

## Часть II

# Научно-технологические основы НТ

---

### 3. Миниатюризация

Целенаправленное использование связей между функциональностью и размерами структур вещества требует, прежде всего, создания соответствующей аппаратуры. Проведение измерений параметров исследуемых структур с необходимой точностью (до нанометров) подразумевает разработку целого набора измерительных средств и методик, что частично напоминает ситуацию, которая неоднократно возникала в процессе развития микроэлектроники. Результатом такого развития должна стать новая, более точная оценка научных, технических и даже экономических границ применимости математических и физических закономерностей для технологий типа сверху – вниз.

#### 3.1. Мотивация проведения исследований в области НТ

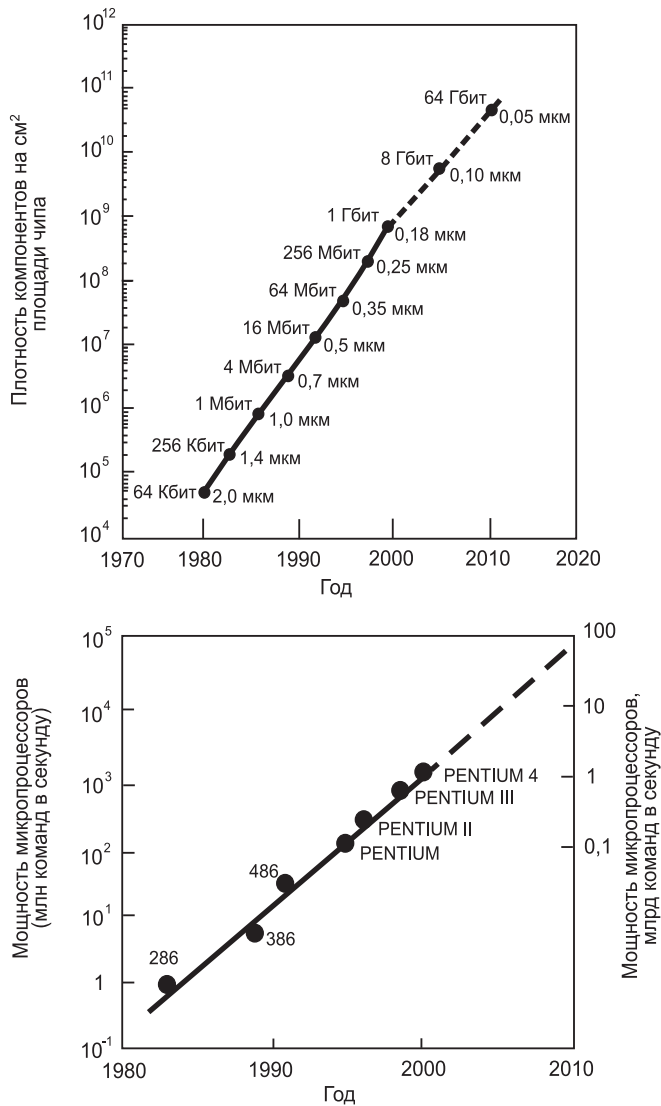
Стремление предельно уменьшать характерные размеры технических устройств и их элементов является, по-видимому, одним из главных мотивов разработки новых технологий и существенным элементом технического прогресса вообще. Это утверждение не объясняет, конечно, постоянного стремления изобретателей и ученых к миниатюризации создаваемых ими изделий, но является общим и постоянным фактором развития практически всех технологий. Изобретатели всегда стремились уменьшить размеры технических деталей, как для повышения функциональности целой системы, так и для большего удобства в использовании и эксплуатации по экономическим причинам.

Является очевидным, например, что преимущества эндоскопического метода в медицине связаны лишь с малыми размерами

эндоскопов, а популярные сейчас кардиостимуляторы получили распространение только вследствие своих малых размеров (напомним, что первые приборы этого типа по размерам напоминали банки для обувного крема). Связь между последовательной миниатюризацией и экономией особенно хорошо просматривается на примере полупроводниковых чипов для обработки и хранения информации, когда использование новых технологий позволило весьма существенно повысить плотность записи информации. Микроэлектроника в целом — хороший пример области, где уменьшение размеров элементов выступает основным средством прогресса технологии. Современные компьютеры возникли в результате прогрессирующей миниатюризации, что позволяет им решать задачи, которые еще десять лет назад казались недоступными. Кроме того, миниатюризация даже позволила сделать их намного удобнее для пользователей и более дешевыми.

С течением времени миниатюризация производства позволила создать новые производственные процессы, сделать другие более удобными и начать производство множества новых товаров для широких масс населения. Наиболее эффективно преимущества миниатюризации проявились в микроэлектронике и в микросистемной технике. Развитие в этой области осуществлялось в результате последовательных «рывков» или переходов (от электромеханических компонентов к электронным лампам, от ламп к транзисторам, а затем от транзисторов к постоянно совершенствующимся интегральным схемам и т. д.), каждый из которых означал не только изменение технологии, но и новые возможности в технике и социальных отношениях. Миниатюризация стала означать новые товары, облегчение трудовых процессов и повышение экономичности производства. Обычно этот процесс постоянного уменьшения размеров элементов микросхем описывается известным законом Мура (представленным ниже на рис. 3.1), в соответствии с которым плотность компоновки электронных элементов удваивается приблизительно за каждые 18 месяцев, что и приводит к соответствующему росту мощности вычислительных средств и их производительности (Sze, 2002).

Представляется очевидным, что этот эмпирический закон не может действовать бесконечно (продолжение его закономерностей противоречило бы законам природы!), так что непрерывное уменьшение размеров электронных изделий должно когда-то и как-то закончиться. С другой стороны, нельзя забывать, что



**Рис. 3.1.** Рост плотности компоновки элементов в запоминающих устройствах типа DRAM (вверху) и вычислительной мощности микропроцессоров (внизу) со временем в соответствии с законом Мура

главной движущей силой развития микроэлектроники (и техники вообще) остается экономика. Создание новых производств в

области полупроводников становится исключительно дорогим процессом и противоречит требованиям повышения прибыльности, лежащим в основе экономики современного мира. Результатом удорожания производства становится концентрация, то есть уменьшение числа крупных предприятий и исследовательских организаций. При существующем (и ожидаемом в будущем) росте затрат на разработку и производство новых электронных устройств серьезные научно-технические исследования будут осуществляться лишь очень небольшим числом крупных компаний, так что, возможно, нам придется столкнуться с некоторым общим, глобальным пределом, определяемым экономическими законами и условиями. Нельзя также забывать, что, помимо экономических соображений, существуют и весьма серьезные научные, физико-химические ограничения дальнейшего уменьшения размеров создаваемых нами полупроводниковых структур, возникающие, например, когда структурные измерения интегральной схемы охватывают небольшое количество пластов атомов. Законы квантовой физики в этих системах приводят к тому, что интегральные схемы перестают действовать в соответствии с привычными ожиданиями, что представляется очевидным при любой попытке экстраполировать закон Мура на несколько десятилетий.

Миниатюризация в НТ (в отличие от ситуации в микроэлектронике и микросистемной технике) является не самоцелью, а средством получения новых функциональных качеств, то есть мы сталкиваемся с совершенно иной парадигмой развития технологий вообще, что имеет особое значение для развития новой науки.

**Выводы:** Миниатюризация была и остается движущей силой в разработках новых технологий, хотя внешне мотивацией всегда выступала реализация конкретных целей, связанных с эффективностью и оптимизацией. В этом смысле НТ означает существенную смену парадигм развития, так как миниатюризация в рамках НТ имеет иной смысл (сказанное не отрицает того факта, что достигнутые ранее рубежи стратегии миниатюризации представляют собой важную основу для развития НТ и связанных с ней идей).



## 3.2. Планы и стратегия развития

Вообще говоря, миниатюризация в НТ означает контроль структурных параметров в масштабах до нескольких нанометров. Например, это подразумевает особую точность обработки поверхности оптических материалов, то есть регулирование распределения величины зерен поликристаллических сред в соответствующих узких границах. Измерения в субмикрометровой области могут осуществляться на пластинах монокристалла кремния толщиной около 300 нм, что требует от исследователей решения новых задач измерения, новых методов контроля структурных параметров, не говоря уже о новых концепциях и стратегиях производства. Основными понятиями новой теории построения вещества выступают представления о построениях *сверху – вниз*, суть которых состоит в том, что размеры образца непрерывно изменяются (в одном, двух или даже трех измерениях), постепенно уменьшаясь до микрометров. Структура объемных материалов в таких исследованиях может модифицироваться самыми разными методами, например постепенным изменением условий тепловой и механической обработки, механической или химической полировкой поверхности и т. п. К этим методикам примыкает механическое дробление вещества для производства микрочастиц, которые, однако, могут быть изготовлены и путем химического или физического синтеза по методикам типа *снизу – вверх* (например, так можно получать тонкие и ультратонкие слои или покрытия).

Основным для всех описанных выше методов выступает то, что для их использования не требуется точная информация относительно микроскопической структуры (в микрометрах или нанометрах) изготавливаемых веществ. Потребность в точном определении размеров возникает, однако, при изготовлении компонентов микроэлектроники, микромеханики и микросистемных устройств, что требует от инженеров выработки особой стратегии при изготовлении идентичных микроструктур в больших количествах. Основой структурного единства в микроэлектронике сегодня выступают литографические методы, позволяющие получать разнообразные формы в объемных полупроводниковых материалах. Эти технологии базируются, в основном, на оптических методах с использованием масок, что позволяет создавать требуемые элементы в светочувствительном слое резиста (полимерного материала, меняющего свои свойства при освещении). Это позволяет технологам формировать нужные структу-

ры, комбинируя требуемые режимы освещения и используя хорошо изученные процессы травления, диффузии и имплантации (Ikazuki и Mors, 2003).

Стандартным материалом для микроэлектронных и микро-механических компонентов является кремний, а для создания определенных компонентов схемы могут применяться различные легирующие материалы, а также (при создании особо сложных систем) связующие полупроводники, оптоэлектронные материалы, полимеры, органические материалы и т. п. Методы структурирования и миниатюризации материалов или образцов в целом могут и должны, естественно, варьироваться в каждом конкретном случае.

**Выводы:** Планы и стратегии процессов миниатюризации изделий могут быть описаны математическими моделями, отражающими технологии типа *сверху – вниз* и *снизу – вверх*. В сфере существующих технологий доминируют методы *сверху – вниз*, а в отдельных сферах мы уже умеем пользоваться методиками *снизу – вверх*. При производстве индивидуальных наноструктур в электронике обычно применяется усложняющаяся литографическая технология.

### 3.3. Границы изменения масштабов

Технологии типа *сверху – вниз* в неявной форме предполагают, что уменьшение размеров структур не влияет на их фундаментальные свойства и принципы функционирования. Производственники как бы считали, что свойства вещества при миниатюризации не изменяются, так что проблема для них формально сводилась к уменьшению размеров ранее созданных (возможно, десятилетие назад) электронных устройств. Основная проблема НТ заключается как раз в гораздо более сложном явлении, так как (на некотором этапе развития) изменение масштабов изучаемых и используемых объектов приводит к существенным изменениям не только условий производства, но и к необходимости пересмотра даже самих законов природы! Если используемая стратегия миниатюризации не противоречит понятным и известным нам законам природы, то исследователь, естественно, может придерживаться прежних концепций дизайна. Для производства компонентов микроэлектроники это просто означает, что возможно изготовление новых, более миниатюрных изделий того же типа (но с повышенными характеристиками) на основе, например, совершенствования литографических технологий и иных

стандартных материалов на основе ранее существовавших принципов функционирования. Но даже для литографии проблема не является столь простой, поскольку ее возможности (размеры получаемых структурных элементов) ограничены длиной волны используемого света, то есть переход от микро- к нанообласти требует перехода от ультрафиолетового (УФ) излучения к так называемой дальней ультрафиолетовой области, для которой пока не существует не только стандартных источников света и соответствующих материалов, но даже и методов оптической проекции. В данном случае, помимо сохраняемых теоретических принципов конструирования, необходимо решить весьма непростые технические задачи, связанные с физикой процессов вообще. Аналогичные примеры можно привести для самых различных областей развития НТ.

Даже в тех случаях, когда изменение масштабов производственных процессов представляется технически выполнимым и экономически целесообразным, исследователь должен серьезно задуматься о том, что любой переход «вниз» связан с возможным изменением известных законов физики, делающих бессмысленным постановку самой технологической задачи, вследствие неадекватного поведения физических явлений при новых масштабах. Например, обычный современный транзистор включает в себя от  $10^{10}$  до  $10^{12}$  атомов, но нанотранзистор будет состоять только из 1000 ( $10^3$ ) атомов, в результате чего в нем может проявляться «индивидуальность» отдельных атомов (в объемных образцах атомы являются и считаются «идентичными»). Результатом такого изменения масштабов и соотношений станет тот факт, что нанотранзистор не будет работать в соответствии с первоначальными критериями проектировщика, например, вследствие того, что свойства кристаллов кремния изменятся по нарастающей с уменьшением структурных размеров. Примерно к этому сводится множество новых явлений в нанотехнологии.

Представляется целесообразным различать три главных аспекта миниатюризации, которые могут влиять на функциональную способность наноструктур настолько сильно, что исходные критерии их проектирования (дизайна) могут потерять всякий смысл:

- В нанотехнологиях особую ценность приобретают свойства материала на поверхности структуры, поскольку в некоторых случаях весь объект может быть представлен в виде особой «поверхности». При этом поверхностные области

материала по своим свойствам начинают существенно отличаться от физико-химических характеристик внутри материала.

- Определенные параметры какого-то материала или компонента могут быть настолько уменьшены, что их возможности уже не реализуются в рамках предложенного принципа функционирования.
- Квантовые закономерности на новых масштабах могут проявляться в такой степени, что «исчезают» сами явления, необходимые для использования в предлагаемых устройствах или материалах.

Перечисленные пределы уменьшения размеров не являются решающими для математических расчетов, а также для оценки физических или химических характеристик в моделях типа *снизу – вверх*, поскольку во многих случаях не очень существенно, каким образом была получена та или иная наноструктура, однако почти всегда имеет огромное значение само уменьшение масштабов (в нашем контексте, миниатюризация). Изменение масштабов всегда требует смены парадигм в отношении принципов функционирования и использования конкретных структур. В НТ это становится источником новых возможностей (недостатки превращаются в достоинства!), поскольку функциональность систем может быть основана на качественно новых свойствах, возникающих именно вследствие последовательной миниатюризации.

**Выводы:** Уменьшение размеров изделий всегда связано с экономическими и техническими проблемами, но важнейшие ограничения для бесконечной миниатюризации связаны, конечно, с физическими законами природы, так как при некоторых размерах мы неизбежно сталкиваемся с квантово-механическими эффектами, настоятельно требующими смены парадигмы развития, связанной с принципами функционирования и критериями проектирования самих устройств. Направленное использование новых свойств, обусловленных малыми размерами используемых структур, является одним из основных принципов НТ.

## 4. Связь размеров структур с их функциональностью

Свойства материалов или компонентов определяются, несомненно, набором атомов в рассматриваемых или проектируемых материалах. Например, кристалл создается из атомов и молекул определенного вида, имеющих определенное геометрическое положение, определяющее плотность и положение дефектов или примесных атомов. Как уже упоминалось, в наноструктурах функциональность определяется отношениями между величиной и свойствами, вследствие чего целенаправленное конструирование новых материалов (свойства которых зависят от взаимодействия атомов) позволяет создавать принципиально новые функциональные возможности материалов.

### 4.1. Распределение атомов и связанные с этим свойства

Как известно, материя может существовать в газообразном, жидком или твердом состоянии, и эту классификацию можно получить из описания свойств атомов и молекул. *Газы* в этой классификации представляют самые простые системы и рассматриваются в качестве макроскопических объектов с изотропной пространственной структурой, то есть не обладают дальним порядком, так что могут заполнять любое доступное им пространство, принимая любую форму. Ближний порядок в газах очень слаб, так что атомы и молекулы движутся почти свободно или хаотично, в соответствии с известными статистическими закономерностями. В *жидкостях* проявляется сильный ближний порядок для атомов и молекул, но отсутствуют дальние взаимодействия, так что они также могут принимать любую форму, но уже могут сопротивляться изменению объема системы, вследствие чего жидкости также остаются пространственно изотропными, так что их атомы и молекулы легко смещаются и двигаются почти хаотически. *Твердые тела* относятся к самым устойчивым формированиям, так как их атомы и молекулы пространственно объединены в кристаллические решетки и образуют неизотропные системы. Наличие в них ярко выраженного дальнего порядка позволяет твердым телам оказывать сильное сопротивление изменению объема и формы.

Названные характеристики трех агрегатных состояний не являются, конечно, абсолютно необходимыми, а представляют собой лишь общие определения, поскольку, например, существуют твердые тела, не обладающие периодическим расположением атомов или молекул, но характеризующиеся ближним порядком (то есть они не имеют характерной для твердых тел пространственной упорядоченности и являются формально статистически изотропными). С другой стороны, существуют так называемые жидкие кристаллы, представляющие собой промежуточное состояние между неупорядоченной жидкостью и упорядоченным кристаллом. Такие системы создаются, например, сильно вытянутыми молекулами, которые образуют пространственно упорядоченные конфигурации (напоминающие кристаллические структуры по оптическим характеристикам), но одновременно проявляющие свойства жидких сред (например, при смещении молекул относительно друг друга).

Среда может представлять собой даже просто смесь фаз, примером чего являются жидкокристаллические области внутри объемных образцов обычных жидкостей. Особое значение для науки и техники имеют дисперсные системы, в которых вещества распределены в среде, где одновременно могут сосуществовать два или три агрегатных состояния. В таблице 4.1 приводится список некоторых дисперсных систем, в которых частицы различных фаз слабо взаимодействуют друг с другом. Такие системы принято называть некогерентными, чтобы отличить от когерентных (типа гелей), в которых среда и диспергированные частицы связаны достаточно сильно.

