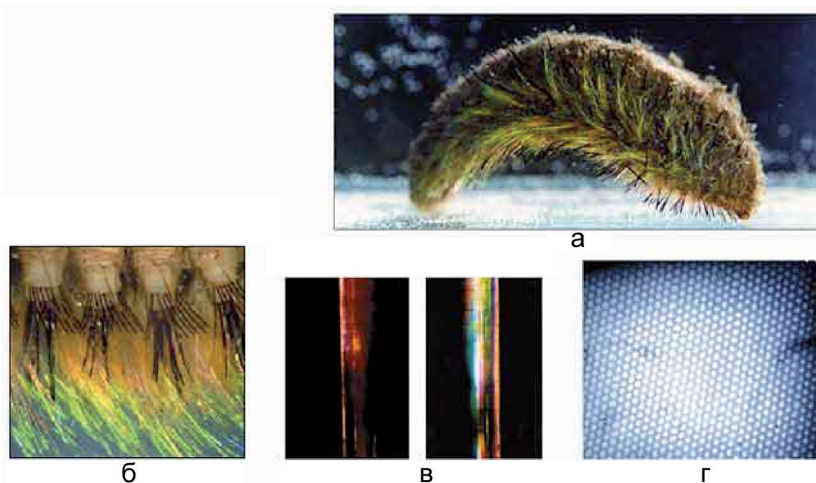


Рис. 6.5. Морской червь *Genus Aphrodita* (а), его радужные иголки (б, в) и изображение поперечного сечения иголки в сканирующем электронном микроскопе (г) [3, 5].

Ющий электронный микроскоп показал, что ворсинки этого меха обладают 2D-периодической структурой, вероятно, с неполной запрещенной зоной. Оказалось, что радужные переливы на чешуйках и перьях ряда животных объясняются не столько цветом их пигментов, сколько их периодической структурой фотонного кристалла. Видимо, в животном мире такие эффекты связаны с привлечением полового партнера или устрашением врага.

Бельгийско-венгерская группа ученых с помощью электронной микроскопии продемонстрировала упорядоченную структуру в виде решетки с отверстиями субмикронных размеров на крыльях самцов тропических бабочек (рис. 6.6).

Оказалось, что эта структура снижает поглощение света и вредный разогрев крылышек. Эволюция тех же бабочек, живущих в более холодных климатических поясах, привела к потере красивого сине-фиолетового перелива крылышек – структура фотонного кристалла на них исчезла, и крылышки приобрели

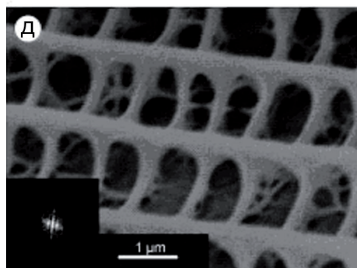
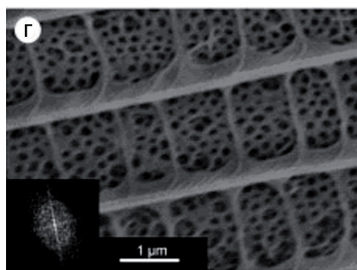
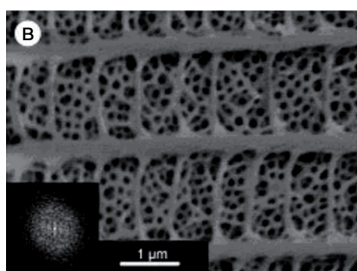
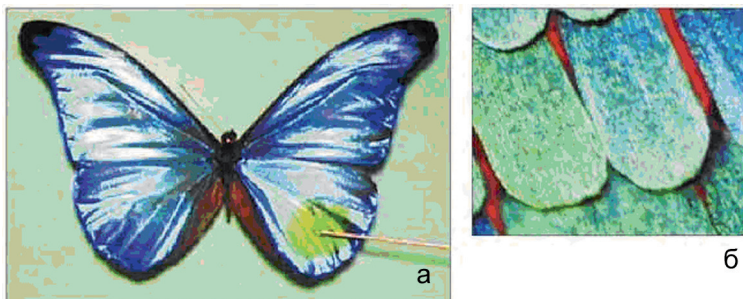


Рис. 6.6. Бабочка *Morpho rhetenor* (а) и детали выделенного участка ее крыла (б).
Ниже слева – фотографии в сканирующем электронном микроскопе крыльев тропических бабочек (в, г) и бабочек из северных районов (д) [3, 5]

коричневый цвет. Одновременно появился дополнительный источник тепла за счет поглощения крылышками энергии солнечного света. Ученые считают, что такое влияние фотонно-кристаллической структуры на тепловой баланс поверхности можно использовать в защитных скафандрах для космоса и для работы в пустынях.

Предполагают, что удивительные переливы некоторых драгоценных восточных ковров, которые юные мастерицы

ткуют годами, также определяются не только цветом нитей, но и поверхностной структурой. Делаются попытки получить по этому принципу новый тип тканей.

Опал замыкает ряд драгоценных камней, нашедших применение в квантовых оптических технологиях. Первый лазер (в оптическом диапазоне длин волн) был создан в 1960 году на кристалле рубина. На основе кристаллического александрита появились перестраиваемые твердотельные лазеры. Мощные лазеры были созданы на кристаллах иттрий-алюминиевого граната. Красота драгоценных камней сочетается с перспективами их использования в современной технике.

Контрольные вопросы

1. В чем особенности дифракции волн на двумерной решетке? На трехмерной?
2. Возникают ли запрещенные зоны при дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке?
3. Почему инфракрасная область электромагнитных волн с длиной волны порядка 1,5 мкм представляет особый интерес при создании фотонных кристаллов?
4. В чем общая природа возникновения запрещенных зон для электронов и фотонов в кристаллах?
5. В чем отличие передачи света по традиционному световоду и по фотонному кристаллу?

Задания

1. Сделать стенд, посвященный перспективам применения фотонных кристаллов в технике.
2. Сделать сообщение о фотонных кристаллах в живой природе.
3. Подобрать иллюстрации и сделать плакат о современных методах получения фотонных кристаллов.

Литература

1. *Жувикин Г.* Лабиринты фотонных кристаллов / Г. Жувикин // КомпьюТерра. 13.08.2001. № 30 (407).
2. *Кособукин В.А.* Фотонные кристаллы / В.А. Кособукин // Окно в МикроМир. 2002. № 4.

3. *Звездин А.К.* Квантовая механика плененных фотонов. Оптические микрорезонаторы, волноводы, фотонные кристаллы / А.К. Звездин // Природа. 2004. № 10.
4. *Потапов В.Т.* Фотонные кристаллы и оптические волокна на их основе [Электронный ресурс] / В.Т. Потапов // Internet-сайт Интегра-Кабель.
5. *Крашенинков А.П.* Радуга на крыльях фотонных кристаллов [Электронный ресурс] / А.П. Крашенинков // Phys.Veb.Ru.

Глава 7. НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Нанoeлектроника – область современной электроники, занимающаяся разработкой физических и технологических основ создания интегральных электронных схем и устройств на их основе с размерами элементов менее 100 нм.

Основная задача нанoeлектроники состоит в разработке новых электронных устройств со сверхмалыми размерами, создании методов их получения и объединения в интегральные схемы. Научные исследования и технологические разработки в нанoeлектронике опираются на передовые знания в области электроники, механики, материаловедения, физики, химии, биологии и медицины. И объединяет их объект исследований – структуры со сверхмалыми размерами и необычными для «большого» мира свойствами.

Известно, что основной тенденцией развития всей электроники в целом является *миниатюризация*, или уменьшение массы и размеров электронных приборов и устройств. Последовательные технологические переходы от электротехнических компонентов – к электронным лампам, от ламп – к транзисторам, от транзисторов – к интегральным схемам позволили создать современные мобильные телефоны, карманные компьютеры, индивидуальные медицинские аппараты и многие другие продукты электроники, прочно вошедшие в жизнь современного человека.

В 1965 году один из основателей компании Intel Гордон Мур сделал интересное открытие, Он заметил, что процесс постоянного уменьшения размеров элементов интегральных схем подчиняется некоторому закону, позднее названному *законом Мура*.

В соответствии с этим законом плотность компоновки электронных компонентов в интегральной схеме удваивается приблизительно каждые полтора–два года, что приводит к соответствующему росту мощности вычислительных средств и их производительности. Иллюстрация этого закона, применитель-

но к процессорам, выпускаемым компанией Intel, приведена на рис. 7.1.