Впрочем, даже простые примеры некоторых гомогенных кристаллических твердых тел наглядно демонстрируют, насколько сильно могут варьироваться свойства материала при изменении атомного или молекулярного порядка в системе. Общеизвестно, что углерод может образовывать несколько совершенно разных модификаций твердой фазы (от алмаза до графита). На рис. 4.1 (справа) показана структура алмаза, в которой каждый атом углерода связан с четырьмя ближайшими атомами, в результате чего образуется структура, напоминающая структуру германия и кремния (алмаз действительно формально относится к полупроводникам, но он имеет широкую запрещенную зону, вследствие чего его обычно относят к классу изоляторов). Изображенная структура, очевидно, должна иметь высокую твердость, в отличие от показанной на том же рисунке

Таблица 4.1  
Некоторые типы дисперсных систем

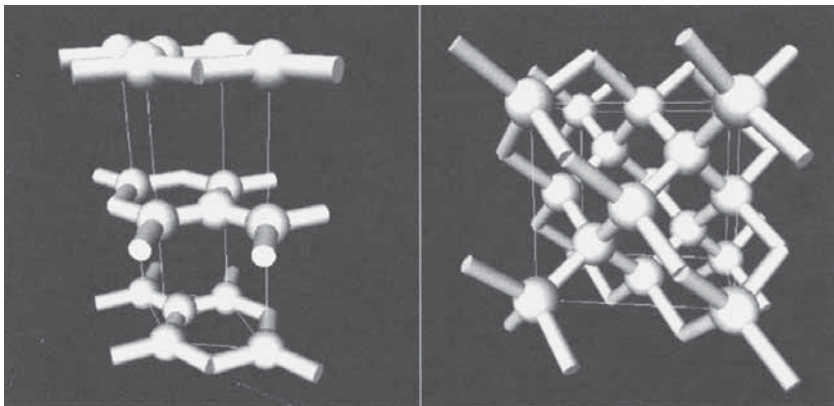
Дисперсная система	Диспергированная фаза	Обозначение	Пример
газообразная	жидкая	жидкий аэрозоль	туман
газообразная	твердая	твердый аэрозоль	пыль
жидкая	газообразная	пена	пена
жидкая	жидкая	эмульсия	молоко
жидкая	твердая	золь	золотой золь
твердая	газообразная	твердая пена	газобетон
твердая	жидкая	—	минералы с жидкими вкраплениями
твердая	твердая	твердый золь	опал

слева слоистой системы из атомов углерода в виде графита, где каждый атом углерода в слое связан лишь с тремя соседями, в результате чего вещество в целом приобретает свойственную металлам электрическую проводимость и исключительную механическую мягкость.

В обоих случаях речь идет о системах, образованных только из атомов углерода, так что наблюдаемая огромная разница в физических свойствах двух материалов возникает и объясняется только различным видом упорядочения атомов в кристаллических решетках. Порядок объединения и вид решетки, в принципе, возникают в результате различия сил, действующих между атомами и молекулами и приводящих к образованию конкретных кристаллических систем.

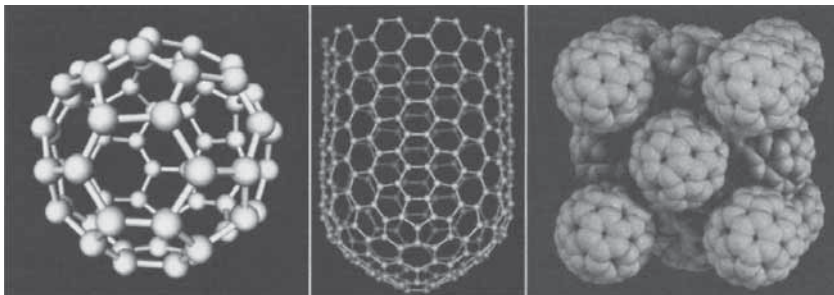
Приведенный пример является общеизвестным, но позднее он получил дальнейшее развитие, так как примерно 20 лет назад было обнаружено, что чистый углерод может иметь еще одну модификацию, названную фуллереном (Dresselhaus, 1995). Модельно фуллерен можно представить в виде шарика из графита, как показано на рис. 4.2, но для нашего изложения важно, что кристаллическая решетка (или, точнее говоря, кристаллическая





**Рис. 4.1.** Кристаллическая структура атомов углерода в графите (слева) и в алмазе (справа)

поверхность) фуллерена  $C_{60}$  тоже состоит исключительно из атомов углерода, объединенных в пятиугольники и шестиугольники. При этом стоит отметить, что составленная из шестиугольников поверхность является ровной, а наличие пятиугольников приводит к искажениям сферической формы. Математикам известно, что замкнутую геометрическую структуру сферического типа можно образовать только некоторой комбинацией плоских фигур, и можно показать, что самый маленький и самый «правильный» или простой шар этого типа состоит из 12 пятиугольников и 20 шестиугольников. Такая система в целом содержит 60 атомов углерода и именно ее назвали молекулой фуллерена  $C_{60}$  (название связано с тем, что когда-то знаменитый



**Рис. 4.2.** Структура молекулы  $C_{60}$  (слева), нанотрубки (в центре) и кристалла из молекул  $C_{60}$  (справа)



архитектор Ричард Букминстер Фуллер использовал соответствующие полиэдрические конструкции для создания куполов зданий, естественно, не подозревая о возможности существования молекул с такой же формой!).

Понятно, что сложная структура фуллерена  $C_{60}$  имеет очень высокую симметрию, но позднее выяснилось, что существует и множество других, более крупных фуллеренов ( $C_{70}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ , ...,  $C_{240}$ ...), а фуллерены более сложного типа, показанные на рис. 4.2, получили название нанотрубок. Наряду с представленными на рис. 4.2 простыми формами, сегодня уже синтезировано огромное количество их производных форм, так что в определенном смысле можно даже говорить о новой области химии, поскольку банки данных насчитывают уже более 10 000 разновидностей фуллеренов.

Молекула из 60 или более атомов может рассматриваться, в некотором смысле, в качестве очень небольшого твердого тела. Строго говоря, здесь идет речь о так называемых кластерах, занимающих промежуточное положение между отдельной молекулой и твердым телом. Уже для описания молекулы  $C_{60}$  можно применять некоторые типичные методы физики твердого тела (например, при расчете электронных свойств), соединяя отдельные фуллерены в молекулярный кристалл (как показано в правой части рис. 4.2) и образуя кристаллическую решетку. Такую структуру можно легировать (как это обычно делается с полупроводниками) для целенаправленного изменения электрических характеристик, причем в легированных алкалоидами фуллеренах удавалось наблюдать даже сверхпроводимость, то есть полное исчезновение электрического сопротивления при достаточно низких температурах. В некоторых случаях удается создавать даже еще более сложные структуры (которые можно назвать «клетками»), вводя внутрь фуллеренов атомы или их комбинации. [О некоторых более сложных структурах, связанных с фуллеренами, читатель может узнать из публикации в журнале «Химия и жизнь», 12, 2001, с. 18. — *Прим. ред.*].

На примере описанных выше различных модификаций углерода легко видеть, насколько сильно зависят свойства материала из атомов или молекул от атомной структуры, что сразу подразумевает возможность регулирования характеристик наноматериалов за счет целенаправленного упорядочения составляющих структуру атомов. Именно это и является основной идеей при выводе математических моделей типа *снизу – вверх*, которые будут

рассматриваться в главах 5, 6 и 7. В рассмотренных выше примерах предлагались простейшие варианты геометрического упорядочения определенного вида атомов, но при составлении наноструктур из большого числа различных атомов или молекул, естественно, возникает множество новых возможностей комбинирования позиций атомов в трехмерном пространстве. Разумеется, эти возможности вовсе не произвольны, а обусловлены физическими и химическими закономерностями, в основе которых лежат межатомные и межмолекулярные взаимодействия, так что, например, атомы углерода могут образовывать твердые тела с различной конфигурацией только при некоторых типах атомного упорядочения структуры. Возможность реализации таких структур зависит от минимумов энергии, допускаемых условиями образования и существования, поскольку (как показывает пример с алмазом и графитом) может существовать несколько минимумов энергии (не только единственный абсолютный минимум энергии, но относительные минимумы, разделенные конфигурациями с повышенной энергией). Относительные минимумы энергии соответствуют тому, что в статистической физике и термодинамике называется метастабильными состояниями, которые могут оставаться устойчивыми достаточно долго.

Следует учитывать, что используемые в нанотехнологии системы не обязательно должны находиться в состоянии термодинамического равновесия. Очень важные и интересные для практического применения системы могут быть неравновесными, но они могут сохранять стабильность при отсутствии сильных взаимодействий с окружением. В качестве очевидного примера можно указать множество биологических структур, которые в естественных условиях абсолютно далеки от термодинамического равновесия. К сожалению, теория неравновесных термодинамических процессов недостаточно развита, и мы лишь сейчас начинаем понимать основные закономерности их протекания.

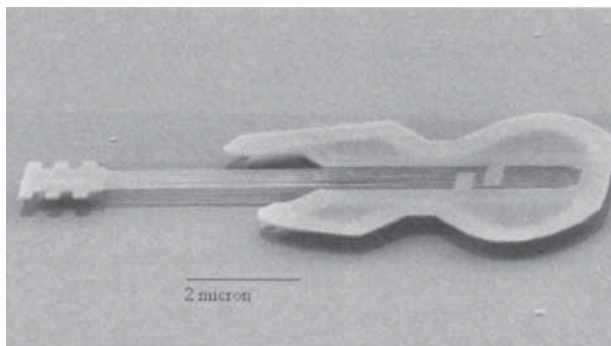
**Выводы:** Свойства материалов и функциональных структур определяются межатомными и межмолекулярными взаимодействиями. Структура вещества может регулироваться с использованием этих особенностей, но при этом следует учитывать разницу между равновесными и неравновесными термодинамическими процессами.

## 4.2. Отношения величина – свойства

В главе 3 уже подробно говорилось о том, что в наноструктурах обнаруживается прямая связь между размерами структурных элементов и соответствующими физическими свойствами, в связи с чем особое значение приобретают возможности и границы миниатюризации и изменения масштаба вообще. Существующий опыт миниатюризации в микроэлектронике при сохранении принципов функционирования компонентов доказывает, что возможности существенного уменьшения масштабов очень велики, так как проектировщикам и производственникам удавалось уже в течение десятилетий уменьшать размеры элементов, сохраняя известные базовые принципы функционирования.

Для пояснения общей идеи рассмотрим, например, механизм действия распространенного струнного инструмента (гитары), в которой звук создается колебанием струн, причем высота звука (при заданном материале и заданном натяжении струны) при этом обратно пропорциональна длине струны и соответствует частоте поперечных колебаний струны (так что «среднее Си» соответствует частоте в 256 Гц). Современная техника уже позволяет уменьшить размеры гитары до микрометров или субмикрометров, используя, например, методы выращивания кремниевых микроструктур, и на рис. 4.3 приведена фотография микроскопического музыкального инструмента, изготовленного по такой методике. Это устройство действует на основе законов классической механики, так что основная частота звука гитары будет следовать простому закону масштабирования (техническая сторона вопроса не должна нас волновать, так как колебания струн миниатюрной гитары можно вызывать не механическим, а например электрическим воздействием), в результате чего должны возникать механические вибрации с частотой порядка гигагерц ( $10^9$  Гц). Такие вибраторы, соответствующие тактовой частоте современных компьютеров (сантиметровые электромагнитные волны), уже существуют и используются, но, разумеется, их действие не имеет отношения к звуковым волнам или музыке. Нижняя граница частот для этих устройств задается частотами собственных колебаний некоторых двухатомных молекул (например, CO), соответствующих области от 10 до 100 терагерц ( $10^{13}$  —  $10^{14}$  Гц).

Сегодня технически существует возможность создавать или производить так называемые «квантовые точки» (например, из смешанного полупроводника CdSe) с невероятно узким распреде-



**Рис. 4.3.** Миниатюрная гитара, выращенная из кремния (Карр и Крэйхэд, университет графства Корнуэлл, Великобритания)

лением размеров от 4 до 5 нм, которые при облучении ультрафиолетовым светом начинают высвечивать, причем частота флуоресценции очень сильно зависит от размера частиц. Квантовые точки зачастую называют «искусственными атомами» по причине их минимальной протяженности, однако они реально могут включать в себя до 50 000 атомов, так что для их описания могут быть привлечены концепции классической физики твердого тела. Многие свойства наночастиц (например, симметрия атомного упорядочения или нарушения в энергетической зоне), естественно, вообще не могут быть четко определены или даже соотнесены с характеристиками объемных образцов материала, однако освобождающиеся при ультрафиолетовом облучении носители заряда, образно говоря, как-то «чувствуют», что свобода их перемещения внутри наночастиц ограничена. В соответствии с законами квантовой физики, их энергия должна возрастать обратно пропорционально квадрату размера частицы, а поскольку энергия носителей заряда определяется частотой испускаемого света, она может точно регулироваться диаметром квантовой точки, что приводит нас к идее регулирования излучения простым изменением размера частиц. Этот эффект наглядно демонстрирует, что хотя в некоторых случаях поведение наноструктур формально можно описывать простым изменением масштабов, но при этом нельзя забывать об огромной роли квантовых явлений, которыми мы обычно полностью пренебрегаем при описании макроскопических структур.

Довольно значительная область применимости масштабных отношений (скейлинга) объясняется постоянством макроскопи-

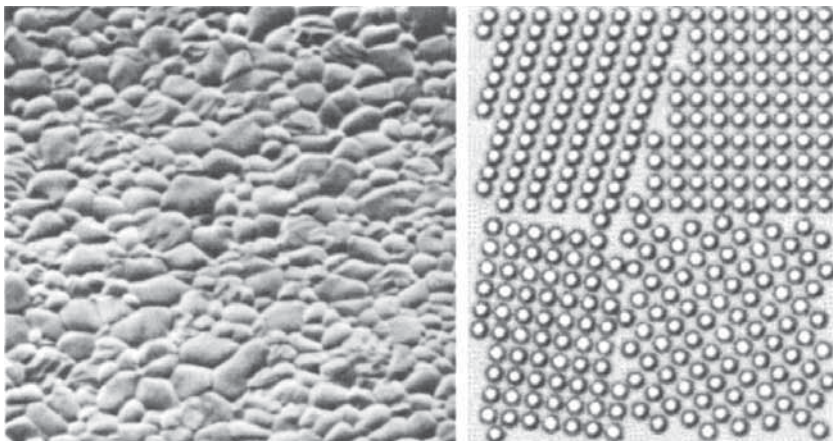
ческих свойств конденсированного вещества, проявляющихся зачастую вплоть до размеров около 10 нм, что соответствует системам, содержащим примерно миллион атомов. Граница классических отношений достигается лишь при меньших размерах, когда для описания свойств конденсированного вещества следует применять концепции квантовой физики и нанотехнологии. Вообще говоря, представляется очевидным, что атомы и молекулы являются квантовыми (нанометрическими) объектами, но проблема заключается в том, чтобы внести ясность в различия между физическим и химическим поведением, возникающем на предельных границах изменения масштабов.

**Выводы:** Классические законы физики остаются справедливыми для систем с размерами до 10 нм, а при меньших размерах возникают новые закономерности. Дальнейшее уменьшение масштабов структур и явлений требует учета квантово-механических эффектов и связанных с ними особенностей.

### 4.3. Измерение новых свойств

Комбинируя состав и строение атомных соединений, а также размерности создаваемых на этой основе структур, можно изменять свойства вещества в нанометровом масштабе и получать физические характеристики, которые вообще не имеют аналогов в рамках классических методик и подходов. Примерами успешного применения таких комбинированных и неожиданных комбинаций могут служить упомянутые выше специфические материалы и компоненты (создаваемые на основе фуллеренов), механические вибраторы с очень высокой частотой колебаний или зависящая от размера флуоресценция полупроводниковых квантовых точек.

Наноструктурные объемные материалы обладают, как правило, целым рядом новых свойств, возникающих из-за высокого отношения площади к объему образца, что показано схематически на рис. 4.4. Площадь нанокристаллического вещества значительно отличается от соответствующего параметра в гомогенных объемных материалах, в результате чего возникает и существенная разница свойств атомных соединений на границе зерна и в объеме кристалла. Разумеется, в виде наноструктурных материалов могут быть реализованы и представленные в таблице 4.1 комбинации различных агрегатных состояний, известным примером чего служит так называемый нанопористый кремний, получаемый травлением. В отличие от монолитного кристалла, нанопо-



**Рис. 4.4.** Различия в структуре вещества на нанометровом уровне при высоких значениях отношения площадь/объем. Слева представлена аморфная керамика  $\text{TiO}_2$  (полученная обычным спеканием), справа — схематическая структура упорядоченных молекул и кристаллов

ристый кремний обладает флуоресценцией и электролюминесценцией, что делает этот материал очень перспективным для самых разнообразных технических применений. При этом следует четко различать неупорядоченные наноструктурные материалы и регулярные наноструктурные кристаллы (читатель может сравнить рис. 4.2 и 4.4). Еще более сложным строением (в некотором смысле, противоположным пенистым структурам) обладают образования типа цеолитов (см. табл. 4.1), то есть пористые материалы с некоторым пространственно-симметричным упорядочением пор. Проблема классификации и описания наноматериалов является очень сложной, особенно если вспомнить о возможности введения в поры вещества наночастиц или кластеров, что схематически показано на рис. 4.5.

Легко представить, что существует целый набор переходных форм между неупорядоченными наноструктурными материалами и нанокристаллами. В этой связи следует, прежде всего, упомянуть наноструктурные многослойные материалы, в которых на уровне всего одного слоя происходит переход от крайне неупорядоченной поликристаллической структуры к некоторой наноструктуре, причем изменения в толщине слоя (и даже в



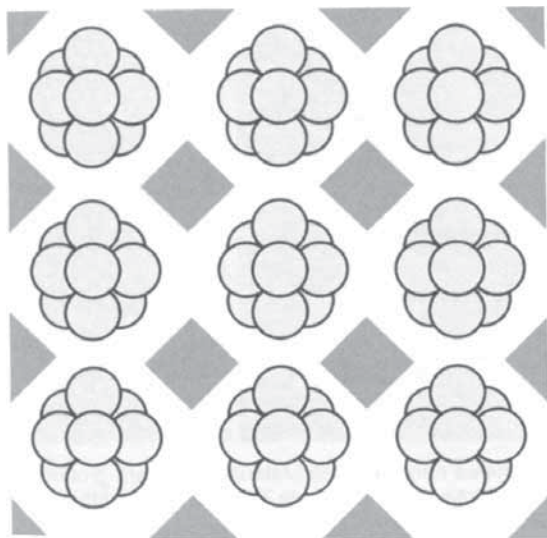


Рис. 4.5. Упорядочение кластеров в симметричных порах цеолита

последовательности атомов) очень трудно количественно определить и описать. Строение сложного наноструктурного материала определяется множеством структурных единиц с различной размерностью и с варьирующей, но упорядоченной последовательностью. Еще более сложными системами являются так называемые шитые полимеры, в которых нанокристаллы представляют собой лишь составные элементы. В сущности, нанотехнологии предоставляют материаловедцам почти неограниченное поле для фантазии и возможностей синтеза новых веществ с неожиданными свойствами.

Нанотехнологии открывают огромные возможности для придания функциональности поверхностям традиционно изготавливаемых материалов на основе комбинации апробированных характеристик этих материалов с новыми свойствами, обусловленными нанопроцессами и наноструктурами, как будет показано ниже в главе 7.

Уже сейчас существуют возможности производства (даже в промышленно необходимых количествах) наночастиц некоторых типов, размеры которых регулируются точными физико-химическими методами. Приведенный на рис. 2.3 пример наглядно демонстрирует, что металлические и полупроводниковые нано-

частицы могут обладать очень любопытными и необычными оптическими свойствами, так как электронные свойства микро-частиц принципиально отличаются от свойств соответствующих объемных материалов. Электронные характеристики, естественно, представляют основной интерес для технологов, и именно они очень сильно зависят от диаметра изучаемых или используемых частиц. В качестве очевидного примера можно привести зависимость химической активности многих частиц от их размеров. Активность сравнительно незначительна для стабильных кластеров (типа  $C_{60}$  или  $Au_{55}$ ), но при некоторых размерах кластеров (в частности, для тех, которые не обладают «магическим числом» атомов и соответствующими размерами) она неожиданно настолько возрастает, что некоторые металлические кластеры начинают воспламеняться в обычных условиях. В каждой такой ситуации наночастица обладает очень высоким отношением поверхность/объем, что создает дополнительные возможности для физического или химического поглощения новых компонентов активной поверхностью. Многие такие реакции, естественно, могут служить средством стабилизации нанокластеров или придания им новых функциональных характеристик, ярким примером чего может служить обсуждаемая в главе 7 возможность использования наночастиц в качестве носителей фармацевтических препаратов или гормонов. Более того, следует учитывать, что коллективные свойства ансамбля частиц часто зависят от их взаимодействия друг с другом, и это предоставляет дополнительные возможности регулирования или изменения их свойств.

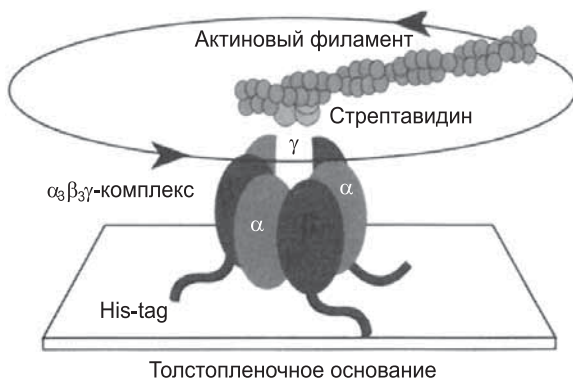
Вообще говоря, свойства наноконпонентов системы можно формально подразделить на электронные, магнитные, оптические, механические, термические, химические и биологические. Особый интерес в техническом отношении представляют не столько новые функциональные возможности, сколько возникающее в результате изменения масштабов увеличение возможностей исходных принципов функционирования. Такие изменения почти всегда обусловлены резким увеличением чувствительности наноконпонентов системы по отношению к окружающей среде (по сравнению с взаимодействием в обычных, крупномасштабных соотношениях). В качестве ярких примеров использования новых возможностей можно привести два следующих:

- нанотехнология позволяет создавать механические вибраторы с ультравысокими частотами резонанса, что в макроскопическом масштабе требует использования сложных систем с огромным числом молекул;



- сохранение заряда в электрическом конденсаторе при типичных на сегодня условиях эксплуатации (1,6 В, 1 нФ) для записи единицы информации в полупроводниковом запоминающем устройстве требует использования около  $10^{10}$  электронов, однако в наноразмерных туннельных транзисторах уже сегодня электрические потоки порождаются отдельными единичными электронами, что позволяет обеспечить исключительно высокую чувствительность по отношению к внешним воздействиям.

Эти простые примеры демонстрируют, что даже обычная миниатюризация компонентов на базе известных принципов функционирования может приводить к абсолютно новым возможностям применения, и именно на такой основе уже создаются новые изделия. В более далекой перспективе математические модели нанотехнологических процессов могут позволить нам выявить и использовать абсолютно новые принципы функционирования, и эта идея лежит в основе известной концепции Эрика Дрекслера, которая давно стала предметом острых дискуссий (Drexler, 1990). Предложенные им молекулярные НТ в перспективе позволяют мечтать о создании элементов или устройств, в которых отсутствуют силы трения и вязкости. Например, мы можем совместить на одной оси две нанотрубки типа показанных на рис. 4.2, разница в радиусах которых соответствует постоянной решетки графита. В этой системе пространство между трубками можно сделать настолько «узким», что их относительному вращению практически не могут препятствовать не только никакие твердые или жидкие примеси, но даже и отдельные атомы. Другими словами, мы можем создавать молекулярные структуры, в которых уравновешены силы притяжения и отталкивания между нанотрубками. Кстати, примеры движения «без трения» реально существуют в природе, образцом чего может служить показанный схематически на рис. 4.6 молекулярный «роторный двигатель» из отдельных молекул, действующий под воздействием поступающих в него атомов водорода (протонов). Этот двигатель (при диаметре в 8 нм, длине 14 нм и рабочей частоте в несколько Гц) создает вращающий момент в несколько пН·нм, что позволяет перемещать объекты через клеточные мембраны и т. п. Такие нанодвигатели можно легко обнаружить в митохондриях, мембранах бактерий и простейших жизненных форм. Природа создала их в рамках эволюции еще миллиард лет назад, и они непрерывно и безотказно действуют в течение миллионов лет жизни любой клетки, и это доказывает,



**Рис. 4.6.** Схематичное изображение внутриклеточного «роторного двигателя» из биологических молекул и элементов с размерами несколько нанометров

что речь идет о формах движения, не сопровождающегося трением.

Многие другие наблюдаемые в природе механизмы, по-видимому, тоже как-то связаны с концепцией новых свойств технических компонентов с минимальными размерами. Например, хорошо известные биологам ионные каналы в клетках фактически представляют собой сложные нанометровые клапаны, управляемые биопотенциалами организма. В каком-то смысле их можно уподобить крошечным транзисторам, регулирующим электрические потоки изменением напряжения, так как характерные параметры каналов составляют лишь несколько нанометров.

Приведенные примеры биологических механизмов наглядно иллюстрируют особые возможности и значение наноструктур, не говоря уже о том, что принципы их функционирования могут просто стать основой для подражания или создания новых технических устройств. В этом смысле очень показательным является пример бионики, основанной на использовании нанометровых элементов и явлений в живой природе (Nachtigall и Bluchel, 2002; Hartmann, 2003), где иногда обнаруживается даже возможность интеграции в технические схемы и устройства целых биологических структур или их компонентов.

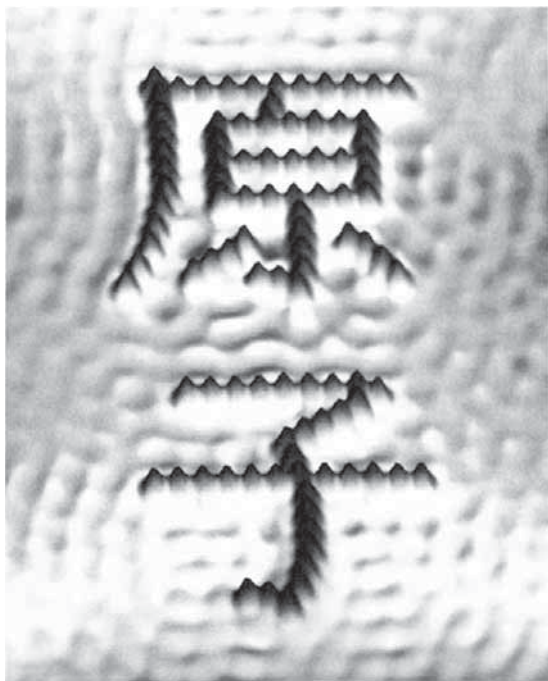
Сам факт эффективного функционирования отдельных биологических наноструктур является очень важным и интересным,

но возможность реального использования таких элементов (или, хотя бы, их аналогов) в науке и технике требует решения нескольких принципиальных вопросов, без которых развитие НТ вообще теряет смысл. Каковы конечные границы возможностей технической миниатюризации? Какими методами мы можем производить одинаковые наноразмерные «детали» в достаточном количестве? Каким образом мы можем соединять их с внешними, макроскопическими устройствами? Как вообще мы представляем себе практическое применение таких структур?

Кристаллические зерна вещества представляют сейчас, по всей видимости, предел миниатюризации структур в производственных процессах. Невозможно представить себе транзистор с размерами меньше отдельного атома, то есть меньше  $\sim 0,1$  нм. Электрические заряды и токи, используемые в приборах современной микроэлектроники, представляют собой непрерывные величины, что лежит в основе теоретических и технических оснований их проектирования и принципов функционирования. С другой стороны, еще сто лет назад стало известно, что существует элементарный электрический заряд, представляющий собой как бы естественный предел миниатюризации потоков заряда.

Примеры нижних границ миниатюризации вообще вызывают странное ощущение, что природа когда-то с абсолютной уверенностью создала и уже применила некую атомно-молекулярную НТ с функциональными элементами, определив порядок размеров отдельных атомов или молекул. Сегодня мы не имеем универсальных технологий для массового производства любых компонентов или механизмов очень малых размеров, и это не позволяет даже наметить четкие перспективы развития молекулярных наномеханизмов. Значительные успехи миниатюризации достигнуты лишь в микроэлектронике (где речь идет, в сущности, о двухмерном упорядочении) и в создании микросистемных устройств (где, впрочем, разработки ограничиваются весьма небольшим набором концепций и используемых материалов). Все сказанное делает сомнительной реализацию концепций молекулярной НТ даже в далеком будущем. Основную проблему, связанную с развитием молекулярных НТ, легко пояснить на следующем примере: любой химик может очень просто синтезировать невероятное количество (например,  $10^{23}$ ) молекул воды  $H_2O$ , используя водород и кислород, причем размеры этих молекул, несомненно, лежат близко к нижней границе «миниатюризации», существу-

ющей в природе. С другой стороны, на сегодняшний день представляется совершенно неразрешимой проблема упорядочения гораздо меньшего числа молекул (например, всего 1000 штук) по простому образцу, типа представленного на рис. 4.7. Реальная сложность НТ состоит не в синтезе множества идентичных маленьких объектов, а в создании из них атомно-молекулярных компонентов более сложных структур. Многие данные свидетельствуют о том, что фактические границы миниатюризации в природе уже заданы биологической программой (в форме описанных двигателей, ионных каналов и других функциональных элементов), поскольку такие программы создавались и работают без существенных изменений в течение миллиардов лет. Возможно, более точные исследования биологических структур позволят нам в будущем определить фундаментальные границы миниатюризации, лежащие в основе природных процессов.



**Рис. 4.7.** Сочетание двух японских иероглифов (гэнси, то есть «атом»), построенное на кристаллической поверхности манипуляцией отдельными атомами

Производство наноструктур в пределах технической достижимой миниатюризации невозможно без использования математических моделей и технических приемов типа *сверху – вниз*, так как не существует приборов, которые позволили бы последовательно уменьшать размеры изделий без потери точности. Кроме того, следует помнить, что в сложных устройствах всегда существуют или возникают области, недоступные для инструментальной обработки (как было показано выше для нанотрубок на рис. 2.1). Кстати, именно это обстоятельство может сделать невозможным конструирование и реальное использование знаменитых «молекулярных ассемблеров» Дрекслера (Drexler, 1990), создающих материалы и устройства буквально атом за атомом. Интересно отметить, что в биологии нет примеров таких универсальных ассемблеров.

Математические модели и производства типа *снизу – вверх* могут приводить к самоорганизации отдельных частей и даже целых наноструктур. При самоорганизации в условиях термодинамической неравновесности могут возникать целые биологические единства, однако следует учесть, что для формирования описанных выше фуллеренов и графитоподобных структур требуется огромная тепловая энергия. Образование определенных структур требует обеспечения условий сложнейших каталитических процессов, что на современном уровне науки представляется невозможным. Вероятность организации таких процессов технически равна нулю и не позволяет даже мечтать о массовом производстве. С другой стороны, приведенные примеры показывают, что законы природы как-то допускают существование абсолютно иных закономерностей функционирования наноструктур, так что проблема сводится лишь к нашей неспособности реализовать определенные возможности из-за технических сложностей их изготовления и использования.

**Выводы:** Новые функциональные возможности могут быть созданы целенаправленным отбором структурной связи элементов и их размеров. Наноматериалы по структуре можно упрощенно подразделить на аморфные и кристаллические, но во всех случаях мы сталкиваемся с переходными формами, свойства которых очень трудно связать с используемыми при производстве технологиями. Особую роль в новых материалах получают наноструктурные поверхности, обладающие повышенной чувствительностью элементов по отношению к воздействиям окружающей среды, что создает много новых возможностей для функционального и чисто техни-

ческого применения. Пока мы недостаточно понимаем смысл существующих в природе границ миниатюризации, но должны, по-видимому, исходить из принципов построения структур *снизу – вверх*, поскольку современная наука вообще не разработала производств и математических моделей, позволяющих осуществлять процессы производства *трехмерных* наноструктур по типу *сверху – вниз*.

## 5. Нанобиотехнология

Во многих отношениях организм человека демонстрирует эффективность действия наноструктур и связанных с ними технических решений, созданных самой природой. Использование уже существующих в природе биологических стратегий для решения технических проблем называют бионикой или биомеханикой (Nachtigall и Bluchel, 2002), а по отношению к НТ это означает биотехнологический подход, позволяющий создавать, например, молекулярные механизмы, подобные тем, которые успешно работают в биологических клетках. Фундаментальная стратегия в этой области состоит не только в стремлении создавать нужные материалы и нанокomпоненты, но и изучать принципы их действия и самоорганизации, а также использования биологических или биохимических компонентов в конкретных технических системах.

Отношение НТ к биологии нельзя рассматривать однозначно и просто, так как оно не сводится к техническому использованию биологических методов или систем. Проблема применения наносистем с биологическими принципами действия представляет огромный технический интерес, что очень ярко проявляется в разработке новейших препаратов, протезов, органов чувств и т. п. Нанобиотехнология разнообразными связями объединяет в себе многие направления (нанотехнологию вообще, уже привычную биотехнологию, биологию и смежные науки) с медициной и фармацевтикой. Кроме того, нанобиотехнологические разработки могут уже в ближайшее время найти практические применения и стать основой промышленных производств. С другой стороны, именно в этой области можно ожидать открытий, которые в будущем приведут к резкой смене научных и технических парадигм, что и привлекает к ней особое внимание исследователей, технологов и финансистов.

### 5.1. Проблемы определения используемых понятий

Необходимо сразу оговорить, что в литературе нет единого и четкого определения термина «нанобиотехнология» (НБТ), так что он отчасти лишен строгого смысла. В любом случае, НБТ определяют не как раздел самой нанотехнологии, а скорее (как уже отмечалось во введении) как некую промежуточную область



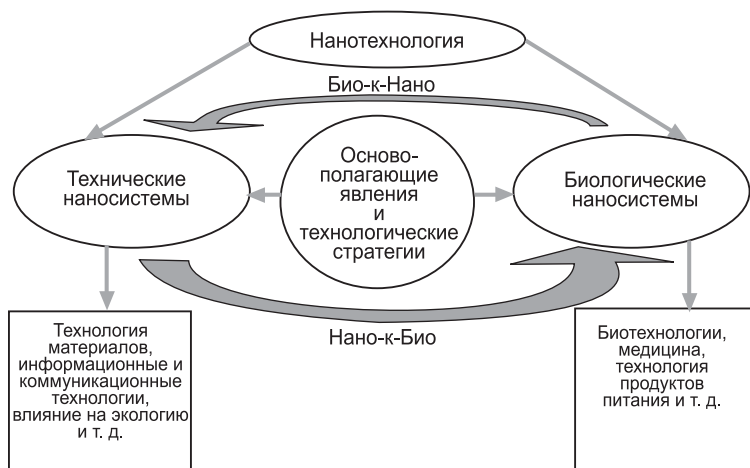
между биотехнологией, медициной, чистой биологией и фармацевтикой. С нанотехнологиями (в строгом смысле этого термина) НБТ объединяют следующие основополагающие принципы:

- методы создания структур и природные принципы синергизма;
- применение биологических элементов и материалов;
- создание комбинаций, поддерживающих или создающих биотехнологические процессы;
- реализация биосовместимых и биофункциональных материалов и процессов;
- синтез биологических элементов путем молекулярного структурирования.

Предметом изучения и исследования в НБТ выступают, с одной стороны, технические наносистемы, а с другой — биологические системы с функциональными компонентами нанометровых масштабов (Hartmann, 2003). Технические или изготавливаемые человеком системы имеют большое значение в разных промышленных сферах (материаловедение, энергетика, автоматика, охрана окружающей среды и т. п.), а биотехнологические системы связаны с биологией, медициной, производством продуктов питания, агротехникой и т. п. Создание, изучение или использование биологических, и технических наносистем требует понимания фундаментальных основ физико-химических явлений и выработки соответствующих технологических стратегий. Для общего обозначения применений биологических компонентов в наносистемах используют выражение «*от био к нано*», в то время как применение технических наносистем в сочетании с биологией естественных систем называют подходом «*от нано к био*» (VDI-TZ, 2004). Соотношения между этими подходами носят, естественно, достаточно сложный характер, что и отражено на рис. 5.1.