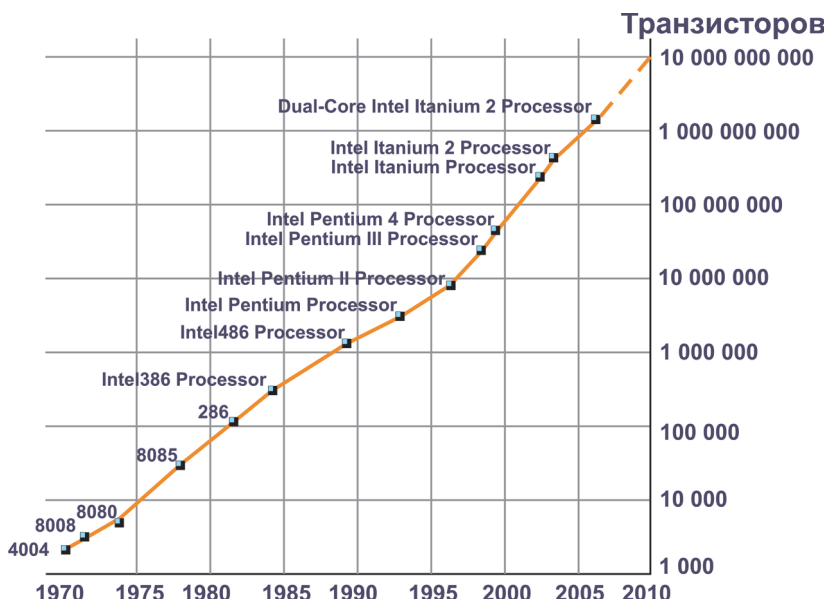


Рис. 7.1. Закон Мура

В настоящее время увеличение плотности компоновки элементов в составе интегральной схемы возможно только за счет уменьшения их физических размеров. Очевидно, что эта закономерность не может действовать бесконечно и непрерывное уменьшение размеров электронных изделий должно когда-то и как-то закончиться. Тогда возникает вопрос: «А какие минимальные размеры могут иметь элементы современных микросхем?». Ответ на этот вопрос уже существует. Сегодня техника вплотную приблизилась к теоретической возможности запоминать и передавать 1 бит (состояния логического «0» или «1») информации с помощью одного электрона, положение которого в простран-

стве может быть задано одним атомом. Таким образом, размеры элементов интегральных схем будут составлять всего несколько атомных слоев. Но при таких размерах элементов (порядка нескольких нанометров) законы классической физики уже перестают действовать, и поведение таких элементов описывается законами квантовой механики.

С момента формулировки закона Мура прошло более 40 лет. Несмотря на некоторые колебания в периоде удвоения, закон Мура продолжает работать. Однако, в 2007 году сам Мур признал, что его закон перестаёт действовать уже из-за атомарных ограничений и влияния скорости света.

7.1. Электронные приборы на основе нанообъектов

Применение в электронике нанообъектов, таких как наночастицы, квантовые точки, квантовые ямы, углеродные нанотрубки и других позволяет говорить о новом этапе миниатюризации электронных приборов – переходе от интегральных *микросхем* к интегральным *наносхемам*. Исследователи из различных стран мира создают новые типы электронных элементов со сверхмалыми размерами, которые и составят в ближайшем будущем элементную базу наноэлектроники. Для знакомства с такими элементами наноэлектроники обратимся к наиболее изученным эффектам в современной физике, на базе которых уже сегодня реализуются приборы, отличающиеся по принципам работы от существующих полупроводниковых диодов и транзисторов.

7.1.1. Одноэлектронный транзистор

В 1986 году советскими учеными К.К. Лихаревым и Д.В. Авериним был предложен *одноэлектронный транзистор на эффекте кулоновской блокады*. Данный эффект заключается в блокировании прохождения электронов через квантовую точку (включенную между двумя туннельными контактами), обусловленном от-

талкиванием электронов в контактах от электрона на квантовой точке, а также дополнительным кулоновским потенциальным барьером, который создает электрон, закрепившийся на точке. Кулоновская блокада препятствует вылету электрона из точки, а также попаданию новых электронов на нее. Для преодоления кулоновской блокады необходимо понизить высоту потенциального барьера и повысить энергию электронов.

Рассмотрим более подробно конструкцию и принцип работы одноэлектронного транзистора. Также как и полевой полупроводниковый транзистор, он имеет три электрода, называемые истоком, стоком и затвором. В области между электродами (рис. 7.2) располагается дополнительный металлический или полупроводниковый «наноостровок» – наночастица или кластер нанометровых размеров, изолированный от электродов диэлектрическими прослойками, через которые и может при определенных условиях происходить движение электрона. Если приложить напряжение между истоком и стоком транзистора, то ток протекать не будет, поскольку электроны в данный момент заблокированы на наночастице. Для появления тока необходимо увеличить потенциал на управляющем электроде – затворе. Только когда потенциал на затворе станет больше некоторого порогового значения,

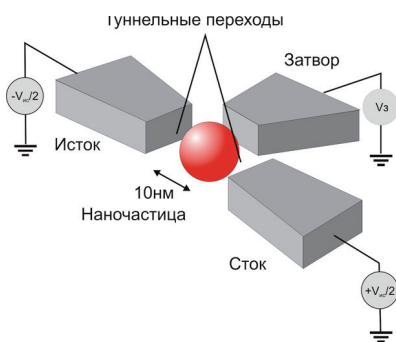


Рис. 7.2. Одноэлектронный транзистор

блокада прорывается, электрон получает способность пройти через барьер, и в цепи исток-сток начинает протекать ток. При этом электрический ток в цепи протекает порциями, что соответствует движениям единичных электронов. Таким образом, управляя потенциалом на затворе, можно пропускать через барьеры одиночные электроны. Количество электронов в наночастице должно быть не

более 10 (а желательнее и меньше). Это может быть достигнуто в квантовых структурах с размером порядка 10 нм.

В цифровых интегральных схемах на одноэлектронных транзисторах один бит информации (то есть два возможных состояния «0» и «1») может быть представлен как присутствие или отсутствие одного электрона на наночастице. Тогда схема памяти емкостью 10^{12} бит (что в 1000 раз больше, чем у современных сверхбольших интегральных схем), может разместиться на кристалле площадью всего 6,45 см². Над практической реализацией этих перспектив сегодня активно работают специалисты во всем мире.

Различные одноэлектронные приборы можно получить при увеличении количества туннельно-связанных nanoостровков. Один из таких приборов – одноэлектронная ловушка. Главное свойство данного прибора – это так называемая би- или мультистабильная внутренняя зарядовая память. У одноэлектронной ловушки в пределах некоторого диапазона напряжения, прикладываемого к затвору, один из nanoостровков (обычно ближайший к затвору) может быть в одном, двух или более устойчивых зарядовых состояниях, т.е. содержать один, два или несколько электронов. На этой основе уже сегодня создаются различные логические элементы, которые в ближайшем будущем могут стать элементной базой нанокomпьютеров.

7.1.2. Резонансно-туннельный диод

При более детальном рассмотрении эффекта прохождения электронов через потенциальные барьеры, создаваемые всей совокупностью заряженных частиц при контакте двух, например, полупроводниковых материалов, было установлено несколько интересных фактов. Оказалось, что в структуре со сверхмалыми размерами свойства этого эффекта зависят от энергии электронов внутри самой структуры. В результате чего в наноструктуре с двумя потенциальными барьерами наблюдается резкое возрастание протекающего через нее тока только при совпадении энергии

электронов в электроде, поставляющем электроны, и свободного энергетического уровня в наноструктуре. Это явление получило название «*резонансное туннелирование*».

Явление резонансного туннелирования было впервые описано в 1958 году японским исследователем Л. Эсаки. Однако экспериментальные резонансно-туннельные диоды и транзисторы появились лишь в начале 90-х годов XX века.

Резонансно-туннельный диод представляет собой сложную периодическую структуру (рис. 7.3 а), размеры некоторых областей которой составляют несколько нанометров.

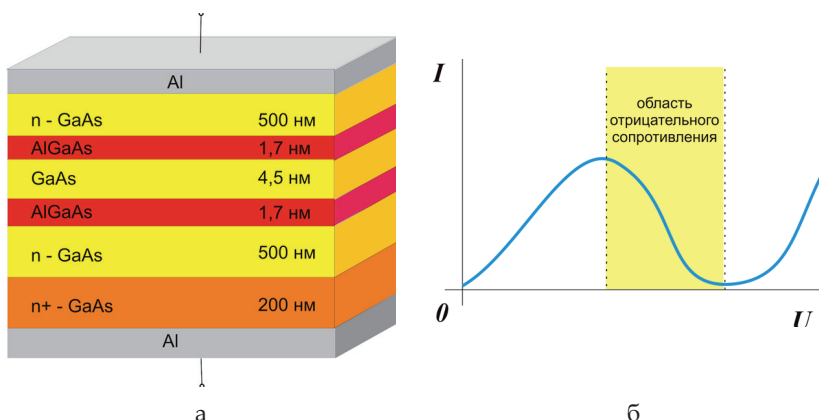


Рис. 7.3. Структура (а) и вольт-амперная характеристика (б) резонансно-туннельного диода

Рассмотрим работу резонансно-туннельного диода. Ток, протекающий через него, зависит от величины приложенного напряжения. Если приложенное напряжение мало, и энергия электронов, проходящих через потенциальный барьер, меньше энергии дискретного уровня, то прозрачность барьера и, следовательно, протекающий ток будут малы. Ток достигает максимального значения при таких напряжениях, когда энергия электронов равна энергии дискретного уровня. При более высоких напряжениях энергия электронов станет больше энергии дискретно-

го уровня, и прозрачность барьера для электронов уменьшится. При этом ток также уменьшится. Вольт-амперная характеристика резонансного туннельного диода показана на *рис. 7.3 б*. Видно, что на вольт-амперной характеристике имеется максимум и участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением (*рис. 7.3 б* – область уменьшения тока при увеличении напряжения), что чрезвычайно привлекательно для создания многоуровневых логических элементов, элементов памяти и твердотельных сверхвысокочастотных генераторов.

Добавление управляющего электрода к резонансно-туннельному диоду превращает его в резонансно-туннельный транзистор и расширяет возможности его применения. Такие транзисторы имеют частоты переключения порядка 10^{12} Гц, что в 100-1000 раз выше, чем у самых лучших кремниевых транзисторов из современных интегральных микросхем.

7.2. Нанокomпьютеры

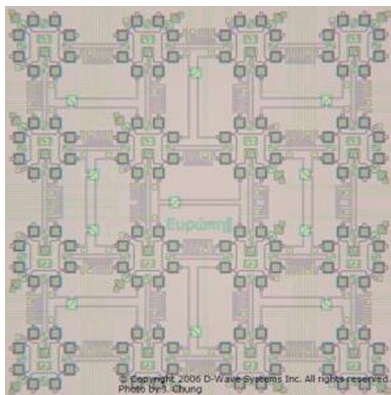
Наноэлектроника в настоящее время вплотную приблизилась к созданию и новых типов вычислительной техники – нанокomпьютеров. Можно предположить, что нанокomпьютеры будут развиваться одновременно по нескольким направлениям, реализующим различные способы представления информации (на основе квантовой логики, классической логики), а также появятся некоторые другие, например, генетические, молекулярно-биологические, молекулярно-механические. Рассмотрим одно из направлений разработки нанокomпьютеров, основанное на теории квантовых вычислений с помощью квантовомеханических логических операций. Устройства, построенные на таком типе вычислений, называются квантовыми компьютерами.

Квантовый компьютер – вычислительное устройство, использующее при работе квантовомеханические эффекты и реализующее выполнение квантовых алгоритмов. Квантовые компьютеры работают на основе квантовой логики.

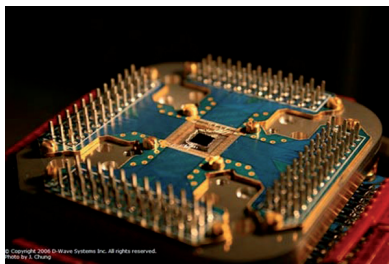
Идея квантовых вычислений впервые была высказана Ю.И. Маниным в 1980 году, но активно эта проблема стала обсуждаться после появления в 1982 году статьи американского физика-теоретика Р. Фейнмана. В этих работах было предложено использовать для вычислений операции с состояниями квантовой системы. Каждое состояние квантовой системы, в отличие от классической, может находиться в состоянии суперпозиции. В терминах классического компьютера квантовый бит (quantum bit = кубит) в соответствии с законами квантовой механики может находиться одновременно в двух равновероятных состояниях «0» и «1». Тогда два кубита могут быть уже в четырёх смешанных состояниях – 00, 01, 10, и 11, представляя четыре числа сразу. Видно, что увеличение растёт по степенному закону: на m кубитах можно выполнять одновременно вычисление над 2^m числами параллельно. Это значит, что, используя всего несколько сотен кубитов, можно представить одновременно больше чисел, чем имеется атомов во Вселенной. Данный факт также позволяет предполагать такое же увеличение скорости вычислений квантового компьютера по сравнению с классическим. Это предположение основано на том, что при квантовых вычислениях элементарным шагом является отдельная операция над m -кубитной суперпозицией – *принцип квантового параллелизма*. Иначе говоря, когда в классическом компьютере вычисляется единственное выходное значение для одного входного состояния, в квантовом компьютере вычисляются выходные значения для всех входных состояний. Иначе говоря, квантовый компьютер может за короткое время решать задачи, с которыми современные компьютеры не могли бы справиться в течение сотен лет.

Конечно, на пути практической реализации квантовых компьютеров стоит огромное количество сложнейших теоретических и практических задач. На сегодняшний день предложены варианты конструкции квантовых компьютеров на основе квантовых точек и сверхпроводящих переходов. Более того, есть заявления коммерческих организаций о создании реальных процессоров

на базе кубитов, например, компьютер «Orion». Он основан на микросхеме, содержащей 16 «кубитов» (рис. 7.4). Однако здесь необходимо оговориться, что в квантовых компьютерах существуют проблемы, связанные с неоднозначностью интерпретации информации, поэтому заявления о создании квантовых компьютерах ставятся в научном сообществе под сомнение.



а



б

Рис. 7.4. 16-q-битный процессор «Orion»: его схема (а) и фотография (б) (<http://news.cnet.com>)

Каждый такой кубит состоит из частиц ниобия, окруженных соленоидами. По сути, «Orion» представляет собой аналоговый компьютер, решающий задачи методом физического моделирования. Такой компьютер лучше всего подходит для расчета сложных и занимающих много машинного времени моделей – финансовых, химических или фармацевтических.

Таким образом, все приведенные здесь факты и бурное развитие нанотехнологий позволяют надеяться на то, что фантастические мечты о суперкомпьютерах в скором времени найдут реальное воплощение.

7.3. Квантовая оптоэлектроника

Оптоэлектроника в настоящее время представляет собой раздел физики и техники, занимающийся преобразованием оптического излучения в электрический ток и обратно. Все мы хорошо знакомы с оптоэлектроникой, поскольку более 90% информации, которую получает человек, составляет зрительная оптическая информация. Каждый день мы сталкиваемся на улице со светофорами и рекламными экранами, на концертах и дискотеках наблюдаем лазерные шоу, дома смотрим на экраны компьютеров, телевизоров, мобильных телефонов и пользуемся многими другими устройствами, даже не подозревая о том, что в основе этих устройств лежат нанотехнологии, и работа их основывается на свойствах нанообъектов.

Круг применений устройств оптоэлектроники очень широк. Однако в самой оптоэлектронике можно выделить несколько типов устройств:

- *фотоприемники* – преобразователи света в электрический ток. Фотоприемник, работающий на принципе изменения сопротивления под действием света, называется *фоторезистор*. Если за основу берут диод или транзистор, такой прибор называется, соответственно, *фотодиод* или *фототранзистор*. К фотоприемникам относится также и фотоэлектронный умножитель;

- *светоизлучательные приборы* – преобразователи тока в световое излучение, например, лампы накаливания, электролюминесцентные индикаторы, полупроводниковые светодиоды и лазеры;

- *оптопары* – пара светоизлучательный прибор – фотоприемник, или, по-другому, преобразователи «ток – свет – ток», которые используют для изоляции электрических цепей;

- *оптоэлектронные интегральные схемы* – интегральные микросхемы, в которых осуществляется оптическая связь между отдельными узлами или компонентами.

Самыми распространенными приборами, использующими достижения нанотехнологий, являются диоды и лазеры, основан-

ные на p - n -переходах. На основе p - n -переходов создаются источники некогерентного и когерентного излучения.

Когерентные волны (от лат. *cohaerens* – находящийся в связи) – согласованные колебания световых волн. Световые волны когерентны, если их частота и, соответственно, длина волны одинаковы.

Примером некогерентного источника света может служить светодиод, а когерентного – лазер.

7.3.1. Светодиоды

Рассмотрим принцип работы светодиода, построенного на гомогенном p - n -переходе или гомопереходе.

Гомопереходом называют p - n -переход, где p - и n -области сделаны из одного материала. Если p - и n -области сделаны из разных материалов, переход называют **гетеропереходом**.

Светодиод излучает свет только когда ток протекает в прямом направлении. Электроны из n -области попадают в область p -перехода, а дырки – из p -области. Как известно, дырки несут положительный заряд и представляют собой отсутствие электронов в химической связи атомов кристаллической решетки. Поэтому при встрече дырки и электрона оба носителя тока исчезают. В результате получается нейтральная химическая связь, состоящая из двух валентных электронов. Подвижный электрон имеет большую энергию, чем находящийся в химической связи, поэтому при столкновении электрона и дырки выделяется энергия в виде кванта света, как показано на *рис. 7.5*. Понятно, что яркость пропорциональна току светодиода. Однако с увеличением тока растет и тепловой нагрев, что очень сильно ограничивает сферу применения гомогенных светодиодов.

Долгое время массовое производство светодиодов ограничивалось приборами, излучающими в красной и инфракрасной областях спектра. Первые зеленые светодиоды стали делать из фосфида галлия GaP, а синие – из карбида кремния SiC. Однако эти материалы создают излучение слабой интенсивности либо

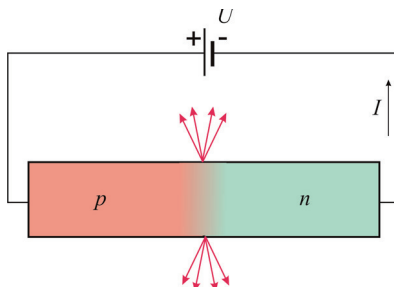


Рис. 7.5. Структура полупроводникового светоизлучающего диода на гомопереходе

быстро перегреваются. Исследования свойств нитридов элементов III группы таблицы Менделеева (AlN, GaN, InN) позволили заключить, что они являются наиболее перспективными материалами для изготовления светодиодов. Эти материалы излучают во всей видимой и ультрафиолетовой областях спектра от 240 до 620 нм. В 70-х годах XX века группа Ж. Панкова из лаборатории компании

IBM создала фиолетовые и голубые диоды на основе эпитаксиальных пленок GaN, однако они довольно быстро перегревались и выходили из строя. С развитием нанотехнологий удалось усовершенствовать процесс эпитаксии – выращивания нанометровых слоев от 20 до 100 нм на подложке из другого материала. Такие структуры получили название гетероструктур. В результате в 1989 году Ш. Накамура впервые получил гетероструктуры на основе GaN. Так были созданы светодиоды на гетеропереходах GaInN – GaAlN.

В отличие от гомоперехода, *p*- и *n*-области гетероперехода можно очень сильно легировать.

Легирование – это добавление в полупроводник примеси, которая и определяет его тип проводимости – *p* или *n*.