Принцип функционирования *от био к нано* можно объяснить на примере производства жидких кристаллов (используемых в дисплеях и т. п.), синтез которых осуществляется на основе белков, обладающих заданными макроскопическими свойствами (например, оптической анизотропией). Эти свойства, естественно, как-то связаны со структурой и строением исходных белков и образуемых ими глобул. Как показано на рис. 5.2, исходные белки требуемого вида вполне могут быть получены известными биотехнологическими методами, а для дальнейшего



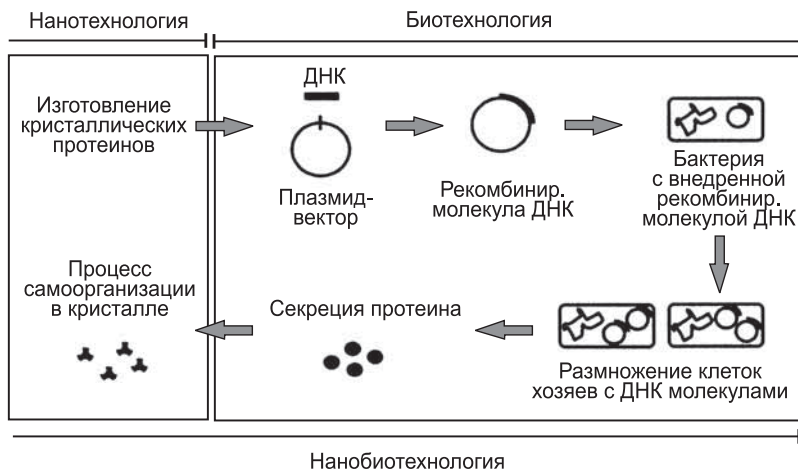


**Рис. 5.1.** Общая структура нанобиотехнологии в соответствии со сферами применения. Использование биологических стратегий, методик или компонентов в технических наносистемах называют направлением «от био к нано», а применение технических методов или компонентов для оптимизации биологических наносистем – направлением «от нано к био»

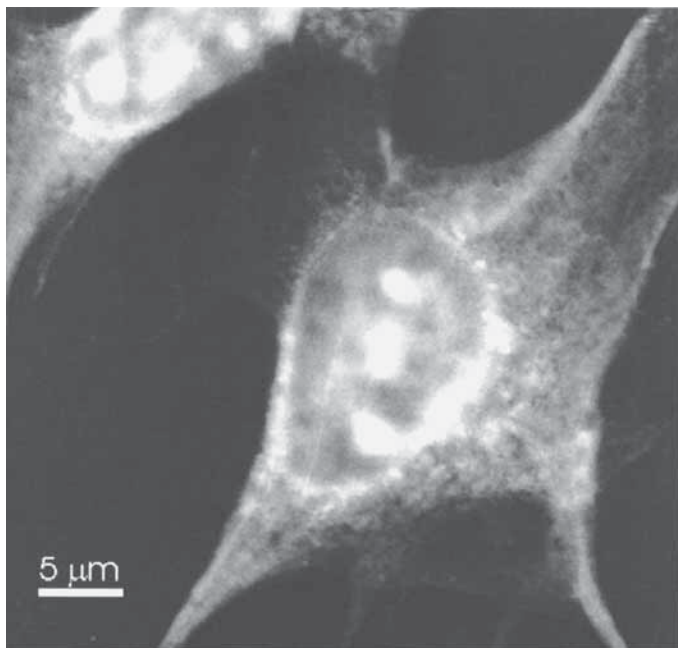
производства жидких кристаллов можно воспользоваться молекулярной самоорганизацией. Такое сочетание разных подходов (нанотехнологическая задача, биотехнологическая методика и использование молекулярной самоорганизации) является типичным для НТ, основанной на переходе от *от био к нано*, что обсуждалось выше.

Обратный подход (то, что выше было обозначено *от нано к био*) можно проиллюстрировать на следующем примере. Предположим, что мы ставим перед собой проблему дифференциации, то есть различения биологических клеток (например, столь популярных сейчас стволовых) по их реакции с биологическим окружением, но без контакта с другими клетками (Alberts и др., 2004). Процесс дифференциации клеток во внеклеточном окружении может стимулироваться с помощью некоторых сигнальных факторов, имеющих особое строение и заданную концентрацию, поэтому стволовые клетки в пробирке действительно могут быть отделены с использованием методик, отличных от естественного окружения, причем результат такого разделения может абсолютно совпадать с естественным биологи-

ческим процессом дифференциации. Понятно, что это позволяет в принципе вырастить клетки заданного вида из выделенных таким образом стволовых клеток, но находящихся не в своем естественном биологическом окружении, а в некоторой технически смоделированной, наноструктурной системе. Такая система может, например, быть создана на обработанной физико-химическими методами поверхности, которая стимулирует процесс дифференциации, вызывая соответствующие сигнальные факторы. Нужный тип клеток может быть выделен и модифицирован на основе взаимодействия между клеткой и поверхностью, если созданная функциональная поверхность может как-то симулировать воздействие биологического окружения (см. рис. 5.3). В этом случае техническая наносистема, то есть физически и химически функционирующая поверхность, выступает средой, организующей или даже оптимизирующей требуемые биотехнологические процессы.



**Рис. 5.2.** Пример нанобиотехнологического процесса с использованием обширного цикла преобразований. Процесс начинается с синтеза жидких кристаллов на основе белков, имеющих определенные характеристики. Так как речь идет о дальнейшей работе с использованием технических систем, следует говорить о математическом моделировании и общем подходе типа *от био к нано*. В данном случае нанотехнология позволяет получать белки заданного типа с использованием известных методов биотехнологии, а в результате биологической самоорганизации затем образуются белки, функционирующие в качестве наноконструктивных элементов технической системы



**Рис. 5.3.** Клетка фибробласта на поверхности стекла. Взаимодействие между клеткой и поверхностью удерживает клетку на поверхности, но позволяет ей, тем не менее, смещаться в боковых направлениях

**Выводы:** Предметом НБТ является использование технических наносистем для воздействия на биологические системы или их применение (например, за счет использования биологических процессов или компонентов для оптимизации действия технических наносистем). Направленность применяемых методик позволяет различать методы или подходы, обозначаемые для удобства терминами *от нано к био* и *от био к нано*.

## 5.2. Технологии типа *от нано к био*

Использование технических наноконпонентов или систем для оптимизации биологических и биотехнологических процессов связано, в основном, со следующими областями практического применения:

- медицина и фармацевтика,
- агротехника и производство продуктов питания,

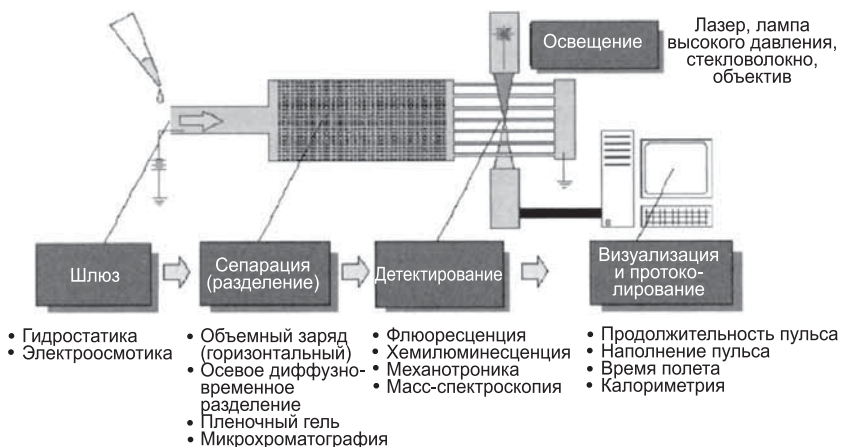
- экология и технологии, связанные с охраной окружающей среды,
- военные технологии.

Хотя во всех названных сферах уже получены весьма впечатляющие результаты исследования наноструктур, их будущая экономическая значимость может видаться по-разному. Наиболее важными и даже глобальными на ближайшее и близкое будущее представляются перспективы развития в сфере медицины и фармакологии. Очень большим и важным потенциалом применения обладают сейчас биоактивные материалы и поверхности. Так называемые биофильные материалы и поверхности способствуют росту клеток, что может, безусловно, использоваться в области биологических имплантантов, например для замены биологических тканей на внутреннем покрытии протезов кровеносных сосудов и т. п. С другой стороны, так называемые биоцидные поверхности могут стать основой для абсолютно нового подхода в области гигиены. Во всех случаях речь идет о том, что в нанобиотехнологических процессах могут использоваться не только химические свойства поверхности, а скорее, целый химико-физико-биохимический комплекс или ландшафт характеристик в нанометровом масштабе, создающий определенные функциональные свойства. Более того, следует подчеркнуть, что эти свойства и возможности никак не могут быть достигнуты только на основе привычных методов физической, химической или биохимической обработки поверхности, используемых раздельно.

Сложные наночастицы из органических и неорганических компонентов (или их разных комбинаций) могут иметь массу интересных применений в диагностике и лечении болезней. Например, некоторые частицы, биохимически активизированные на определенных поверхностях, могут выступать в качестве высокоспецифических контрастных веществ, причем использование таких частиц позволяет иногда даже преодолевать биологические барьеры организма, непроницаемые при обычных способах воздействия. Эта возможность уже используется в ряде новых терапевтических приложений, когда определенные лечебные препараты (химически связанные с поверхностью частиц или даже их внутренней структурой) транспортируются через биологические барьеры и локализуются в тех тканях и органах, куда их невозможно доставить без несущей частицы. Этот метод, именуемый направленной доставкой препаратов в организме, становится все более популярным в медицине. Применение нано-

частиц все чаще позволяет реализовать новые возможности влияния на организм, например создавать локальные изменения температуры (гипертермия), осуществлять высвобождение связанных лекарственных препаратов внешним воздействием и т. п.

Другое широкое поле применения нанобиотехнологий при подходе *от нано к био* заключается в изготовлении и применении биочипов. Уже возникла общая тенденция к проведению все более сложных аналитических исследований в автоматическом режиме с использованием достаточно сложных биочипов (в некоторых случаях, даже с применением микроструйных устройств и т. п.). Схематичное изображение так называемой «лаборатории на чипе» представлено на рис. 5.4. Такой микро-чип способен осуществлять целый ряд сложных подготовительных операций (транспортировка исследуемого материала, его сепарация, смешивание, обработка, а также итоговый комплексный анализ), то есть фактически выполнять работу целой лаборатории. Наличие таких чипов позволяет очень быстро и эффективно осуществлять множество процедур анализа индивидуальных организмов, что очень важно для разных практических мероприятий и задач (эта методика уже получила такое широкое распространение, что во многих работах вводят дополнительные определения, различая ДНК-чипы, белковые и клеточные чипы и т. п.). Вклад нанотехнологии в развитие биочипов



**Рис. 5.4.** Пример устройства лаборатории на чипе. Все схематично представленные компоненты в идеальном случае интегрированы в виде единого биочипа

заключается, прежде всего, в использовании наноструктурных материалов и поверхностей, а потенциал развития НБТ в этой области представляется исключительно высоким в самом близком будущем.

Еще одной областью, где подход *от нано к био* является весьма перспективным и многообещающим, является разработка очень сложных протезов для восстановления поврежденных органов чувств человека, прежде всего в *сетчатке* глаза и в так называемой микроскопической *улитке* (структуре во внутреннем ухе человека). Создание таких имплантантов всегда представляло собой очень трудную задачу, поэтому дальнейшая миниатюризация в этой области представляется медикам исключительно важной и открывает перед ними совершенно неожиданные перспективы. С другой стороны, в изготовлении активных имплантантов все более существенную роль начинают играть новые, так называемые биофункциональные материалы, позволяющие создавать совершенно неожиданные варианты интерфейсов (переходных или связывающих устройств) между биологическими системами и окружающей средой.

Как уже упоминалось во введении, программирование клеток посредством технических систем имеет огромные перспективы. В будущем мы можем представить себе даже сложные биологические реакторы в форме биочипов, которые сделают возможным целенаправленное программирование стволовых клеток. Основой таких чипов будет наноструктурная высокофункциональная поверхность, которая за счет взаимодействий с клеткой будет осуществлять желаемую дифференциацию стволовой клетки.

Большое значение также имеет вовлечение НТ для реализации абсолютно новых аналитических методов, особенно тех, которые обеспечивают конкретное исследование отдельных нанобиологических объектов. В этой связи стоит отметить растрово-зондовую методику (см. разд. 6.1). В области биодетекторов очень перспективными оказались микроструктурные биофункциональные элементы на основе кремния, которые могут захватываться функциональными молекулярными поверхностями так называемых кантилеверов (кронштейнами атомных размеров, типа используемых в атомно-силовых микроскопах). Присоединение чипа (с анализируемым соединением) к такому кронштейну изменяет частоту колебаний последнего, что позволяет сделать вывод о наличии соответствующих веществ. Используя массивы из множества таких микроструктур-

турных кантилеверов параллельно, можно проанализировать исследуемые образцы на содержание огромного числа разнообразных веществ и получить очень полный перечень всех содержащихся в среде, организме или системе веществ.

В агрохимии и биотехнологии подходы типа *от нано к био* сводятся к разработке новых методов использования пестицидов и удобрений, а также к программированию клеток и выработке методов биологической борьбы с вредными веществами. В сфере технологии продуктов питания особый интерес представляет разработка совместимых методов очистки, методов оценки и оптимизации в производстве различных веществ. Инновационные экологические технологии включают в себя уничтожение, переработку или нейтрализацию вредных веществ, а также организацию экологически безопасных методов переработки отходов.

Об использовании подходов типа *от нано к био* в военных технологиях известно, конечно, не очень много, однако представляется очевидным, что по всему миру (и особенно в США) в такие разработки вкладываются значительные средства и уже достигнуты некоторые результаты, позволяющие говорить о возможности практического применения.

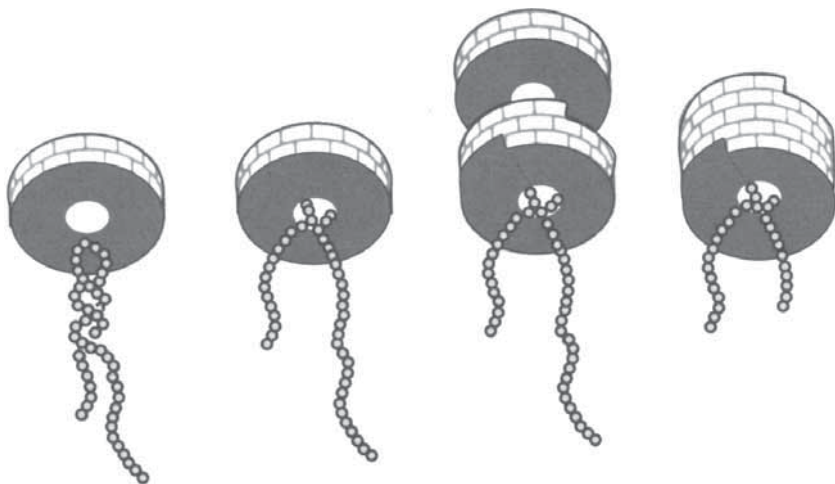
**Выводы:** На основе подхода *от нано к био* уже сегодня можно создавать новые технологии, имеющие важное экономическое значение. В первую очередь, следует упомянуть применение биофункциональных материалов и поверхностей для медицинских и биотехнологических целей, а также использование наночастиц в новейших фармацевтических методиках, основанных на биочипах и активных имплантатах. Кроме того, приобретают все большую значимость идеи и конкретные разработки новых аналитических методик, основанных на использовании нанотехнологических структур.

### 5.3. Технологии типа *от био к нано*

Самой фундаментальной, честолубивой и долгосрочной целью в этом направлении остается использование биологических принципов и стратегий для производства технических наносистем. Биологические объекты в процессе эволюции добились замечательной эффективности и оптимальности функций, использование которых могло бы стать основой новой научной революции в технике. В качестве примера можно привести схематически пред-



ставленный на рис. 5.5 процесс самосборки (самоорганизации) известного вируса табачной мозаики. В этом конкретном случае речь идет о биологическом синтезе наночастиц в форме сложного завитка (с характерными размерами 300 нм на 18 нм), составленных из 2130 одинаковых белковых элементов, каждый из которых содержит 158 аминокислотных остатков, а нить РНК состоит из 6400 нуклеотидов. Вирус возникает в сложном биохимическом окружении и в очень неравновесных термодинамических условиях, однако частота ошибок синтеза при этом очень мала, возможно, и по той причине, что процесс порождения включает в себя некоторые механизмы корректировки и «самолечения» структур. Затраты вещества в таком процессе оптимизировано малы, а процесс производства в целом максимально эффективен. Вообще говоря, процесс сборки основан на использовании иерархически дифференцированных и высокоспецифических межмолекулярных взаимодействий. Представляется очевидным, что аналогичный технологический процесс изготовления каких-то функциональных компонентов или целых наносистем на действующих по этому принципу «молекулярных фабриках» мог бы стать абсолютно новым, универсальным и исключительно важным принципом производства. Проблема заключается именно в том, что мы очень



**Рис. 5.5.** Процесс возникновения (самоорганизации) вируса табачной мозаики, состоящего из 2130 идентичных протеиновых единиц, содержащих по 158 аминокислотных остатков, нить РНК состоит из 6400 нуклеотидов. Общие размеры структуры — примерно 300 нм на 18 нм

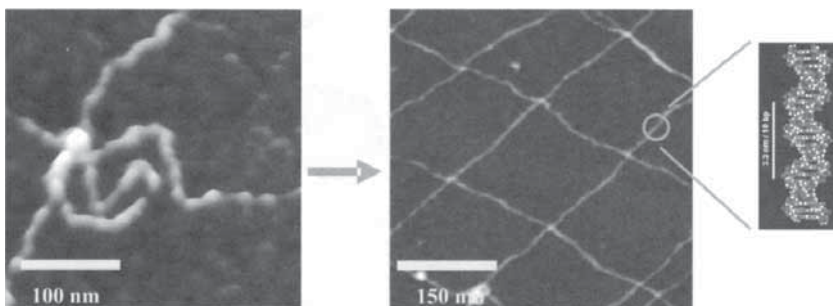


плохо представляем себе принципы действия описываемых фундаментальных процессов, то есть еще невероятно далеки от возможности использования процессов самоорганизации для изготовления наноструктур, сравнимых по своей сложности с самым простым вирусом.

Еще одним важным направлением в подходе *от био к нано* является использование биологических компонентов для оптимизации технических процессов и систем. Такие компоненты реально существуют, например, в функциональных молекулах типа белков, или даже в более крупных элементах, называемых биологическими моторами (Hartmann, 2003). Проблема заключается в том, что любое применение таких биокomпонентов предполагает их выделение из естественной биологической среды и перевод в техническую систему. На рис. 5.6 показаны молекулы ДНК на поверхности твердого тела в хаотическом, неупорядоченном состоянии (слева) и при высокой степени упорядоченности (справа). Легко заметить, что структурированное состояние предоставляет множество возможностей для решения технических задач (например, для создания электрических цепей и т. п.), особенно с учетом того, что молекулы обладают очень интересными геометрическими и физико-химическими особенностями. Они достаточно химически инертны, могут сохранять информацию в невероятно плотной форме и имеют целый ряд других важных характеристик и свойств (Ну и др., 2002).