При сильном легировании сопротивление этих областей существенно уменьшается. Следовательно, при протекании тока выделяется меньше тепла, чем в гомопереходе. Кроме этого, концентрация электронов и дырок в таких светодиодах будет значительно выше, а значит, будет выше и их яркость. Применяемые современные материалы перекрывают весь видимый диапазон излучения (рис. 7.6-7.7).

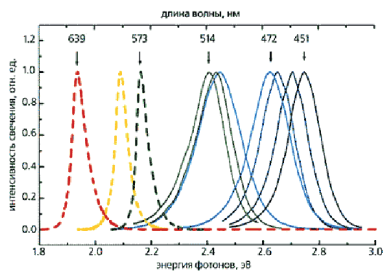


Рис. 7.6. Спектры излучения светодиодов на основе гетероструктур InGaN/AlGaIn/GaN (сплошные линии) и AlInGaP/GaP (штриховые линии)

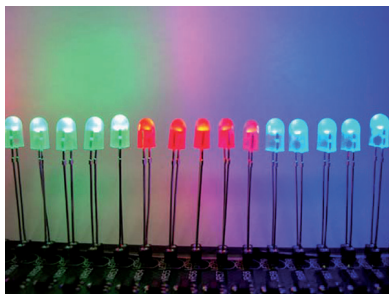


Рис. 7.7. Светодиоды фирмы «СОТСО» с овальной оптикой 110×50 град

7.3.2. Лазеры

Лазер (англ. *LASER* – *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* – усиление света с помощью вынужденного излучения) – устройство, использующее вынужденное излучение для создания когерентного потока света. Лазеры излучают волны согласованно, т.е. с одинаковыми частотами, длинами волн и направлением распространения. Полупроводниковый лазер является самым компактным, экономичным и надежным. Именно поэтому его используют в CD- или DVD-плеерах, лазерных принтерах, а также компьютерах. Телефония, Интернет, оптическая и другие виды кабельной связи получили «второе дыхание» благодаря применению полупроводниковых лазеров. За 40 лет полупроводниковые лазеры прошли многочисленные этапы развития и усовершенствования и получили самое широкое распространение. Этому способствовало увеличение количества лазерных полупроводников, перекрывающих широкий спектральный диапазон от ультрафиолетового до инфракрасного.

Современный уровень развития нанотехнологий позволяет контролировать рост слоев толщиной всего в один атом, т.е. ме-

нее 1 нм. Переход к подобным гетероструктурам позволил снизить плотность тока диодных лазеров примерно в 10^4 - 10^5 раз.

Другой важнейший показатель качества полупроводникового лазера – это ресурс его работы. В первых непрерывных лазерах ресурс был всего несколько секунд, в современных лазерах – до миллионов часов.

Физической основой работы лазера служит явление *индуцированного излучения*. Дадим краткое описание этого явления.

Излучение, испускаемое при самопроизвольном переходе атома из одного состояния в другое, называется *спонтанным*. Спонтанное излучение различных атомов происходит некогерентно, так как каждый атом начинает и заканчивает излучать независимо от других. В 1916 году А. Эйнштейн предсказал, что переход электрона с верхнего энергетического уровня на нижний с излучением фотона может происходить под влиянием внешнего электромагнитного поля с частотой, равной собственной частоте перехода. Такое излучение называют *вынужденным*, или *индуцированным*.

Индуцированное излучение возникает при совпадении частоты электромагнитного поля с собственной частотой излучения

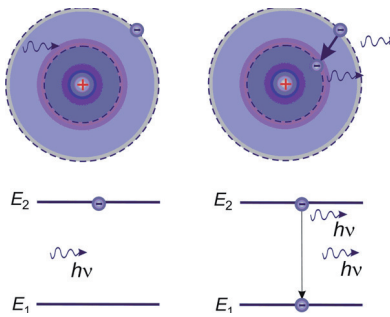


Рис. 7.8. К иллюстрации вынужденного излучения: E_2 – энергия возбужденного электрона, E_1 – энергия невозбужденного электрона, $E_2 - E_1 = h\nu$

возбужденного атома, возникающего при переходе на более низкий энергетический уровень (рис. 7.8). Таким образом, в результате взаимодействия возбужденного атома с фотоном, частота которого равна частоте перехода, получаются два совершенно одинаковых по энергии и направлению движения фотона-близнеца.

Работа полупроводникового лазера на основе гетероструктур происходит следующим

образом. Через p - n -переход пропускается ток в прямом направлении. Возникает два конкурирующих процесса. С одной стороны, при попадании электрона и дырки в p - n -гетеропереход излучается квант света. С другой стороны, часть невозбужденных электронов поглощает кванты света, тем самым уменьшая интенсивность и мощность излучения. При увеличении тока процесс излучения преобладает над процессом поглощения. В результате возникает состояние *инверсной населенности*.

Инверсная населенность – состояние, при котором больше половины носителей заряда – электронов находится в возбужденном состоянии. При этом на пути фотонов чаще встречаются возбужденные электроны, чем невозбужденные, поэтому индуцированное излучение фотонов происходит чаще, чем их поглощение.

Экспериментально явление усиления света при его прохождении через среду с инверсной населенностью уровней было открыто в 1951 году российскими физиками В.А. Фабрикантом, М.М. Вудынским, Ф.А. Бутаевой.

Использование лазеров на гетероструктурах также позволило уменьшить пороговый ток – минимальный ток, при котором лазер способен когерентно излучать. Впервые уменьшение порогового тока и размеров активной области за счет использования гетеропереходов было получено Ж.И. Алферовым. Примером гетеролазера может служить лазер, показанный на *рис. 7.9*. Как видно из рисунка, в такой структуре избыточные носители сосредоточены внутри активной области (квантовой ямы InGaN), ограниченной с обеих сторон потенциальными барьерами (GaN), что исключает их распространение в прилегающие области.

Лазеры на квантовых ямах обладают преимуществами по сравнению с обычными полупроводниковыми лазерами. Характеристиками таких приборов можно управлять, меняя параметры квантовой ямы: при уменьшении размеров ямы частота излучения, генерируемая лазером, возрастает. Изменяя толщину квантовой ямы, можно уменьшить затухание излучения. По сравнению с полупроводниковыми лазерами, в лазерах на квантовых

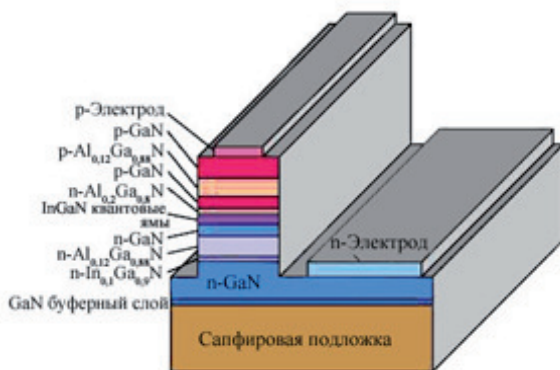


Рис. 7.9. Структура эпитаксиальных слоев инжекционного лазера на квантовых ямах

ямах легче создать инверсную населенность из-за локализации носителей заряда в пространстве. Поэтому лазеры на квантовых структурах очень экономны и обладают высоким коэффициентом полезного действия – до 60% электрической мощности преобразуется в свет.

Развитие технологии структур с пониженной размерностью привело к созданию полупроводниковых лазеров на квантовых точках и квантовых нитях. Использование структур с квантовыми точками позволяет уменьшить температурную чувствительность параметров лазера. Кроме того, все важнейшие для применения характеристики материала зависят от геометрического размера и формы квантовой точки, что позволяет использовать полупроводниковые материалы одного и того же состава для реализации приборов с различными функциями. А более низкая размерность по сравнению с квантовыми ямами приводит к новым спектральным диапазонам лазерного излучения.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «нанoeлектроника».
2. Сформулируйте закон Мура.
3. Что представляет собой эффект кулоновской блокады?

4. Что представляет собой структура одноэлектронного транзистора?
5. Объясните принцип работы одноэлектронного транзистора.
6. Что представляет собой эффект резонансного туннелирования?
7. Что представляет собой структура резонансно-туннельного диода?
8. Дайте определение квантового компьютера.
9. Что такое кубит?
10. Дайте определение понятию «квантовая оптоэлектроника».
11. Дайте определение понятию «светодиод».
12. Что представляет собой светодиод на гомоструктуре?
13. Объясните принцип работы светодиода на гомоструктуре.
14. Что представляет собой светодиод на гетероструктуре?
15. Объясните принцип работы светодиода на гетероструктуре.
16. Дайте определение понятию «полупроводниковый лазер».

Литература

1. Нанотехнологии: Азбука для всех / под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Физматлит, 2008.
2. *Кобаяси Н.* Введение в нанотехнологию: пер. с японск. / Н. Кобаяси. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
3. Очарование нанотехнологии: пер. с нем. / У. Хартманн. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
4. Нанозлектроника: учебное пособие для студ.: в 3 ч. Ч. 3: Перенос носителей заряда в низкоразмерных структурах / В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева, Е.А. Уткина. Минск: БГУИР, 2004.
5. *Валиев К.А.* Квантовые компьютеры: надежды и реальность. Регулярная и хаотическая динамика (РХД) / К.А. Валиев, А.А. Кокин. М.-Ижевск, 2001.
6. *Бахтизин Р.З.* Голубые светодиоды / Р.З. Бахтизин // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 3. С. 75-83.
7. *Юнович А.Ю.* Свет из гетероперехода / А.Ю. Юнович // Природа. 2001. № 6. С. 38-46.
8. *Гаман В.И.* Физика полупроводниковых приборов: учебное пособие / В.И. Гаман. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1989. 360 с.
9. *Демиховский В.Я.* Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? / В.Я. Демиховский // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 80-86.
10. *Кульбачинский В.А.* Полупроводниковые квантовые точки / В.А. Кульбачинский // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 4. С. 98-104.
11. Физика: учебник для 11 класса с углубленным изучением физики / под ред. А.А. Пинского, О.Ф. Кабардина. М.: Просвещение, 2005.

Глава 8. МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

8.1. Понятие о микроэлектромеханических системах

Микросистемная техника за короткий срок стала одним из признанных направлений высоких и критических технологий XX-го века. Автономные микросистемы, прежде всего микророботы, начинают активно использоваться в области производства, медицины, охраны здоровья человека и экологии. Терминология в области микросистем пока еще не установилась. В основе её классификации лежат принципы действия и конструктивные элементы. Наиболее широко применяется термин – «микроэлектромеханические системы» (МЭМС). В дальнейшем появились термины «микрооптоэлектромеханические системы» (МОЭМС) и «микрохимикоэлектромеханические» системы (МХЭМС). Выделение области применения МЭМС привело к появлению, например, термина Био-МЭМС. В последнем случае речь идет о микросистемах, которые могут производить анализы биологических жидкостей (например, крови) и готовить данные о её составе и наличии болезнетворных факторов (например, вирусов).

Микросистема – это миниатюризированная система, обладающая чувствительными, вычислительными и производительными функциями.

Чувствительная (сенсорная) функция заключается в способности определять наличие и концентрацию химических и биологических компонент в окружающей среде.

Вычислительная функция означает, что микросистема обладает процессором (вычислителем), который проводит необходимые вычисления и подготавливает информацию для передачи и отображения другими устройствами, например, передает её по электронной сети в другие компьютеры либо отображает на экранах.

Производительная функция означает, что микросистема разделяется микроскопическими исполнительными механизмами. Она управляет их работой. Например, для того чтобы провести анализ биологической жидкости, к ней надо доставить химические реагенты, по изменению свойств которых судят о свойствах жидкости. Для этой цели используются насосы микронных размеров, которые перекачивают нужные жидкости. Эти насосы формируются непосредственно в кристалле, на базе которого создается микросистема.

В микросистеме обычно используется комбинация двух или больше устройств, действующих на основе использования электрических, механических, оптических, химических, биологических, магнитных или других свойств, интегрированных на одном чипе или мультичиповой плате.

МЭМС – это интегрированные микроустройства или системы, комбинирующие электрические и механические компоненты, изготовленные по технологиям, совместимым с технологией интегральных схем и имеющие размеры от микрометров до миллиметров (*рис. 8.1*).

Таким образом, современная технология создания интегральных схем тесно связана с технологией МЭМС. Однако чтобы реализовать научные идеи в этой области, в эту технологию необходимо интегрировать другие достижения физики, химии и биологии, тогда возникает принципиально новое качество изделия. Поэтому технология МЭМС впитывает всё лучшее, что достигнуто в смежных областях знаний, в том числе в области нанотехнологий.

Нет технологии, которая бы могла создать все элементы микросистемной техники, поэтому используется набор различных технологических приемов. Для достижения необходимых результатов в создании МЭМС необходимо широко применять достижения нанотехнологии.

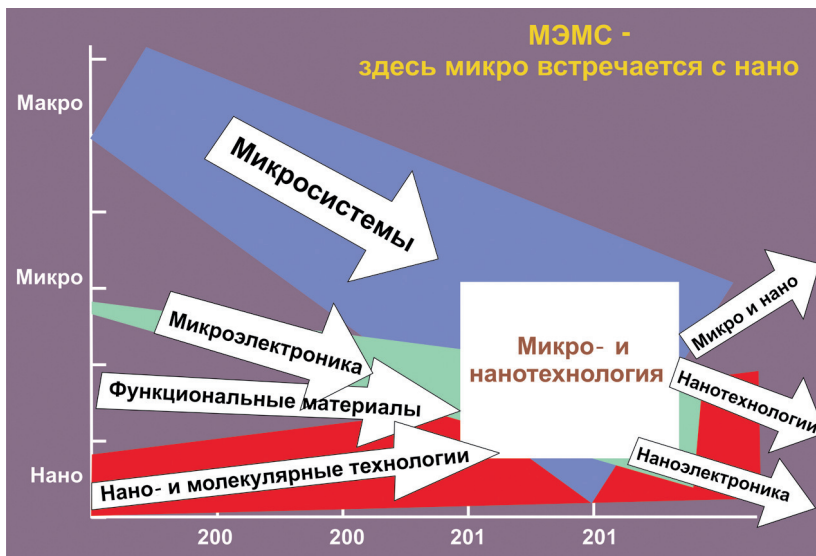


Рис. 8.1. МЭМС

8.2. Элементы микроэлектромеханических систем

8.2.1. Мембранные силовые элементы

Уже говорилось, что в МЭМС необходимо включать исполнительные механизмы, которые преобразуют электрическую энергию в механическую. В настоящее время основным силовым элементом механической части МЭМС является мембрана. Прогиб мембраны осуществляется электростатическими либо пьезоэлектрическими силами. В настоящее время достигнуты большие успехи в изготовлении мембран в монокристаллах кремния, в том числе в России такие исследования успешно проводятся в Государственном научном центре (ГНЦ) РФ «Технологический центр». Мембраны изготавливаются методами планарной технологии, такими же, как при производстве интегральных схем.

На рис. 8.2 показана схема действия микронасоса с мембранными силовыми элементами.

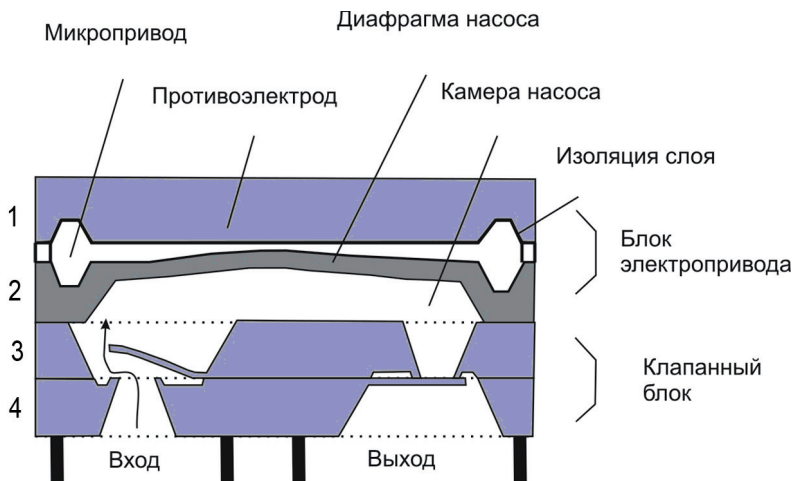


Рис. 8.2. Конструкция диафрагменного микронасоса с электростатическим принципом управления и пассивным лепестковым клапаном

Такой насос изготавливается из четырех кристаллов кремния. В каждом кристалле методами планарной технологии выполняются необходимые элементы, а затем кристаллы склеиваются. Верхняя пластина 1 содержит противозлектрод мембраны. Это металлизированная поверхность кремния. Пластина 2 содержит рабочую мембрану из кремния. Верхняя поверхность мембраны покрыта слоем металла. Вместе они составляют блок электропривода, но электрически изолированы друг от друга. Если между ними приложить электрическое напряжение, то противозлектрод и мембрана притягиваются друг к другу. Мембрана прогибается вверх и под ней создается пониженное давление. Пластины 3 и 4 создают вместе клапанный блок. Когда под мембраной пониженное давление, то мембрана входа прогибается вверх и жидкость втягивается в полость под мембраной. Если напряжение, приложенное к блоку электропривода, отключить, то под действием упругих сил мембрана возвращается в первоначальное положение. При этом под ней создается избыточное давление.

Мембрана выхода прогибается вниз и жидкость выталкивается в канал выхода. Повторяя этот цикл необходимое количество раз, можно перекачать из канала входа в канал выхода необходимую порцию жидкости.

8.2.2. Силовые элементы МЭМС на основе углеродных нанотрубок

Произвольное, но контролируемое манипулятором относительное движение слоев в многослойных углеродных нанотрубках, а также их выдающиеся упругие свойства допускают в качестве подвижных элементов применение наноэлектромеханических систем. Был предложен ряд устройств, перспективных для применения в МЭМС и основанных на относительном движении слоев углеродных нанотрубок: наноподшипники вращения и скольжения, наношестерня, нанопереключател, осциллятор гигагерцового диапазона, броуновский наномотор, нанореле, а также пара наноболт-наногайка. Более того, экспериментально созданы наномоторы, в которых в качестве вала и втулки использованы слои многослойной углеродной нанотрубки.

Недавно было предложено использовать двухслойную углеродную нанотрубку, являющуюся парой наноболт-наногайка, для преобразования силы, приложенной к одному из слоев и направленной вдоль оси нанотрубки, в относительное вращение слоев. Такая пара может быть использована в наноактуаторе, т.е. в наноустройстве, предназначенном для приведения МЭМС в движение. Принцип работы этого устройства аналогичен принципу приведения во вращение юлы. Принципиальные схемы наноактуатора показаны на *рис. 8.3*. В этой схеме статор наномотора закреплен неподвижно. Следующие два слоя являются ротором. Относительное положение этих слоев должно быть зафиксировано. Статор и ротор представляют собой наноподшипник вращения. Внешний слой служит для преобразования силы, приложенной вдоль оси нанотрубки, во вращение ротора. Такое преобразование возможно в том случае, если эти слои образуют пару наноболт-наногайка.