Биологические компоненты могут с успехом использоваться не только в технологиях, но и при производстве совершенно новых по составу материалов. Например, комбинации биополимеров с органическими или неорганическими наночастицами позволяют производить композиционные материалы нового типа, как показано на рис. 5.7. Многие биологические молекулы или функциональные соединения могут найти и другие потенциальные применения в разных наносистемах (Nimeyer и Mirkin, 2004; Goodsell, 2004; Kumar, 2005). В целом, подход или стратегия *от био к нано* имеет высокую ценность в следующих направлениях:

- информационные и коммуникационные технологии;
- изучение и использование микротекучества;
- производство энергии;
- наноматериаловедение;
- общая теория нанобиологических методов.



**Рис. 5.6.** Микрофотографии нитей ДНК в их естественной форме (слева) на поверхности слюды, полученные на электронном сканирующем микроскопе, и нитей ДНК, упорядоченных в процессе так называемого «молекулярного причёсывания» (справа). Из работы (Ни и др., 2002)

В сфере будущих информационных и коммуникационных технологий вполне мыслимо создание и использование архитектуры систем на принципах самоорганизации биологических молекул. Фотоэлектрические комплексы вполне могут быть включены в системы молекулярной электроники, а сохранение информации (на основе ДНК или бактериородопсина) представляется вполне разумным и возможным. С другой стороны, математическое моделирование поведения ДНК позволяет говорить и о других применениях. Например, представляется возможным использование биологических систем для создания новых методов обеспечения безопасности, методик кодирования и защиты информации и т. п., а исследование нейронных сетей и их моделирование уже стало важной областью развития теории информационных и коммуникационных процессов.

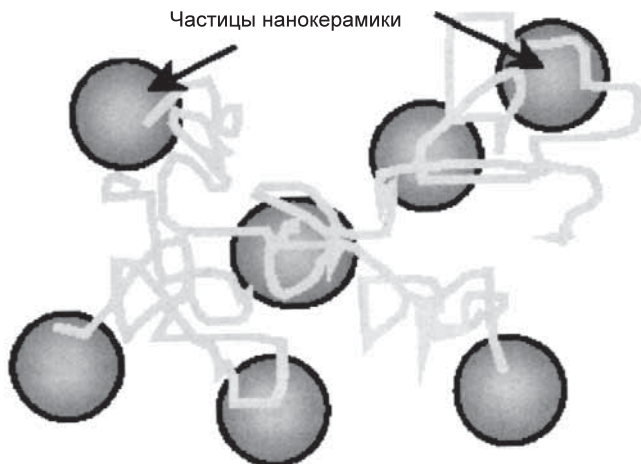
Исследователи заняты сейчас разработкой микроскопических линейных и роторных двигателей, приводов и переключателей, работающих на биологических принципах. Такие устройства очень важны для возможных массовых производств описанных выше биочипов, в которых важную роль играет текучесть жидких сред на микроскопическом уровне (ее называют микротекучестью или микрофлюидикой). Регулирование микроскопических потоков жидких материалов имеет особое значение для следующих целей практического применения:

- направленный транспорт гормонов;
- создание наноразмерных насосов и клапанов;

- сортировка и распределение микропотоков;
- контроль за протекающими в микросистемах реакциями;
- идентификация и учет веществ;
- сенсорные устройства (микродатчики).

Для энергетики (в особенности, при создании систем децентрализованного производства энергии) могли бы представлять интерес молекулы в виде «собирающих свет антенн» для фотохимических процессов в микрокапсулах, а также молекулярные структуры на основе известного fotocувствительного соединения АТФ (аденозин-5-трифосфат). Очень перспективным направлением является и создание различных биомиметических устройств для фотоэлектроники и преобразования света, например, создание так называемых ячеек Гретцеля, уже нашедших конкретные области применения.

В материаловедении особый интерес представляют функциональные гибридные структуры, биологические мембраны (в качестве молекулярных фильтров) и многие другие структуры. Бионаноматериалы разного типа уже сейчас начинают производиться текстильной промышленностью, например, для медицинских (биосовместимые изделия) или экологических целей (новейшие методики очистки) и т. п. Очень важную роль биоло-



**Рис. 5.7.** Биокompозиты (например, из керамических наночастиц, соединенных биополимерной сетью) могут стать основой новых функциональных устройств

гические материалы играют в развитии и широком внедрении новых типов биодатчиков для медицинской диагностики. Ведутся интенсивные исследования новых биомиметических материалов, например, на основе разнообразных блок-сополимеров.

Для общей стратегии развития в этой области представляет большой интерес тщательное изучение биологических принципов, систем и механизмов развития, особенно самоорганизации, саморепликации и «саморемонта» развивающихся структур. Потенциально очень важными являются распространенные в природе процессы биоминерализации, которые до сих пор изучены очень слабо.

**Выводы:** Общий подход (обозначенный выше термином *от био к нано*) охватывает целый ряд биологических методов и стратегий, которые потенциально представляют огромный интерес для производства технических наносистем. В будущем многочисленные и разнообразные биологические молекулы или компоненты смогут найти прямое применение в технических системах.

## 6. Стандартные методы НТ

Любое производство материалов или их компонентов предполагает предварительную разработку соответствующих подготовительных и аналитических методов (последние нужны для оценки намечаемых и получаемых характеристик и их сравнения с заданными величинами). Разумеется, при массовом производстве подготовительные и аналитические методы должны, конечно, отвечать особым условиям, которые вовсе не требуются при изготовлении изделий в штучном или специальном производстве. Аналитические методы имеют особое значение для обеспечения эффективности производства и гарантии качества изделий.

В главе 4 уже упоминалось, что некоторые вспомогательные методы производства наноструктурных материалов и наночастиц уже позволяют, хотя бы частично, организовать и промышленное производство. Для более сложных структур и компонентов мы чаще всего имеем дело лишь с результатами, полученными только в лабораторных масштабах, а в отношении биологических структур стратегии развития пока базируются, главным образом, на поиске подходящих нанообъектов с целью анализа их принципов функционирования и возможностей применения.

Главная роль в исследованиях такого типа отводится аналитическим методам, которые необходимы для обнаружения и описания создаваемых или массово производимых наноструктур (прежде всего, нас должны интересовать принципы, по которым действуют биологические системы, контролирующие синтез и протекание множества вспомогательных операций). В техническом производстве при этом могут потребоваться измерения и контроль дополнительных свойств (например, измерения неоднородности поверхности с нанометровой точностью и т. п.). Проблема является достаточно сложной, так как целенаправленная разработка вспомогательных методов НТ может быть основана только на точно заданных аналитических методиках контроля. Деление методов на аналитические и подготовительные имеет очень условный смысл, поскольку они тесно переплетены друг с другом, поэтому, даже если считать, что мы в принципе не можем создать стандартные стратегии производства (наноматериалов, наночастиц или других нанообъектов), нам необходимо определиться с выработкой методов контроля.

Не стоит обсуждать процессы лабораторного или индивидуального производства, которые практически всегда осуществляются в условиях, весьма далеких от требуемых для промышленных технологий.

## 6.1. Аналитические методы

Строго говоря, комплексное измерение параметров структуры любого объекта состоит, прежде всего, в точном количественном описании его трехмерной геометрии с достаточной точностью, а следующий этап аналитического изучения сводится к определению требуемых функциональных свойств данной структуры (например, ее химического состава, электропроводности, механических и оптических свойств и т. п.). Описание геометрических или функциональных свойств исследуемой структуры осуществляется, формально говоря, соответствующими приборами или зондами. Как показано на рис. 6.1, общий процесс исследований и анализа заключается в том, чтобы вызвать «реакцию» образца на «спровоцированные» зондом воздействия, что позволяет получить информацию относительно его физико-химических свойств. В оптическом микроскопе «реакция» образца определяется с помощью комбинаций падающего на него или проходящего видимого света, то есть регистрируется в форме интенсивности распределения отраженного света (с помощью глаза или камеры). Оптические измерения дают возможность не только получать информацию о геометрических размерах достаточно крупных объектов, но и позволяют, кроме того, оценить некоторые другие характеристики, связанные, например, с цветом объекта или его способностью к флуоресценции.

На рис. 6.1 схематически представлено разнообразие методик исследования образцов при помощи современной аппаратуры. Физическими реакциями или ответами анализируемого образца выступают поля или волны, а получаемые в результате измерений сигналы позволяют оценивать разнообразные функциональные свойства вещества. При этом, однако, следует принимать во внимание, что воздействие на образец прибора или зонда означает, в принципе, некоторое изменение его свойств, так как реакция в этом случае определяется не только собственными свойствами объекта исследования, но и физическим взаимодействием исследуемого образца с прибором. В предельных случаях это взаимодействие может иметь даже разрушительный

характер, например, при анализе биологического объекта не с помощью низкоэнергетических фотонов видимого света, а высокоэнергетических фотонов жесткого рентгеновского излучения, уничтожающих любые биологические структуры.

Наряду с выбором подходящей комбинации зондов или детекторов свойств, принципиальное значение для исследования любых локальных структур или индивидуальных объектов имеет разница между информацией о строении на локальном и глобальном (макроскопическом) уровне. Макроскопические данные относятся к гометрическим областям, структурный размер которых намного превышает размеры, доступные только микроскопическим методам исследования данного вещества. Локальным уровнем будем называть сведения, полученные при анализе структур, которые порождают пространственное рассеяние, достаточное для описания исследуемой индивидуальной структуры. Современная высокоразрешающая техника (в первую очередь, рентгеноскопия разных типов) предоставляет информацию не только о сверхмалых



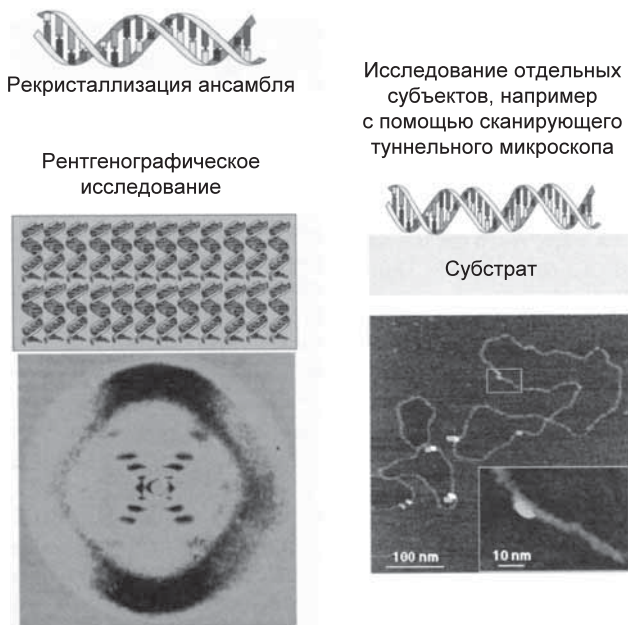
**Рис. 6.1.** Основа любого анализа — реакция образца на внешние воздействия в виде освещения, магнитных полей, механических нагрузок и т. п. Реакция выражается в изменении свойств, излучении фотонов (электромагнитных волн), изменении температуры и т. п. Выбранная комбинация регистрируемых реакций образца на внешние воздействия определяет выбор соответствующего аналитического метода



геометрических структурах, но и относительно их физико-химических характеристик, что и показано на рис. 6.1.

В начале 50-х годов прошлого века американский биолог Джеймс Уотсон занимался объяснением структуры ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота). К этому времени уже было известно, что в ее строении важную роль играет так называемая  $\alpha$ -спираль, открытая знаменитым Лайнусом Полингом методами рентгеноструктурного анализа. Уотсон работал в Кембридже вместе с английским физиком Фрэнсисом Криком у лауреата Нобелевской премии Лоренса Брэгга (создателя метода рентгеновского анализа структуры вещества вообще). Кроме этого изучением структуры ДНК занимались также в Лондоне Морис Вилкинс и Розалина Франклин. В 1953 году Уотсон и Крик определили структуру двойной спирали ДНК, которую они вывели путем сравнения данных рентгеновского анализа с предложенной ими картонной моделью. В 1962 году Уотсону, Крику и Вилкинсу была присуждена Нобелевская премия по медицине за объяснение структуры ДНК.

Методика рентгеновского анализа структурного строения ДНК схематично показана на рис. 6.2. Анализируя кристаллы из нитей ДНК, удается обнаружить упорядоченные ансамбли, на которых рассеивается луч рентгеновского излучения с диаметром, значительно превышающим ширину спирали (~ 2 нанометра), а изменения в интенсивности получаемой рентгенограммы позволяют воссоздать атомно-молекулярную структуру образца (нижняя часть рисунка слева). Это знаменитое научное достижение было достигнуто, по существу, за счет того, что исследователям удалось создать кристаллы из ДНК и интерпретировать полученную картину в форме двойной спиральной структуры. Фактически исследования ДНК были реализованы без использования техники высокого разрешения, так как аналогичная методика уже давно успешно применялась для получения структуры кристаллов и определения параметров атомных решеток, многие из которых имели гораздо меньшие размеры (от одной десятой до нескольких десятых нанометра). На том же рис. 6.2 представлен снимок ДНК (полученный сканирующим туннельным микроскопом), где можно четко различить элементы с размерами чуть больше одного нанометра. Такие микроскопы (о них будет подробнее рассказано ниже) имеют очень высокое разрешение, и молекула ДНК может быть отображена непосредственно, в то время как при применении рентгеновского метода структура должна



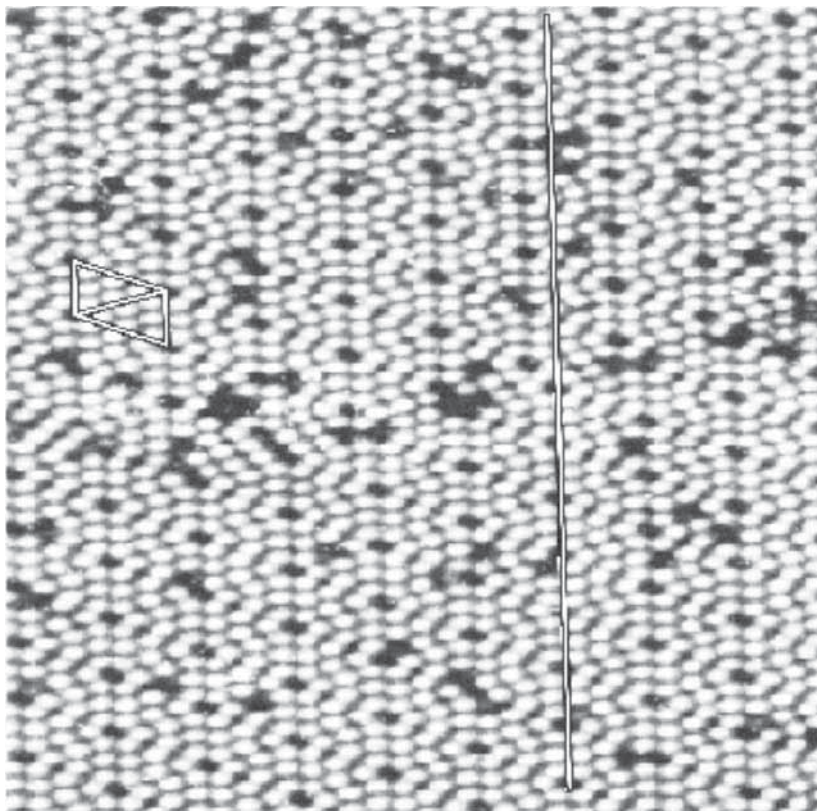
**Рис. 6.2.** Изображения молекулы ДНК, полученные с использованием рентгеновского рассеяния (слева) и мощного сканирующего туннельного микроскопа (справа). Для сравнительной оценки возможностей разных методик очень важно учитывать, что разрешающая способность микроскопа не является единственным и главным достоинством. Например, для рентгеноструктурного анализа необходимо кристаллизовать достаточно большой образец из большого числа идентичных молекул ДНК, чтобы получаемая рентгенограмма содержала характерные отражения, позволяющие судить о тонких особенностях строения (в данном случае речь идет о специфическом спиральном строении). С другой стороны, снимок локального участка ДНК на более мощном микроскопе позволяет увидеть очень мелкие элементы структуры, но не содержит данных, позволяющих предположить или угадать спиральный характер структуры в целом

быть построена на основе распределения интенсивности. С другой стороны, стоит учесть, что разрешение является недостаточным для выявления спиральной структуры, хотя эту особенность можно угадать на снимках, сделанных с помощью более мощных микроскопов (типа сканирующего туннельного или атомно-силового).

Рентгеноструктурный анализ является одним из важнейших методов получения информации о строении вещества на атомарном, то есть нанометровом уровне. Метод является незаменимым при точном определении характерных размеров важнейших упорядоченных структур (он позволяет измерять, например, расстояния между атомами в кристаллах, длины соединительных мостиков в белках и т. д.), однако является бесполезным при решении многих практических проблем, связанных с НТ (например, рентгеновский анализ не может выявить отсутствие отдельных атомов на поверхности кристалла кремния или определить точное положение дефектов). Более точная информация (на уровне атомарного строения) в необходимых случаях может быть получена с помощью сканирующих микроскопов высокого разрешения, примером чего служит микрофотография на рис. 6.3.

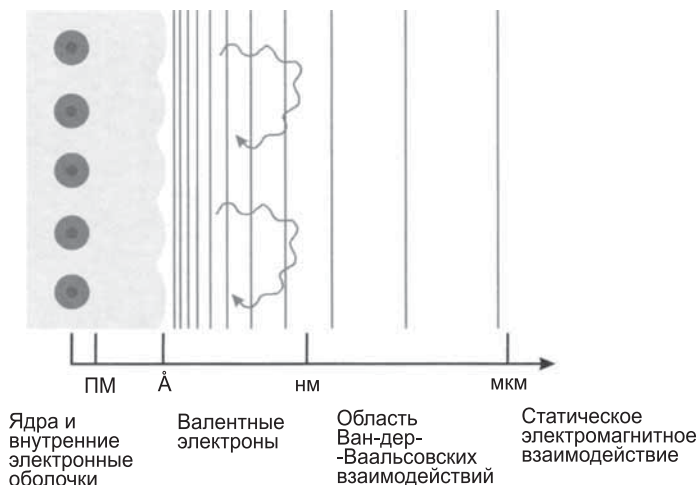
Для измерения и анализа индивидуальных нано- и субнаноструктур необходимо развивать новые микроскопические методики, имеющие достаточно высокое пространственное разрешение и позволяющие исследовать локальные особенности объектов (рис. 6.3), масштаб которых определяется размерами интересующих нас элементов анализируемой структуры. Проблему локализации и точности измерений можно пояснить на примере рис. 6.4, где схематически показан участок поверхности твердого тела, рассматриваемый в гипотетический микроскоп или изучаемый некоторым детектором. Как показано на рисунке, в исследованиях, где необходимо определить положение определенного атома на изучаемой поверхности, воспринимающая часть детектора должна быть введена в область валентных электронов на поверхности кристалла, поскольку на более дальних расстояниях просто нельзя получить и измерить сигналы, идентифицируемые с отдельными атомами. Естественно, что и габариты самого детектора в этой ситуации не должны превышать диаметр атома. Аналогично, при анализе изменений магнитного или электрического поля рассеивания на поверхности (диапазон длин около 100 нанометров) детектор должен иметь соответствующие размеры и вводиться на требуемое расстояние от поверхности образца.

Методы резонанса, рассеивания и отражения (а также другие микроскопические методы анализа) за последние десятилетия настолько развились, что сегодня стало возможным анализировать множество физических, химических и биологических свойств, относящихся буквально к отдельным атомам. Стремим



**Рис. 6.3.** Реконструкция строения участка ( $20 \text{ нм} \times 20 \text{ нм}$ ) поверхности кремния (111) ( $7 \times 7$ ) на основе снимка, полученного сканирующим туннельным микроскопом. Отчетливо видно характерное, высокосимметричное упорядочение атомов кремния на поверхности кристалла, а также расположение дефектов структуры, что наглядно подтверждает высокое разрешение прибора, позволяющее регистрировать положение отдельных атомов. В левой части рисунка выделена кристаллическая ячейка, состоящая из 12 адатомов (поверхностных атомов) в виде двух треугольников. Вертикальная линия в правой части рисунка иллюстрирует положение границ доменов. По данным работы (Memmert, 1999)

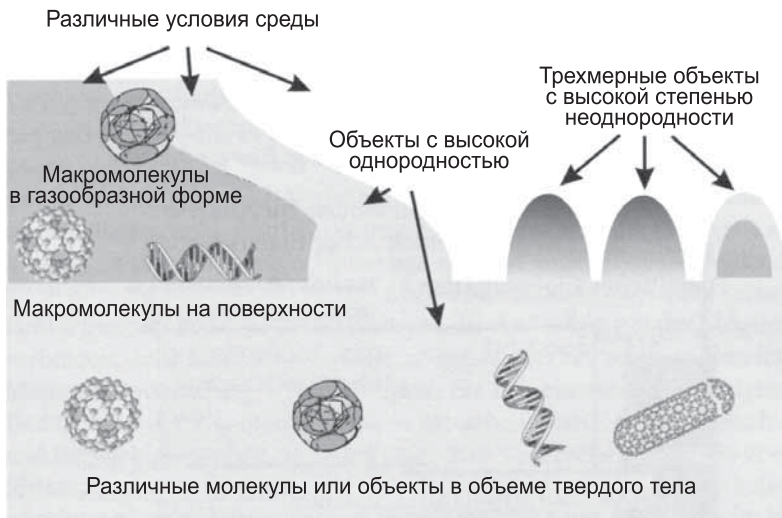
тельное развитие НТ привело к еще более строгим требованиям в отношении методов измерения и анализа наноструктур.



**Рис. 6.4.** Схематичное изображение поверхности твердого тела, иллюстрирующее отсутствие четкого контура изучаемого объекта. Считая исходным уровень положения ядер атомов и их внутренних электронных оболочек (кружки в левой части рисунка), уровень валентных электронов будет соответствовать примерно 1 ангстрему. С другой стороны, радиус действия электромагнитных межатомных взаимодействий (известные силы Ван-дер-Ваальса) обычно составляет несколько нанометров. Радиус действия многих других сил (статических, электрических и магнитных) зависит от размеров источника и может достигать микрометров или даже сантиметров (например, при использовании постоянных магнитов). Во всех этих случаях поверхность теряет «точность» определения и как бы «растягивается» до граничащего с ней вакуума

Развитие НТ настоятельно требует разработки новых видов аппаратуры, позволяющей не только определять геометрические параметры наноструктур, но и как-то оценивать их функциональные свойства. Некоторые проблемы можно прояснить на примере рисунков 6.4 и 6.5, где схематически представлены рамочные условия, специфически связанные с исследованием наноструктур. Анализ связан с отнесением индивидуальных нанообъектов к газообразной, жидкой или твердой фазе, что позволяет характеризовать их внутренние, возможно неоднородные характеристики. Вообще говоря, полное изучение функциональных свойств наноструктуры требует, как правило, проведения разных исследований на различных пространственно-временных «уровнях свойств».

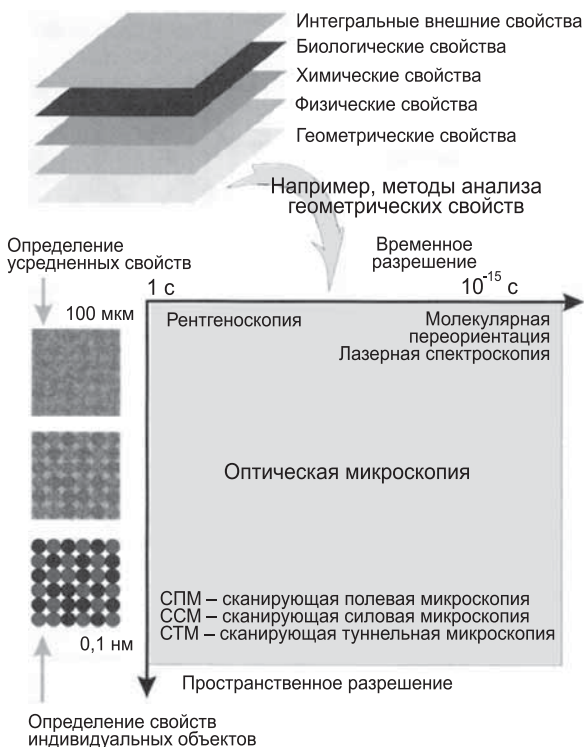
Для объектов, представленных на рис. 6.5, физические, химические и биологические свойства играют не меньшую роль, чем чисто геометрические параметры. Более того, эти свойства локализованы на различных временных и пространственных уровнях или масштабах. Особо следует учитывать, что структуры и процессы, которые представляются в макромире статичными и медленными, могут проявлять высокую динамичность в нанометровом масштабе (например, рост кристаллического зерна металла при напылении происходит со скоростью более 1 нанометра в секунду). Поэтому любой анализ свойств вещества должен осуществляться только во временно-пространственном единстве, с тем, чтобы пространственное и временное разрешение используемых аналитических методик соответствовали исследуемым явлениям. Вспомним, что процесс старения любого материала при определенных обстоятельствах начинается где-то внутри образца и связан с атомарными масштабами, и лишь спустя длительное время (возможно, через несколько лет) приобретает макроскопический характер. Некоторые микроскопические методы исследования с высоким пространственным разрешением



**Рис. 6.5.** В нанонауке и нанотехнологии возникают дополнительные требования к разрешающей способности и чувствительности применяемых методик, особенно в тех случаях, когда необходимо анализировать не только отдельные сложные нанообъекты, но и их внутреннее «устройство»



ем могут оказаться бесполезными, если они не обеспечивают одновременно достаточно высокого временного разрешения. Например, при изучении динамической структуры оболочки гидрата растворенных в воде ионов, следует учитывать, что переориентация молекул  $\text{H}_2\text{O}$  при определенных обстоятельствах может происходить с частотой около  $10^{14}$  раз в секунду. Это обстоятельство диктует и выбор аппаратуры, вследствие чего для характеристики этого динамического процесса используется аналитический метод, который не обеспечивает высокого пространственного разрешения, однако в состоянии зарегистрировать молекулярную переориентацию с временным разрешением в  $10^{-14}$  секунды.



**Рис. 6.6.** Описание и понимание функциональных свойств наноструктуры требует определения параметров системы на нескольких различных пространственно-временных уровнях. Геометрические характеристики могут быть определены методами современной микроскопии с очень высоким разрешением, однако при этом возникают проблемы с определением временных масштабов процессов



Представленные на рис. 6.6 примеры показывают разнообразие современных методов оценки различных функциональных свойств, позволяющих получать, с одной стороны, очень высокое пространственное разрешение, с другой — описывать динамические процессы с временным разрешением порядка фемтосекунд ( $10^{-15}$  с). Кроме этого, существует ряд методов, в которых пространственное и временное разрешение комбинируются с тем, чтобы получить оптимальные условия для исследования отдельных процессов. Из общих физических соображений очевидно, что не существует методов, в которых сверхвысокое оптическое разрешение просто объединялось бы с возможностью регистрации очень быстрых процессов. Область НТ исследований относится к квантовой механике, в которой существуют собственные запреты и ограничения, включая знаменитое соотношение неопределенностей Вернера Гейзенберга, не позволяющее (даже теоретически) разработать микроскопические методы одновременного и точного определения положения и импульса изучаемого микрообъекта.

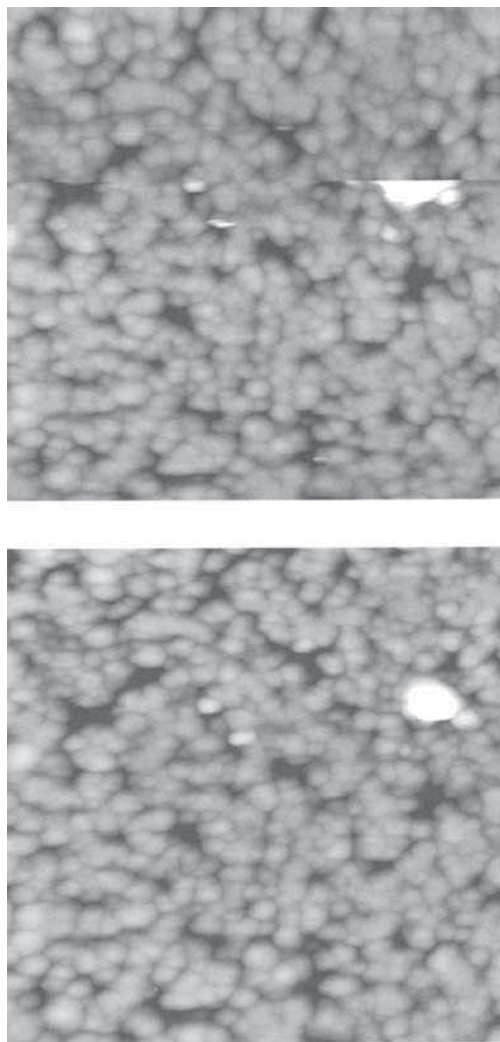
Помимо экспериментов, связанных с измерением параметров и анализом свойств наноструктур в определенных пространственно-временных масштабах, все большее значение приобретает численное моделирование различных нанопроцессов. Мощные современные методы позволяют моделировать очень сложное функциональное поведение разных структур, причем (в отличие от экспериментальных работ) математическому моделированию формально доступна область мельчайших наноструктур и самых быстрых протеканий процессов.

Вообще говоря, речь идет о возможности регистрировать и анализировать физические, химические и биологические свойства нанообъектов с использованием представленных на рис. 6.1 методик, точность которых, в соответствии с определенной для НТ областью, должна составлять не менее 100 нм. При этом оказываются непригодными многие классические методы оптического анализа, поскольку диаметр световых лучей обычно намного превышает это значение. Нанообъекты следует изучать зондами или пробниками размером около 100 нм (см. рис. 6.4), причем с учетом взаимодействия между зондом и образцом в каждой точке сканирования. Интегральное представление об образце возникает лишь в результате обработки данных, получаемых для каждой отдельной точки последовательно или параллельно проводимыми экспериментами. При использовании просвечивающего электронного микроскопа информация относится к образцу в целом, а ее

обработка и интерпретация осуществляется как бы интегрально. С другой стороны, в сканирующей зондовой микроскопии локальный зонд или электрод движется «построчно» вдоль поверхности образца и посредством соответствующего смещения отдельных «строк» создает двухмерное изображение исследуемой области.

Взаимодействие между зондом и исследуемым объектом всегда включает влияние зонда на образец, и это взаимодействие является достаточно сложным, что должно постоянно учитываться при исследованиях. В некоторых вариантах зондовой микроскопии можно надеяться, что взаимодействия между зондом и образцом не являются деструктивными, то есть мы можем получать достаточно близкое к реальности изображение объекта в его исходном состоянии. Во всех манипуляциях с образцом следует различать обратимые и необратимые взаимодействия. Разумеется, в целом изменения образца при микроскопических исследованиях остаются нежелательными, что явно проявляется на снимках рис. 6.7, где, изменяя условия сканирования, исследователям удалось несколько варьировать получаемые изображения, извлекая из них дополнительную информацию относительно изучаемой структуры.

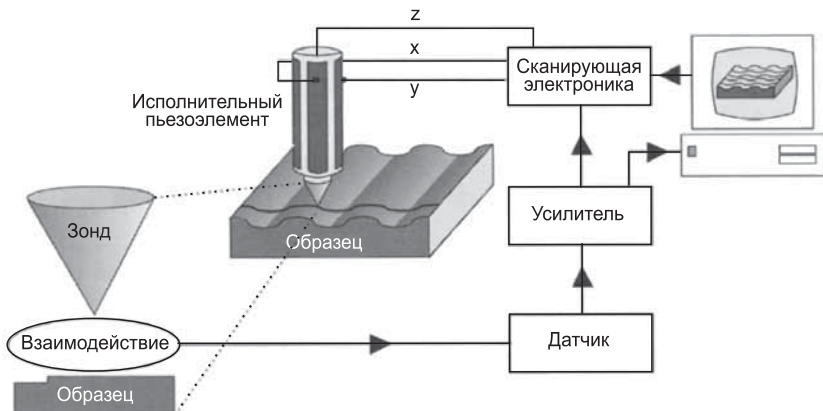
Выше обсуждались лишь общие аспекты микроскопии и аналитических методик в нанометровом диапазоне, однако представляется очевидным, что особое значение в развитии НТ будут иметь методы, позволяющие реально достигать пространственной точности (разрешения) порядка нанометров или даже меньше. Именно такие возможности обеспечивает сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), созданный еще в конце 1981 года сотрудниками исследовательской лаборатории ИВМ в Цюрихе Гердом Биннигом и Гейнрихом Рорером, что стало отправным моментом для целого ряда сканирующих и зондовых методов в микроскопии. Новейшими приборами этого типа являются сканирующие атомно-силовые микроскопы (САСМ) и так называемые оптические сканирующие микроскопы ближнего поля (СМБП). Все эти методы основаны на едином физическом подходе, который заключается в том, что локальный зонд движется «построчно» над поверхностью образца, позволяя получать информацию о структуре с нанометровой точностью. Эксперименты такого рода позволяют не только анализировать состав и строение образца, но даже целенаправленно модифицировать изучаемую поверхность, что стирает разницу между исследованием и обработкой поверхности. Применение разнообразных зондов и изменение окружающих условий



**Рис. 6.7.** Изображение поверхности серебряной пленки, полученное сканирующим туннельным микроскопом. На верхнем снимке выделена небольшая область с повышенным белым контрастом. Повторное сканирование при других параметрах (нижний снимок) демонстрирует, что при первом эксперименте часть вещества (материала) с зонда туннельного микроскопа была перенесена на образец. Кроме этого, можно отметить, что за время между двумя исследованиями произошло некоторое изменение структуры (геометрический дрейф), в результате чего изменилось положение дефектов кристаллической структуры

позволяет в настоящее время проводить чрезвычайно интересные и разносторонние эксперименты в нанометровом диапазоне практически с любыми образцами.

Общая схема строения сканирующего зондового микроскопа приведена на рис. 6.8. Центральной частью устройства является пьезоэлектрический элемент, позволяющий создавать нужное положение зонда относительно поверхности образца. Пьезоэлектрический эффект заключается в том, что электрическое поле в некоторых материалах (так называемых пьезоэлектриках) вызывает изменения кристаллической структуры, означающие ее расширение и сжатие в некоторых направлениях, и этот эффект проявляется в очень разных формах. В зондовом микроскопе используется так называемый поперечный пьезоэффект (при котором приложенное электрическое поле  $E$  направлено вертикально



**Рис. 6.8.** Блок-схема сканирующего зондового микроскопа. Зонд закреплен на пьезоэлектрическом элементе, позволяющем достаточно точно устанавливать зонд в трехмерном пространстве, то есть подавать требуемые электрические сигналы для его позиционирования в направлениях  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Координаты  $x$  и  $y$  используются для построчного сканирования поверхности образца, а координата вдоль оси  $z$  используется для регулирования расстояния между зондом и образцом. Эту величину подбирают так, чтобы взаимодействие между зондом и образцом (непрерывно регистрируемое либо величиной туннельного тока, либо силой межмолекулярного взаимодействия) оставалось постоянным. Зависимость выходного сигнала усилителя, измеряющего положение зонда по оси  $z$ , от координат  $x$ - $y$  позволяет построить (после надлежащей обработки данных) изображение рельефа поверхности исследуемого образца

к оси расширения/сжатия). Схема эксперимента показана на рис. 6.9, а изменение размеров описывается формулой:

$$\Delta L = L \frac{V}{t} d_{31},$$

где через  $d_{31}$  обозначена так называемая вертикальная пьезоэлектрическая константа вещества.

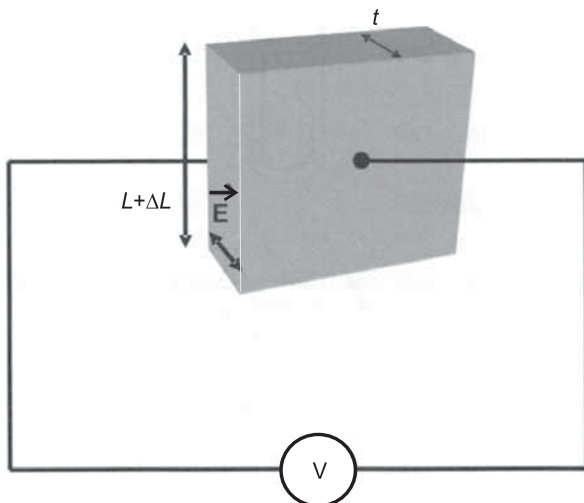
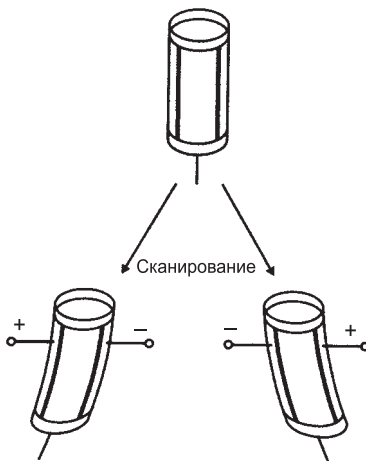


Рис. 6.9. Схема измерений с использованием поперечного пьезоэлектрического эффекта. При наличии разности потенциалов между двумя электродами внутри пьезоэлектрического материала возникает электрическое поле  $E$ , перпендикулярно которому происходит изменение размеров образца, что и используется для прецизионных измерений положения зонда в пространстве

В настоящее время в качестве пьезоэлемента в таких устройствах широкое применение находят пьезотрубки, трехмерное перемещение которых (с помощью перпендикулярно направленных электродов на внешней стороне) может регулироваться довольно сложным образом, что схематически представлено на рис. 6.10. При надлежащей настройке (подборе размеров пьезотрубок, температуры и т. д.) такие устройства позволяют осуществлять точные манипуляции во всех направлениях пространства.