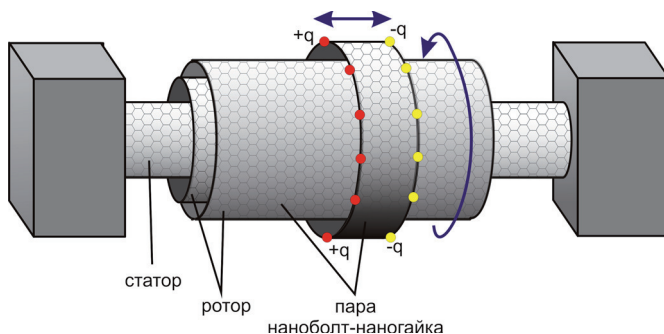


Рис. 8.3. Принципиальные схемы наномотора. Заряды на краях слоев могут быть получены в результате химической адсорбции и служить для управления наномотором с помощью электрического поля

Внутреннюю часть двухслойной углеродной нанотрубки можно заставить колебаться (рис. 8.4).

Для этого внешний слой закрепляется. Внутренний слой дополнительно обрабатывается. На одном конце адсорбируются положительные ионы водорода, а на другом – отрицательные ионы фтора. Под действием неоднородного электрического поля внутренняя труба, которая представляет диполь, может переме-

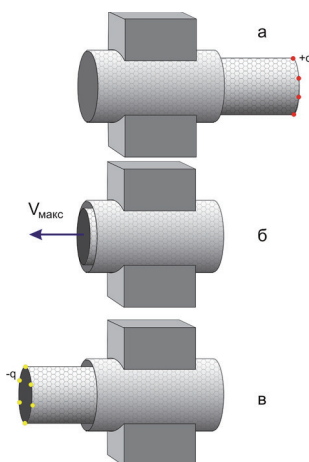


Рис. 8.4. Последовательные (a-в) положения слоев гигагерцевого осциллятора в течение половины периода колебаний: a, в – максимальное телескопическое выдвигание внутреннего слоя, сила Ван-дер-Ваальса втягивает внутренний слой во внешний; б – внутренний слой проходит по инерции с максимальной скоростью $V_{\text{макс}}$ положение с максимальной потенциальной энергией

щаться относительно внешней, как было показано выше. Это колебательное движение можно преобразовать во вращательное.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение МЭМС.
2. Приведите примеры использования МЭМС.
3. Опишите работу диафрагменного микронасоса.
4. Опишите работу наноактуатора.

Литература

1. *Кузнецов С.С.* Наноактуатор, основанный на углеродной нанотрубке / С.С. Кузнецов, Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов // ФТТ. 2007. Т. 49, вып. 5. С. 951-958.
2. *Ершова О.В.* Управление движением наноэлектромеханических систем на основе углеродных нанотрубок / О.В. Ершова, Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов, О.Н. Бубель, Н.А. Поклонский, Е.Ф. Кисляков // ФТТ. 2007. Т. 49, вып. 10. С. 1914-1918.

Глава 9. НАНОТЕХНОЛОГИИ ВОКРУГ НАС: РЕАЛЬНОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Предполагается, что в будущем нанотехнологии войдут во все сферы нашей повседневной жизни (*рис. 9.1*). На сегодняшний день нанотехнологии достигли наибольшего развития в электронике. Быстрое уменьшение размеров и увеличение числа функций сотовых телефонов, персональных компьютеров, плееров, переход на новые компактные носители информации – все это произошло за последние годы. Существуют, однако, и другие области применения нанотехнологий в окружающем нас мире. Ниже мы рассмотрим некоторые из них.

9.1. Нанопокрытия

Запотевание автомобильных стекол, защитных очков спортсменов является проблемой и даже может привести к серьезным авариям. Обычно для ее решения применяются специальные спреи, но срок их действия ограничен. В настоящее время разработано покрытие, состоящее из полимерных слоев и наночастиц кварца. В ближайшие годы оно будет использоваться для автомобильных стекол, зеркал для ванных комнат, линз цифровых фотоаппаратов, спортивных очков и пр.

Покрытия, произведенные с помощью золь/гель-технологий и содержащие твердые наночастицы, могут сделать лобовые стекла машин устойчивыми к появлению царапин, при этом стекла останутся прозрачными, так как наночастицы настолько малы, что не рассеивают свет (*рис. 9.2*). Этот принцип уже используется в очках, хотя и не доведен до совершенства. Лобовые стекла с покрытием из наночастиц могут также поддерживать и контролировать микроклимат, в большей или меньшей степени отражая световые и тепловые излучения. Применение этой технологии поможет сэкономить огромное количество энергии.



Рис. 9.2. Нанопокрытие для автомобильного стекла (на *левом* рисунке обработана левая половина лобового стекла, на *правом* – правая)

Немецкие специалисты разработали краску для внешней окраски домов, которая «отгалькивает» грязь и влагу и надолго сохраняет свои качества. Самоочищающиеся покрытия для тканей создают фантастический эффект защиты одежды от грязи, жира, кофе и пр. Создана водонепроницаемая бумага с защитным слоем из наночастиц. На новой бумаге можно писать ручкой, карандашом или краской, в том числе под водой.

Фирма Kodak представила многослойную (9 слоев) бумагу для струйных принтеров; в каждом слое присутствует свой сорт наночастиц, обеспечивающий определенную функцию. Так, в верхнем слое керамические наночастицы обеспечивают бумаге блеск и плотность. Пигментные наночастицы улучшают качество печати, а полимерные обеспечивают быструю фиксацию краски.

9.2. Катализаторы и фильтры

Нанотехнологии позволят применять золото в новых нетрадиционных для него областях. Так, наночастицы золота на пористом материале-носителе являются хорошим катализатором в автомобилях: даже при запуске холодного двигателя они разлагают оксиды азота и моноксид углерода до безвредных веществ. Наночастицы золота могут стать катализаторами для топливных батарей.

В настоящее время испытываются свойства наночастиц золота предотвращать появление запахов. В небольших системах кондиционирования, например, в автомобилях, они могут предотвращать запахи, появляющиеся из-за присутствия в системе бактерий. В Японии наночастицы золота уже используются в туалетах.

Исключительно важными при обработке жидкостей, а также снабжении чистой питьевой водой становятся керамические мембраны с нанопорами. Такие мембраны позволят легко отфильтровывать бактерии и вирусы.

9.3. Нанотехнологии в медицине

Рассмотрим применение нанотехнологий в повседневной медицинской практике. Например, выпущены повязки для обеззараживания ран, содержащие наночастицы серебра (10-30 нм). Наночастицы убивают даже те микроорганизмы, которые малочувствительны к стандартным антисептикам. Наночастицами серебра компания Samsung покрывает некоторые модели сотовых телефонов. Покрытие этими наночастицами барабана стиральной машины обеззараживает белье при стирке.

Немецкие ученые ввели ионы серебра в одежду и постельное белье, которые рекомендуют использовать при экземе и других нарушениях кожного покрова.

Нанотехнологические методы могут применяться для создания надмолекулярных лекарственных капсул (в стадии разработки). Вводимые лекарства могут быть чрезвычайно сложными по структуре. Они будут находиться в надмолекулярных полых молекулах – транспортировочных нано-контейнерах с антенной, к которой прикреплены антитела сенсорных белков. При вступлении в контакт со структурами, принадлежащими агенту, вызвавшему заболевание – например, с внешней частью раковых клеток или бактериями, – антитела пристыковываются к ним и посылают сигнал в полую молекулу, которая открывается и выпускает содержимое. При помощи таких нанотехнологий большие дозы

лекарств могут доставляться прямо в источник заболевания, не подвергая воздействию весь организм и сводя к минимуму побочные эффекты.

Подобные приемы можно использовать для доставки магнитных наночастиц к источникам раковых опухолей. Нагретые с помощью переменного электромагнитного поля, эти частицы могут уничтожить опухоль. Наночастицы способны проникнуть и через «пропускной пункт», стоящий на пути крови в мозг, поэтому могут использоваться и для борьбы с опухолью мозга. Данный метод гипотермии магнитной жидкостью был разработан рабочей группой под руководством биолога Андреаса Джордана. В настоящее время начались его клинические испытания.

9.4. Нанотехнологии в парфюмерии и пищевой промышленности

Косметика, улучшенная с помощью нанотехнологии, стала не только эффективнее, но и вошла в моду (что способствует дальнейшему развитию этой отрасли). Нанокапсулы, в которых содержатся полезные для кожи вещества, имеют размер 50-200 нм и легко проникают внутрь клеток эпидермиса. Аналогично действуют кремы против болей в суставах и мышцах, появляющихся при интенсивных занятиях спортом.

Малые размеры нанокапсул в некоторых дезинфицирующих средствах позволяют им проникать через клеточные мембраны микроорганизмов, обеспечивая высокую эффективность при отсутствии побочных эффектов для человека.

Окисление *первичных спиртов* до *альдегидов* – один из фундаментальных процессов в фармацевтической и парфюмерной промышленности, а также в производстве вкусовых добавок. Вкусовые добавки во многом производятся искусственным путем, например, так получают почти 95% ванили. Химики и физики из Великобритании разработали и исследовали новые экологически безопасные катализаторы для этого процесса – наночастицы,

состоящие из золотого «ядра» и палладиевой оболочки.