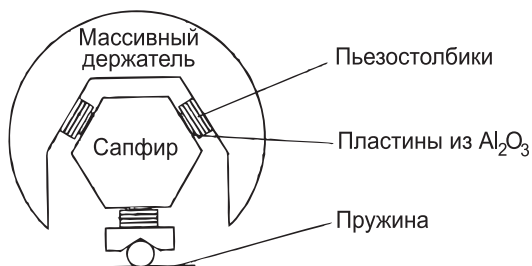
Достаточно сложная техническая проблема при таких измерениях заключается в том, что в исходном состоянии (начало экс-



**Рис. 6.10.** Трубка из пьезоэлектрического материала, используемая в сканирующих зондовых микроскопах в качестве *сканера*. Создавая разность потенциалов между парами электродов на поверхности трубки, можно осуществлять движение в направлениях  $x$  и  $y$ . Подбирая разность потенциалов между четырьмя параллельно включенными внешними электродами и концентрическим внутренним электродом трубки, можно изменять длину трубки вдоль ее оси

перимента) зонд и образец должны быть удалены друг от друга на макроскопическое расстояние (миллиметры), чтобы считывание сигнала с поверхности образца путем сканирования было невозможно. При достаточно малом рабочем расстоянии между зондом и образцом сигнал на выходе детектора отражает свойства исследуемого образца за счет использования пьезотрубки. Продольная область растра составляет при этом обычно от 1 мкм до 100 мкм, а типичное расстояние между зондом и образцом — от долей нанометра до нескольких десятков нм. При достаточно низких температурах (например, при температуре кипения жидкого гелия 4,2 К) неоднородности движения пьезотрубки значительно уменьшаются, поскольку пьезоэлектрическая константа  $d_{31}$  очень сильно зависит от температуры. Для «грубой» установки зонда (в пределах миллиметра с точностью порядка 1 мкм) можно использовать своеобразные «пьезодвигатели», типа представленного на рис. 6.11 (Pan и др., 1999)

Вне области малых сигналов пьезоэлектрический эффект имеет четко выраженные свойства гистерезиса (Fatikow, 2000), для



**Рис. 6.11.** Пьезоэлектрический двигатель, допускающий «грубую» установку зонда на миллиметровых расстояниях от поверхности образца, но с точностью до нанометров. При подаче необходимых импульсов напряжения на пьезоэлектрические элементы системы, сапфировая призма движется независимо от начальных нагрузок (без воздействия гистерезиса) и констант пьезоэффекта в сапфире и игле

преодоления воздействия которых многие сканирующие зондовые микроскопы обеспечиваются пассивной или активной линейаризацией регистрируемого сигнала. При пассивной линейаризации нелинейность эффекта учитывается посредством настройки управляющего напряжения  $V$ , соответствующей заранее измеренной характеристической кривой гистерезиса. При активной линейаризации фактически измеряется развертка сигнала пьезоэлемента в зависимости от приложенного управляющего напряжения, а измерение может производиться либо оптически (интерферометр, отклонение лучей), либо по изменению емкости дифференциальных датчиков, либо с помощью тензодатчиков на поверхности пьезоэлемента. Измеренное значение гистерезиса компенсируется в дальнейшем регулировкой регистрирующих устройств и схем.

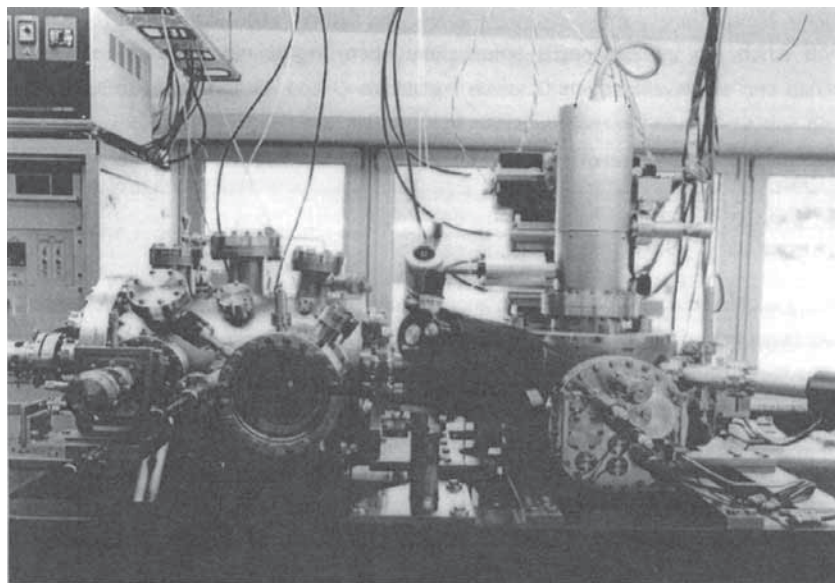
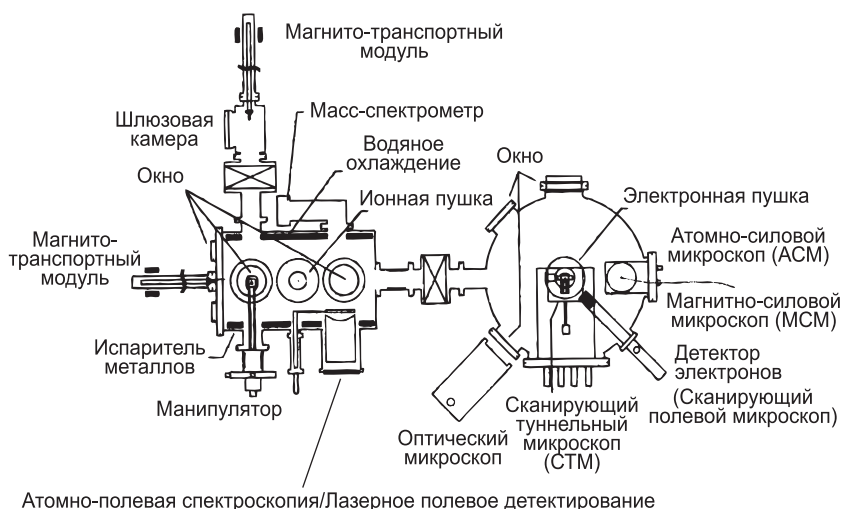
В принципе, сканирующие зондовые методы могут применяться в самых различных условиях окружения (во многих случаях их эксплуатация должна происходить в обычных условиях и при комнатной температуре), но сканирующая туннельная микроскопия весьма чувствительна к загрязнениям и неоднородностям поверхности, которые в нормальных условиях практически неизбежны. Для более точных измерений с минимальным уровнем примесей следует проводить эксперименты в очень высоком вакууме (давление порядка  $\sim 10^{-12}$  мбар), поэтому часто сканирующую микроскопию объединяют с высоковакуумными установками, внутри которых смонтированы приспособления для препарирования и анализа образцов, как показано на рис. 6.12.



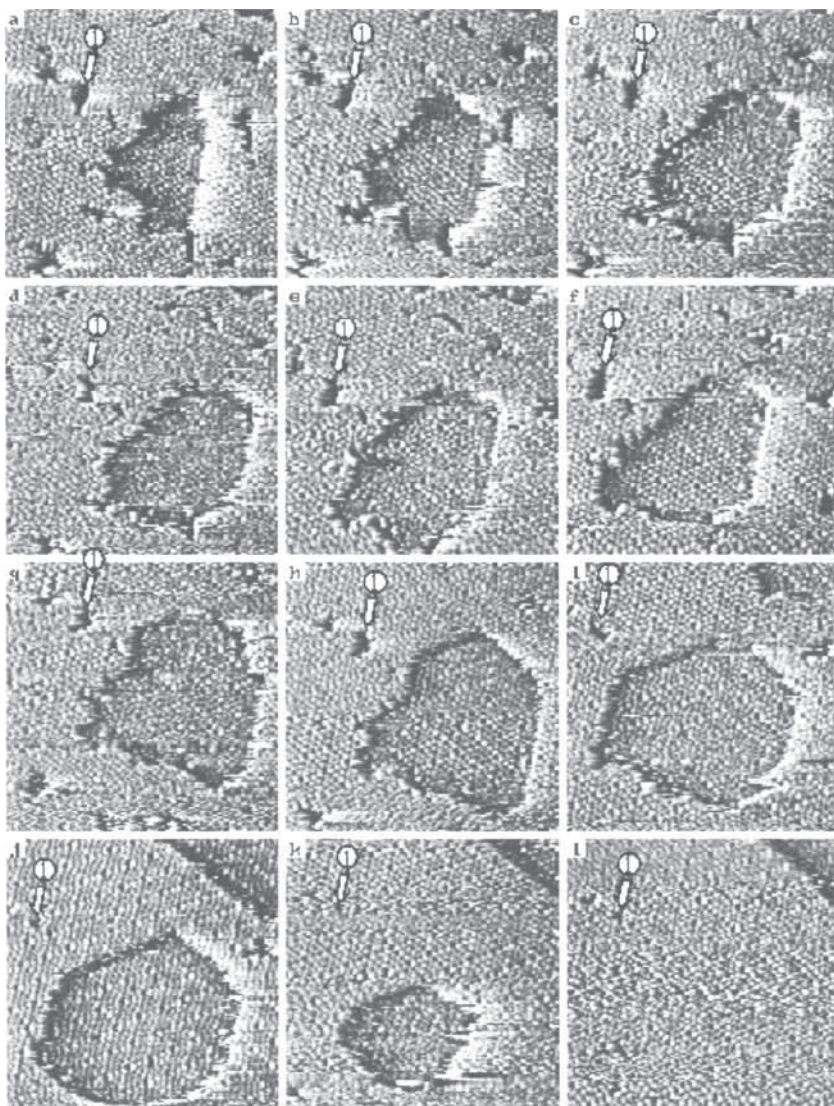
Естественно, что эксплуатация таких комплексов осуществляется при низких температурах (в диапазоне до милликельвина).

Уменьшение тепловой энергии  $kT$  соответственно улучшает энергетическое разрешение, но понижает динамику многих процессов, связанных с температурой, особенно в тех случаях, когда анализируемые явления зависят от соответствующих фазовых переходов. Например, возникновение сверхпроводимости относится к низкотемпературным эффектам, хотя в некоторых случаях, естественно, необходимо работать и при высоких температурах образца (например, при изучении процессов плавления и т. п.). В таких ситуациях необходимо тщательно следить за расстоянием между зондом и поверхностью образца и учитывать тепловые эффекты. На рис. 6.13 показан термически индуцированный процесс очистки поверхности кремния, который может быть использован в производственных целях. Сканирующие зондовые микроскопы уже стали играть огромную роль в разнообразных исследованиях (биология, электрохимия, процессы увлажнения и т. п.), где часто возникают очень интересные и нестандартные наноструктуры, типа показанной на рис. 6.14 системы из металлических точек в электролите.

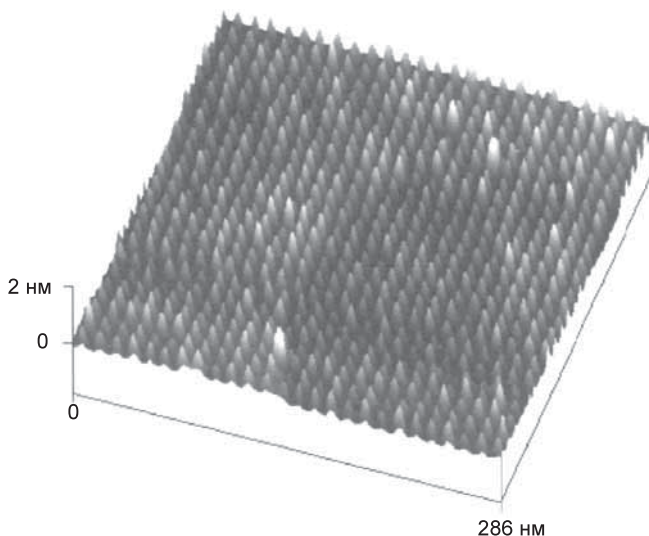
Из представленной на рис. 6.8 схемы строения сканирующего зондового микроскопа легко заметить, что взаимодействие между зондом и образцом во многом зависит от вида используемого зонда, выбранных условий среды и режимов эксплуатации. На рис. 6.15 показаны важнейшие типы зондов, работающих или разрабатываемых на этой основе (сканирующий зондовый, сканирующий атомно-силовой и т. п.). Зонды для туннельных микроскопов изготавливают путем электрохимического вытравливания металлических проводников, по которым должен протекать электрический туннельный ток (как показано на рис. 6.16), имеющий сложную физическую природу (наложение или иное взаимодействие электронных орбиталей между атомами образца и зонда). Такие процессы, естественно, очень сильно зависят от расстояния между зондом и образцом, что, собственно говоря, и используется для регистрации очень небольших отличий в межатомных расстояниях. На этом принципе и основаны описываемые микроскопы, позволяющие при очень высокой точности регистрации значения тока получать близкие к реальности атомарные структуры на поверхности образца и даже угадывать закономерности их строения с атомарной точностью.



**Рис. 6.12.** Вверху показана общая схема многокамерной высоковакуумной установки с рядом требуемых приспособлений для анализа. Внизу приведена фотография реально действующей установки этого типа (для работы с чистыми материалами применяется вакуум с давлением порядка  $10^{-12}$  мбар)



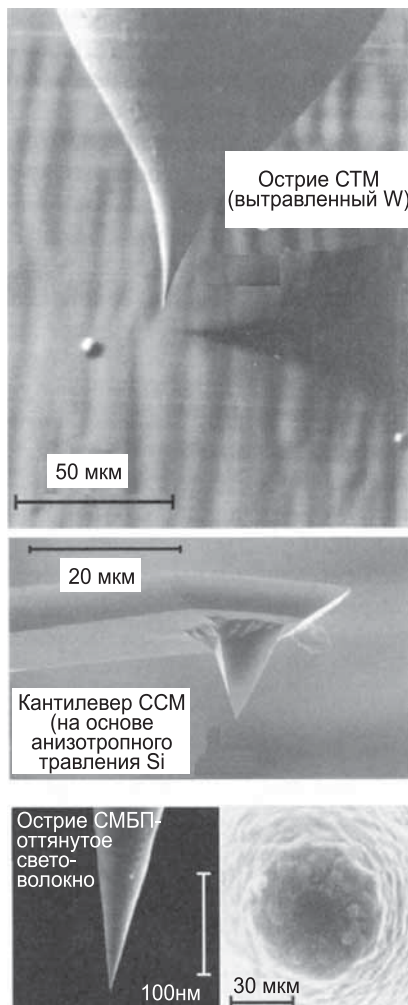
**Рис. 6.13.** Изображения участка поверхности кремния ( $30 \text{ нм} \times 30 \text{ нм}$ ), частично покрытого оксидами, полученные на туннельном микроскопе при измерениях в диапазоне температур от 980 до 1000 К. Можно отметить исчезновение дефектов с поверхности кремния при увеличении температуры



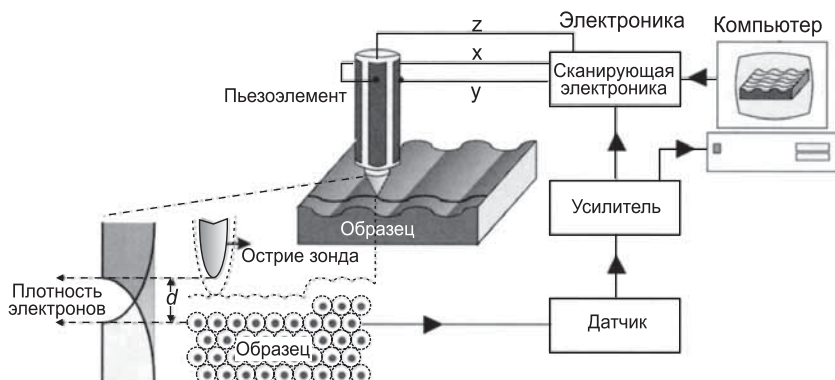
**Рис. 6.14.** Выделяемые в электролите электрохимическим способом *нанодоты* (микрочастицы) меди на поверхности (111) монокристалла золота. Рисунок показывает, что сканирующие зондовые микроскопы можно применять для изучения не просто жидких, но и электролитических систем. В основе метода лежат процессы массообмена с высокой воспроизводимостью, позволяющие выделять почти одинаковые частицы металла в больших количествах

Более того, используя в качестве зонда специально изготовленный гибкий элемент (рис. 6.15), можно даже определить строение топографических структур на поверхности образца, замеряя локальные отклонения такого элемента. Поведение такого гибкого элемента при построчном «ощупывании» поверхности образца можно сравнить с колебаниями иглы проигрывателя или даже еще первого, классического граммофона, изобретенного Эдисоном. Регистрация отклонений с использованием оптических датчиков дает исследователям информацию об атомном строении поверхности изучаемого объекта, что в некоторых системах позволяет добиться атомного разрешения даже в случаях, когда сама поверхность не является проводящей. Это поразительное достижение объясняется тем, что гибкий зонд (в определенных условиях) может испытывать локальные колебания над поверхностью образца почти любой природы и строения, что позволяет описывать атомы поверхности не только за счет их электрических взаимодействий (EFM — элек-





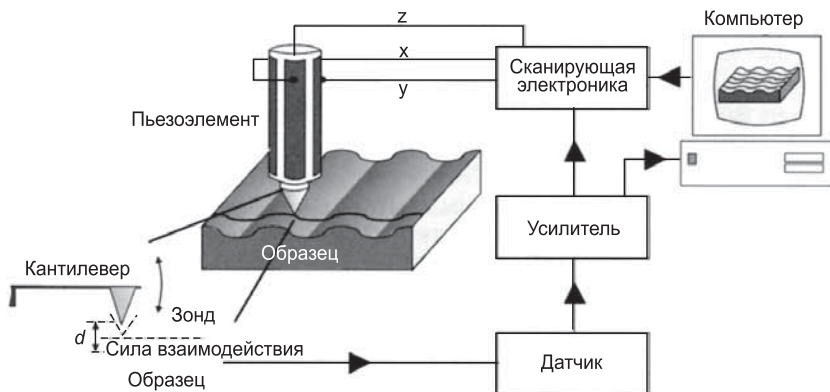
**Рис. 6.15.** Важнейшие виды сканирующей зондовой микроскопии. В верхней части показан зонд туннельного микроскопа, создаваемый путем электрохимического вытравливания металлических материалов. В середине показан изготовленный из кремния гибкий зонд (кантилевер) атомного силового микроскопа. В нижней части представлено изображение сильно вытравленного одномодального стекловолокна, покрытого слоем алюминия, где только в области острия имеется небольшое отверстие для поступления света. Длина волны излучаемого через это отверстие света существенно меньше длины волны подводимого к стекловолокну лазерного излучения (примерно 600 нм)



**Рис. 6.16.** Схема строения сканирующего туннельного микроскопа. В отличие от общей схемы (см. рис. 6.8) зонд выполнен в форме отточенного металлического острия. При расстоянии между острием и поверхностью образца около 1 нм (или даже менее) происходит наложение электронной плотности состояний между зондом и образцом, в результате чего при подаче разности потенциалов (около 1 В или меньше) между ними возникает регистрируемый установкой ток. Проводя «построчно» таким зондом над поверхностью, можно получить изображение исследуемой поверхности

тро-силовой микроскоп), но и магнитных свойств (MFM — магнитно-силовой микроскоп), а также комбинацией этих характеристик. На рис. 6.17 представлена общая схема такого сложного сканирующего микроскопа, основанного на регистрации физических сил различного типа, а на рис. 6.18 представлено полученное таким образом изображение поверхности жесткого магнитного диска для записи информации. Использование MFM (магнитно-силового микроскопа) в этом случае позволяет получить изображение структур, соответствующих записи магнитных информационных единиц (битов). Взаимодействие между магнитным зондом и жестким диском при измерениях было достаточно сильным, так что магнитный зонд силового микроскопа в экспериментах сканировал поверхность образца на высоте нескольких нанометров. В настоящее время сканирующая силовая микроскопия (уже имеющая много вариантов эксплуатации), по-видимому, является самым универсальным и важным аналитическим методом в исследовании наноструктур вообще.