В пищевой промышленности нанотехнология прежде всего поможет с помощью различных сенсоров контролировать качество и безопасность пищи. Наномембраны обеспечивают эффективную фильтрацию воды от примесей и микроорганизмов.

9.5. Нанотехнологии, используемые при производстве спортивных товаров

Успехи применения нанотехнологии в этой области связаны в основном с новыми материалами.

Швейцарская компания изготовила для соревнований Tour de France-2005 спортивный велосипед весом всего 1 кг. Его рама была сделана из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок.

Одна из японских компаний производит клюшки для гольфа, которые на 12% жестче титановых и увеличивают дальность полета мяча на 13 м. Клюшки пользуются повышенным спросом.

Новым утеплительным материалом для обувных стелек пользуется одна из канадских лыжных команд, выигравшая в 2004 году марафон к Северному полюсу. Материал состоит из полимера с нанопорами (на *рис. 9.3* хорошо видны его теплоизолирующие свойства).

Мазь для лыж с использованием наночастиц позволяет им лучше скользить по снегу.

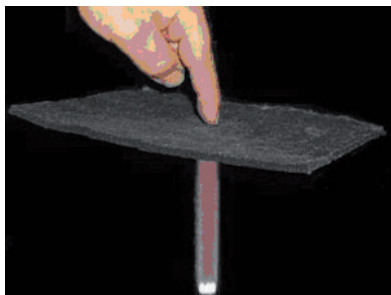


Рис. 9.3. Теплоизолирующий материал Aspens Pyrogel AR5401 (температура факела газовой горелки внизу – 1000°С)

9.6. Одежда и обувь

С применением нанотехнологий возможно создание «умной одежды» для опасных, экстремальных условий. Особая терморегулирующая одежда охлаждает тело в жару, а при понижении внешней температуры излучает тепло. Самым легким в мире материалом считают материал из аэрогеля («абсолютный холод»), который на 99,8% состоит из воздуха. Одежда из него предназначена для работ при температуре до -80°C . Такая «умная одежда» входит и в повседневное использование.

Английские специалисты в ближайшее время обещают появление в магазинах костюмов, отгоняющих комаров и москитов, в жаркое время создающих охлаждающий эффект за счет выделения наночастиц ментола, а также носков, содержащих абсорбенты и благоухающих цветочным ароматом. Во всех случаях в ткань внедряются увлажняющие, дезодорирующие частицы, частицы витаминов и абсорбентов, включенные в специальные капсулы. Капсулы разрушаются при движениях человека. Тем не менее, свойства одежды сохраняются после 30 стирок.

В Гонконгском политехническом университете для получения самоочищающихся тканей используют покрытие из наночастиц диоксида титана: на свету это покрытие расщепляет органические загрязнители.

9.7. Нанотехнологии в военном деле

Как показывает история, новые технологии в первую очередь привлекают специалистов-оборонщиков, которые стремятся найти им применение в военном деле. Не стали исключением и нанотехнологии. Военные рассчитывают, что созданные на основе нанотехнологий боевая техника и вооружения коренным образом изменят характер ведения боевых действий. В военных кругах прочно укоренилась точка зрения, что широкое внедрение нанотехнологий в строительство и развитие вооруженных

сил позволит одержать победу в нечеловечески быстрой и разрушительной войне. Поэтому в мире уже усиленно работают над созданием новых вооружений и защиты от них, используя нанотехнологии.

Одним из направлений применения нанотехнологий в военном деле является разработка так называемой «мягкой брони», которая может быть применена для изготовления экипировки солдата будущего (рис. 9.4). Такая броня сможет принять неограниченное количество пуль, в то время как современные бронезилеты после попадания определенного количества пуль приходят в негодность.



Рис. 9.4. Костюм солдата будущего

Для того чтобы сделать костюм толщиной в несколько миллиметров достаточно прочным, в нем предполагается использовать решение, подсмотренное в живой природе, а именно структуру паутины. В настоящее время созданы нановолокна из полиуретана диаметром около 100 нм, которые структурно похожи на обычную паутину, только гибче, легче и жестче настоящей. Жесткость костюму будут обеспечивать наночастицы, присоединяющиеся к определенным участкам волокон, соединяя их между собой.

Костюм солдата будущего будет настоящим произведением технической мысли: все жизненно важные параметры солдата

(пульс, кровяное давление, энцефалограмма, температура тела и др.) будут измеряться встроенными в костюм датчиками. Состояние солдата будет выведено как на проектор на шлеме, так и на медицинский компьютер. Ряд полимерных линейных приводов (актюаторов), из которых будет состоять костюм, по сигналу от «медицинского» компьютера будет делать определенные его участки жестче или мягче. Если, например, солдат ломает ногу, местный экзоскелет позволит захватить ее в искусственные шины, сформированные тканью костюма. По словам конструкторов, специально сконструированные наномашинны-усилители, входящие в состав экзоскелета брони, смогут увеличить силу солдата на 300%.

Костюм будет способен распознавать химическую или биологическую атаку. Для этого уже создан чип, на котором содержится около 1,5 миллиона живых клеток человеческой печени, чувствительной, как известно, к различным вирусам и ядам. Чип представляет собой две ультратонкие пластины из кремния, разделенные рядом микроканалов и расположенные специальным образом на костюме. Как только к клеткам поступят вещества, вредные для человека, они выработают определенный химический ответ, который будет интерпретирован «медицинским» компьютером, и солдат получит сообщение об опасности. Это позволит ему защититься от химической или биологической атаки раньше, чем она станет смертоносной.

В 2008 году Джон Баркер, профессор Центра исследований в области нанoeлектроники в Глазго, заявил, что вместе с коллегами ему удалось создать математическую модель собирания кибернетических микроустройств в стаи. Большинство частиц могут «разговаривать» только с ближайшими соседями, но, когда их много, они могут «общаться» на больших расстояниях. Собранные в одном месте тысячи роботов образуют ударную группу, готовую действовать по воле человека. По мнению американских военных, ее можно применять, например, для поражения танков противника: «облако» микророботов, несущих заряд, окутывает

бронированную машину и взрывается. Такое «облако» может использоваться и в интересах разведки. Сценарий здесь может быть таким. Распыленное в окрестностях важного объекта «облако» незаметно перемещается в его сторону. Попутно выбираются оптимальные места для размещения «субоблачков». «Облако» видеонаблюдения, каждая «пылинка» которого представляет собой отдельный пиксель матрицы с интерфейсом связи с соседями, стремится занять лучшую позицию для большего обзора пространства. «Жучки» или, возможно, «мошки» устанавливают контроль за звуками. Самая сложная часть – передача информации в штаб разведки – в ближайшее время вряд ли сможет обойтись без засылки агента с устройством (рис. 9.5).

Перспективным направлением применения нанотехнологии в военном деле считается создание новых материалов для боевой техники и оружия. Например, военные машины предполагают оснастить специальной «электромеханической краской», которая позволит менять им цвет, а также предотвратит коррозию и сможет «затягивать» мелкие повреждения на корпусе машины. «Краска» будет состоять из большого количества наномеханизмов, которые позволят выполнять все вышеперечисленные функции. Также с помощью системы оптических матриц, которые будут отдельными наномашинками в «краске», исследователи хотят добиться эффекта невидимости машины или самолета.

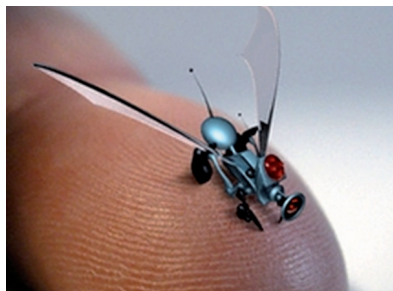


Рис. 9.5. Оружие будущих войн

Таким образом, на сегодняшний день основные усилия военных нанотехнологов направлены на поиск новых материалов, улучшение систем управления боевой техникой, создание самовосстанавливающихся систем, обеспечение связи и разработку защиты от бактериологического и химического оружия.

Контрольные вопросы

1. Приведите примеры использования нанотехнологии в спортивных товарах.
2. Приведите примеры использования нанотехнологий в медицине.
3. Приведите примеры «умной одежды» для экстремальных условий.
4. Перечислите нанотехнологии, используемые в костюме солдата будущего.

Задания

1. Найдите в Интернете сведения о товарах, в которых используются нанотехнологии; объясните принцип их действия.
2. Для школьников 7-8-х классов предложите конкурс рисунков, изображающих костюм будущего солдата, геолога, космонавта, спасателя, биолога-наблюдателя диких зверей, рабочего химического завода и пр. Оформите стенд.
3. Выскажите свое мнение в письменной форме о применении нанотехнологий в современном мире.

Литература

1. *Аксенов П.* Оружие: Голубая мечта Дональда Рамсфелда [Электронный ресурс] / П. Аксенов // Lenta.ru. 24.05.2005.
2. *Петров Н.* Американский солдат будущего: ядерный скальпель, «костюм скорпиона», подключение к «Матрице» [Электронный ресурс] / Н. Петров // Страна.Ru. 3.02. 2005.
3. *Золотов Е.* Универсальный солдат / Е. Золотов // Компьютерра Плюс. 2001. № 16.
4. *Свидиненко Ю.* Экипировка солдата будущего [Электронный ресурс] / Ю. Свидиненко // Podrobnosti.com.ua, 06.08.2004.
5. <http://cordis.europa.eu.int/nanotechnology>

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ближайшие перспективы нанотехнологий

В ближайшем будущем планируется создание «умных» материалов с памятью, самозалечивающихся материалов, нанороботов, существующих внутри человеческого тела и обеспечивающих его нормальное функционирование, освоение дальних районов космоса нанороботами и т.д.

Первые прогнозы путей развития нанотехнологии, воспринимавшиеся как фантастический кинофильм, оправдываются, причем с опережением по времени.

В своей книге «Машины созидания» Э. Дрекслер проанализировал и возможные опасности, связанные с неконтролируе-



Эрик Дрекслер

мым развитием нанотехнологии. Ученый организовал и возглавил Предупреждающий Институт, или Институт Предвидения (Forecast). С 1989 года по инициативе Дрекслера проводятся ежегодные Форсайтские конференции, которые фиксируют достижения нанотехнологии и отмечают возможные опасные для общества моменты ее развития.

На одной из первых Форсайтских конференций было принято обращение к ученым и правительствам – не проводить наноразработки в военных целях: как все высокие технологии, достижения нанотехнологии могут быть использованы в разных областях. В 2003 году один из призов Института молекулярного производства, работа которого финансируется Институтом

Предвидения, был присужден за теоретические разработки по созданию стражей, способных контролировать деятельность самовоспроизводящихся нанороботов.

Использование нанотехнологий в биофизике переживает самый начальный этап своего развития. Несмотря на это, уже сегодня понятно, что именно внедрение нанотехнологических и биофизических методов в «классическую» биологию позволит добиться самых невероятных и удивительных результатов. Многие исследователи даже полагают, что биологический вид «Человека разумного» в течение ближайшего столетия будет практически полностью заменен новым биологическим видом. Этот человек будет представлять из себя сложнейший синтез генных модификаций и имплантаций технологических систем. Электронные компоненты, размещаемые непосредственно в человеческом организме, будут обеспечивать непрерывную связь с сетями, подобными Internet. В этом направлении ведутся эксперименты по вживлению многоэлектродных решеток непосредственно в кору головного мозга. Целью этой технологии является выявление поврежденных мозговых центров. Предполагается использовать эту методику в будущем для диагностирования ряда заболеваний высшей нервной деятельности и их лечения.

Сегодня уже применяется множество имплантирующихся устройств разнообразного назначения: от простых механических суставов и соединительных деталей до сложных сердечных электростимуляторов. В будущем сложность и разнообразие подобного рода устройств будет возрастать в геометрической прогрессии и прежде всего за счет новейших достижений нанотехнологий.

Интересным и перспективным классом имплантантов являются устройства, позволяющие управлять биохимией естественных процессов организма за счет программируемого выделения препаратов. Например, имплантируемое устройство может измерять уровень содержания сахара в крови и при необходимости немедленно вводить в кровь требуемое количество инсулина.

Другое крайне интересное направление развития медицинских имплантантов связано с возможностью создания контактной среды между мозгом и электронными системами, например, с Internet, а также созданием гибридов искусственного и естественного интеллектов. Сейчас пытаются вводить электроды в глаз человека для стимулирующего воздействия на сетчатку. Это позволит врачам возвращать зрение пациентам с некоторыми формами врожденной слепоты.

Третья научно-техническая революция требует не только научной и технической подготовки новых кадров, но и общей психологической подготовки. Учитывая это, в ряде промышленно развитых стран (США, Германия, Япония) курсы нанотехнологий введены в школьные программы.

ИСТОРИЧЕСКАЯ РЕТРОСПЕКТИВА

1959 г. – Р. Фейнман на заседании Американского физического общества сделал доклад «Внизу полным полно места. Приглашение в новый мир физики». Он указал, что фундаментальные законы физики не запрещают создавать «конструкции» из отдельных атомов.

1966 г. – Р. Янг разрабатывает пьезодвигатель, обеспечивающий перемещение подложки под острием туннельного зонда СТМ и нанотехнологического оборудования с точностью до 0,001 нанометра.

1961-1967 гг. – Открытие американскими биологами (Р. Холли, Х. Кораной и М. Ниренбергом) структуры генетического кода.

1971 г. – Компаниями Bell и IBM (США) получены первые одноатомные полупроводниковые пленки – «квантовые ямы». Началась эпоха практической нанотехнологии – технологии низкоразмерных полупроводниковых структур.

1974 г. – Японский профессор Норио Танигучи впервые применил термин «Нанотехнология» в докладе, получившем название «Основные принципы нанотехнологий».

1982 г. – Сотрудники австрийского филиала компании IBM Г. Биннинг и Г. Ререр создают сканирующей туннельный микроскоп.

1985 г. – Х. Крото, Р. Кёрл и Р. Смоли открыли фуллерены и предопределили стремительный взлет техники так называемых нанотрубок, полученных экспериментально в 1991 году.

1986 г. – Появился сканирующий атомно-силовой микроскоп.

1986 г. – В свет выходит книга Э. Дрекслера, названная библией нанонауки – «Машины творения: грядет эра нанотехнологий». В ней Дрекслер описал молекулярных самовоспроизводящихся роботов, способных производить сборку молекул, их декомпозицию, запись в память нанокomпьютера программ воспроизведения и реализацию этих программ. Рассчитанный на многие

десятилетия прогноз развития нанотехники в течение 20 лет невероятным образом сбывается шаг за шагом, с существенным опережением по времени.

1986 г. – Американский физик А. Эшкин создает лазерный пинцет – устройство манипулирования микро- и нанообъектами в жидких средах с помощью сфокусированного лазерного луча.

1987-1988 гг. – В Советском Союзе в НИИ «Дельта» создана нанотехнологическая установка, в которой осуществлялась направленная термическая десорбция наночастиц с острой зонда.

1987 г. – Французский физик Ж.М. Лен вводит в обиход понятия «самоорганизация» и «самосборка».

1989 г. – Показана возможность создания молекулярных автоматов. С помощью сканирующего туннельного микроскопа, произведённого фирмой IBM, были нарисованы три буквы (IBM) из 35 атомов ксенона на грани кристалла никеля. Дальнейшие работы подтвердили возможность «надежного закрепления» атомов на поверхностях, выполненных из различных материалов. Субмолекулярная сборка с этого момента становится реальностью.

1989 г. – В г. Зеленограде (Россия) создана компания НТ-МДТ – к настоящему моменту крупнейшей российский производитель нанотехнологических комплексов.

1991 г. – Получен первый трехмерный искусственный метаматериал, названный его создателем Э. Яблоновичем (США) «фотонным кристаллом».

1991 г. – Японским физиком С. Ииджимой получены первые углеродные нанотрубки.

1997 г. – Начато производство дисков с колоссальной плотностью записи – свыше 2,6 Гбит/кв.дюйм.

1998 г. – Созданы первые полевые транзисторы на основе нанотрубок. Разработана технология создания нанотрубок длиной не больше 300 нм.

1999 г. – Элементная база микроэлектроники преодолела рубеж 100 нм или 0,1 мкм.

1999 г. – Американскими физиками М. Ридом и Дж. Туром разработаны единые принципы манипуляции как одной молекулой, так и молекулярными цепочками.

2000 г. – Разработаны принципы нанотомографии – создания трехмерной картины внутреннего строения вещества с разрешением 100 нм.

2001 г. – Специалистами компании IBM созданы первые образцы логических микросхем на основе полевых транзисторов на углеродных нанотрубках.

2002 г. – Созданы основы первого бионаномеханизма путем синтеза углеродной нанотрубки с молекулой ДНК (С. Деккер, Голландия).

2003 г. – Международным коллективом исследователей расшифрован геном человека.

2004 г. – Получены первые образцы графена – мономолекулярных пленок с гексагональной решеткой графита (Коллектив ИПТМ РАН, Россия).

2001-2005 гг. – Коллективом американских исследований под руководством Р. Корнберга расшифрован механизм копирования клетками генетической информации.

2006 г. – Сотрудниками компании IBM разработан 10-транзисторный микроэлемент, сформированный как микросхема на одной углеродной нанотрубке.

2007 г. – Интернациональной группой физиков из США, Германии и Голландии разработан сканирующий электронный микроскоп ТЕАМ с субатомным разрешением в 0,05 нм.

2007 г. – Разработана технология печати с помощью наночастиц диаметром менее 100 нм, позволяющая оперативно создавать наноразмерные рисунки.

2007 г. – Сотрудниками Технологического института (штат Джорджия, США) разработана технология сканирующей нанолитографии с разрешением 12 нм и скоростью нанесения дорожек более 1 мм/с.

Учебное издание

**В.В. Светухин, И.В. Разумовская, С.В. Булярский,
И.О. Золотовский, Ю.С. Нагорнов, С.Г. Новиков, П.Е. Львов,
А.С. Кадочкин, Д.В. Козлов, А.В. Жуков**

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

**Модуль «Физика»
Элективный курс**

Учебное пособие
для 10-11 классов
средней общеобразовательной школы

Под редакцией *Б.М. Костишко, В.Н. Голованова*

Оригинал-макет подготовлен
*М.А. Водениной, Е.Е. Гусевой,
О.А. Кириченко, Л.Г. Соловьевой*
Оформление обложки *Н.В. Пеньковой*

Подписано в печать 14.10.08. Формат 60x84/16.
Усл. печ. л. 9,3. Уч.-изд. л. 7,9.
Тираж 300 экз. Заказ № 97/

Оригинал-макет подготовлен в Издательском центре
Ульяновского государственного университета
432970, г. Ульяновск, ул. Л. Толстого, 42

Отпечатано в типографии ООО «Колор-Принт»
432063, Россия, г. Ульяновск, ул. Ленина, 42