Используя в качестве локального зонда остро отточенное стекловолокно, в котором лазерное излучение может выходить

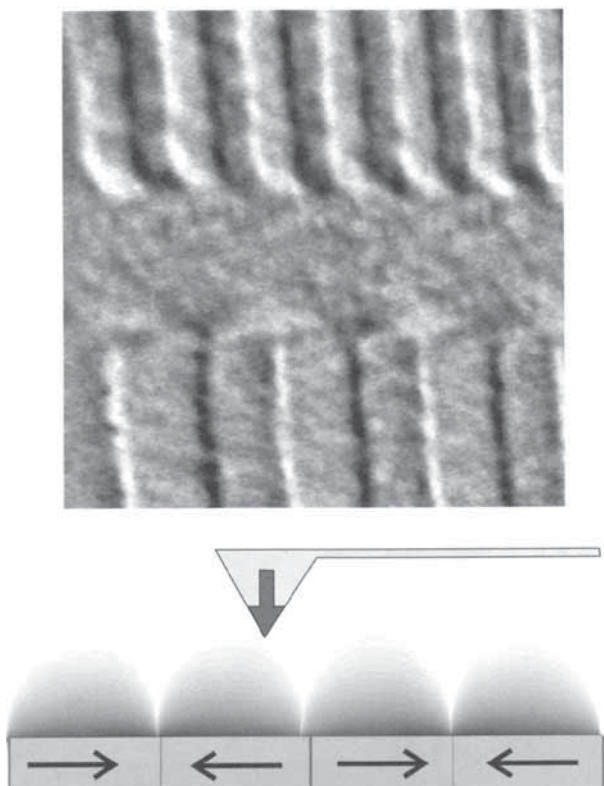


**Рис. 6.17.** Схема строения сканирующего атомно-силового микроскопа. В отличие от общей схемы (рис. 6.8), зонд представляет некий гибкий элемент (консоль, рычаг, кантилевер), способный при достаточно маленьком расстоянии над поверхностью образца в статическом состоянии или при возбуждении резонансной частотой регистрировать силы межатомного взаимодействия. В особых режимах эксплуатации микроскопа, между зондом и образцом специально допускается временный или длительный контакт

лишь сквозь небольшое отверстие на кончике зонда, можно создать устройство более сложного типа, называемое сканирующим микроскопом ближнего поля (СМБП), схема которого представлена на рис. 6.19. Благодаря тому, что свет испускается из отверстия, размеры которого меньше длины волны исходного излучения, а сам нанометровый источник находится очень близко к поверхности исследуемого образца (от нескольких нм до нескольких десятков нм), возникающее оптическое изображение не имеет ограничений при отражении. Иными словами, прибор позволяет получать оптические изображения структур, параметры которых значительно меньше, чем длина волны используемого света! Не стоит даже говорить об огромных возможностях такой методики в самых разных областях.

Разнообразные методические разработки в области сканирующих зондовых методов уже позволили получить множество важных и интересных результатов. Представление о современном состоянии исследований в этой области могут дать некоторые публикации, список которых приведен в конце книги

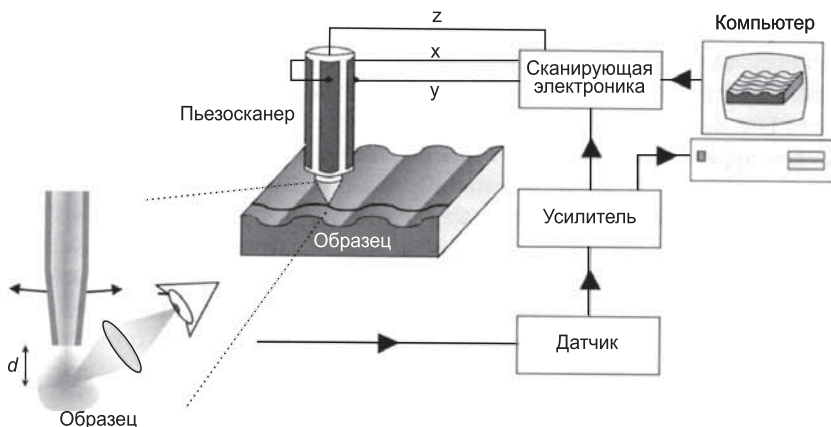




**Рис. 6.18.** Изображение структур, соответствующих единицам информации (бита) на поверхности намагниченного жесткого диска, полученное посредством сканирующего магнитно-силового микроскопа, регистрирующего магнитные взаимодействия между зондом и участками диска с различной намагниченностью, схематически показанными в нижней части рисунка

(Güntherodt и Wiesendanger, 1992–1994; Wiesendanger, 1994; Chen, 1993; Wiesendanger, 1998).

**Выводы:** Информацию о структуре вещества в нанометровом масштабе, в принципе, можно получить, используя рентгеновские и микроскопические методы. Индивидуальное строение наноструктур можно исследовать только с помощью сканирующих методов (STM, SFM, MFM, SNOM, SEM и т. д.). Микроскопический анализ можно проводить на различных пространственно-временных уровнях свойств, причем стоит отметить, что



**Рис. 6.19.** Конструкции сканирующего оптического микроскопа ближнего поля. По общей схеме он напоминает обычный сканирующий микроскоп (рис. 6.8), однако существенное отличие связано с тем, что зонд выполнен из стекловолокна и имеет резко зауженный наконечник. Боковые поверхности волокна покрыты слоем алюминия, препятствующего испусканию света наружу, в результате чего свет, отраженный от образца при незначительном расстоянии между зондом и образцом или проходящий через образец, может позднее регистрироваться методами обычной оптики дальнего поля

практически не существуют методы, обладающие одновременно очень высоким и пространственным, и временным разрешением. Сканирующие методы базируются на единой аппаратной концепции, в которой центральную роль играет использование пьезоэлектрического элемента для определения положения зонда относительно поверхности образца, что, вследствие очень небольших расстояний, требует использования сложных, замкнутых контуров управления. Методы сканирующей микроскопии обладают огромными перспективами как для исследования наноструктур, так и для контроля промышленного производства.

## 6.2. Методы изготовления наноструктур

Говоря о возможных стратегиях производства наноструктур, следует четко различать исходные материалы и индивидуальные компоненты. Некоторые из стандартных компонентов (например, фуллерены) могут использоваться как самостоятельно, так

и для создания более сложных объектов (нанослоев и т. п.). Отдельные наночастицы, в определенном смысле, также можно рассматривать как в качестве «рабочих» компонентов или материалов, так и в качестве специальных устройств и элементов (например, для направленной доставки лекарственных препаратов, маркеров для анализа биомолекул и т. п.). При этом следует проводить принципиальное различие между физическими и химическими методами изготовления структур. Очень развитые химические методы охватывают классические приемы коллоидной химии, а также новейшие подходы, например использование мицеллярных микроэмульсий. Обычно цель заключается в синтезе частиц данного соединения, включая и органические частицы с заданным диаметром и возможно более узким распределением размеров самих частиц.

При изготовлении наноструктурных материалов используется целый ряд вспомогательных подготовительных методик. Физические методы изготовления неупорядоченных наноматериалов часто сводятся просто к уплотнению (и соответствующему упрочнению), для чего порошки исходных материалов (обычно различных металлов) измельчаются в шаровых мельницах, а затем полученный материал уплотняется под высоким давлением и отчасти при нагреве. Этот способ позволяет уже сейчас получать наноструктурные материалы с почти максимально достижимой плотностью, то есть с очень высокой степенью уплотнения. Еще один физический метод изготовления неупорядоченных наноструктурных материалов заключается в «закаливании» расплава, когда расплав требуемого состава охлаждается настолько быстро, что получаемое вещество не «успевает» образовать кристаллическую структуру.

Наноструктурные слои можно, в принципе, получать также путем известных методов микроэлектроники и техники микросистем, базирующихся на выделении фаз газа и жидкости. Интерес также представляют электрохимические методы выделения. Скорее к химическим методам получения наноструктурных материалов следует отнести разнообразные и весьма перспективные методы золь-гель, а также методы с использованием различных полимерных систем. Из самых современных методов получения наноструктур стоит особо отметить известные в химии супрамолекулярные или сверхмолекулярные системы, в которых вещество формируется за счет привязывания огромных полимерных образований друг к другу с помощью более малень-

ких молекул. Этот подход является очень общим и его использование может привести в будущем к революционным изменениям в разработке и производстве новых материалов.

Смешанные методы изготовления индивидуальных компонентов в нанометровом диапазоне, прежде всего, охватывают известные методы изготовления микроэлектронных и микромеханических устройств, тем более, что в лабораторных условиях уже достигнуты очень высокие границы разрешения (в данном случае, точности изготовления деталей) многих процессов. Например, использование электронно-лучевой литографии вместо оптической (которая сейчас широко применяется в микроэлектронике) позволяет изготавливать компоненты с характерными параметрами значительно ниже 100 нм, что приближается к требованиям систематического исследования свойств наноструктур. Даже если эти исследовательские методики не могут быть прямо перенесены в производство и приспособлены для технологических процессов, комбинирование необычных методик, нестандартных и молекулярных структур представляется специфически нанотехнологической задачей. Например, производимые обычным способом микромеханические вибраторы из кремния можно покрыть слоем соответствующих органических или биологических молекул, и создать на этой основе высокочувствительные биохимические датчики. Подчеркнем, что ни методы изготовления, ни молекулярные продукты в этой ситуации не являются специфическими новыми или оригинальными, а вся инновация заключается в комбинировании средств и методик.

В принципе, ситуация в области изготовления отдельных наноструктур (или основанных на них целых систем) характеризуется тем, что почти все используемые технологии базируются на достижениях микроэлектроники или микромеханики и по своей сути являются (на жаргоне технологов) планарными, то есть подразумевают сложные и хорошо изученные процессы создания «плоских» структур. В настоящее время не существует стандартных стратегий для производства любых трехмерных молекулярных структур на основе описанных выше подходов *сверху – вниз* или *снизу – вверх*. Инновационные подходы в этой области исследований могут возникнуть, прежде всего, на пути совершенствования уже известных структурных методов или их комбинации с новыми, необычными материалами, в особенности, с новыми типами покрытия поверхностей. В настоящее вре-

мя, соответственно, подход *снизу – вверх* при изготовлении целостных наноструктур или важных компонентов не имеет практических применений.

**Выводы:** Существует большой набор хорошо изученных физических и химических методов изготовления наноматериалов, нанослоев, наночастиц и т. д. Инновационные подходы в этой области могут быть связаны, в первую очередь, с изучением роли структурных параметров и их целенаправленным регулированием и контролем. Исключительно новым можно считать, по-видимому, лишь развитие и техническое использование новейших методов полимерной и супрамолекулярной химии для синтеза материалов с необычными свойствами. В настоящее время многие исследования связаны с повышением эффективности уже известных методик, а также поиском нестандартных комбинаций новых материалов с известными методиками, особенно в области материаловедения и создания поверхностей с новыми функциональными характеристиками.

### 6.3. Проблемы организации промышленного производства

В сущности, наноструктурные материалы и наночастицы уже давно производятся и используются в различных промышленных производствах (нанопористые фильтры, материалы для фотографии, полистирольные шарики для электронной микроскопии и многое другое). Нанометровые размеры многих промышленно выпускаемых материалов и частиц играют важнейшую роль в их использовании, но само применение наноматериалов в практических целях (как уже отмечалось выше) не является чем-то принципиально новым или необычным. Строго говоря, истинную значимость НТ (для промышленности и общества вообще) скорее можно усмотреть в новых перспективах, функциональных возможностях и методиках, описанных выше в главах 4 и 5.

Говоря о возможностях промышленного производства, разумеется, следует проводить четкую грань между современным состоянием развития НТ и прогнозами, относящимися к ближайшей, более далекой и долгосрочной перспективе. Решающим для организации любого промышленного производства является наличие препаративных и аналитических методов,

позволяющих создавать те или иные компоненты или материалы в достаточном количестве, а также, конечно, обеспечивать необходимую точность воспроизведения в заданном интервале параметров. Поэтому неудивительно, что современная нанотехнология во многом базируется на методах, материалах и стратегиях, которые уже давно известны, хотя, конечно, некоторые методики (особенно, относящиеся к связям между размерами объектов и их свойствами) были существенно развиты и усовершенствованы. Примером бурного развития нанотехнологии может служить наблюдающийся в последние годы постоянный рост объема производства порошков окиси титана (используемых в косметической промышленности, например в средствах защиты кожи от солнца) новых фармацевтических препаратов в виде гормонов на основе специальных носителей и т. п. Даже если методы изготовления и используемые в производстве материалы не могут считаться специфически новыми, инновационный характер технологических решений в новых производствах часто возникает просто благодаря целенаправленному использованию новых явлений, непосредственно связанных с наноструктурами. Еще одним нестандартным примером применения новых технологий могут служить исследования в области так называемого гипертермического воздействия на раковые опухоли, при котором используются наночастицы окиси железа, подвергаемые воздействию магнитного поля. Гипертермия, собственно говоря, вовсе не относится к новым медицинским методикам (как, впрочем, и используемые для нее наночастицы оксидов и методы их синтеза, давно известные в физике и химии). Речь идет о том, что возникший на основе комбинации всех этих методик подход можно смело отнести к инновационным, поскольку он позволяет совершенно по-новому использовать давно известные вещества и процессы. Новое знание (и возможности его применения) возникает в данном случае лишь на основе новых представлений о процессах перемагничивания малых частиц окиси железа, а также выработки новых биологических стратегий, стимулирующих накопление требуемых частиц внутри опухоли.

Промышленный аспект НТ представлен сегодня в значительной мере в функциональных возможностях поверхностей материалов. Уже давно возник термин «эффект лотоса» для обозначения свойств поверхностей с очень высокими специфиче-

ческими характеристиками нанокomпозиционных материалов с минимальными включениями углеродных наночастиц (например, нанобетонов с углеродными нанотрубками). Такие поверхности (существующие в природе) практически не смачиваются и одновременно обладают целым рядом других интересных свойств (бактерицидность, отсутствие реакции на отпечатки пальцев, повышенная твердость и т. д.), что позволяет исследователям придавать им дополнительные свойства и функциональные характеристики за счет новых методов обработки. Еще одним примером такого подхода может служить осаждение частиц серебра в различных вариантах. Бактерицидное действие серебра известно с давних пор, но инновационный характер применения НТ заключается в том, что наночастицы серебра могут быть использованы в форме новых комбинированных материалов, в которых соединение отдельных составляющих (каждая из которых является известной) вдруг приводит к формированию поверхностей с неожиданными функциональными свойствами. К этой же категории материалов следует отнести краски и лаки с новыми оптическими и физическими свойствами (гидрофобные, грязеотталкивающие покрытия и т. п.), а также некоторые новые типы нанопокровов для текстильных изделий.

По отношению к более ранним методам изготовления всех этих разнообразных материалов (от рубиновых стекол до фотоматериалов, в которых наноразмерные вещества или структуры использовались очень давно) существенным фактором выступает именно целенаправленное использование взаимосвязи между величинами и свойствами для достижения большой эффективности при заданных технических условиях. Возможно, именно осознанное развитие стандартных технологий в сторону уменьшения масштабов и отличает то, что мы хотим называть нанотехнологией, от стандартного и интуитивного использования веществ, имеющих нанометровые размеры. Стандартные технологии изготовления наноматериалов (без использования соответствующей терминологии, научной базы и даже представления о НТ) существовали с давних времен, но сейчас они получают новый импульс для развития на основе новейших научных достижений.

Разумеется, гораздо сложнее выглядит ситуация с производством не материалов, а отдельных наноразмерных объектов и



структур, поскольку современные подходы базируются, в основном, на создании планарных элементов микроэлектроники и ограничиваются комбинацией известных методов с необычными материалами или на создании поверхностей с новыми функциональными особенностями. Революционный прорыв может быть связан, например, лишь с созданием необычных электронных компонентов из отдельных молекул, причем по технологии, которая, возможно, уже давно как-то применяется в промышленном производстве. Читатель должен четко представлять себе, что многие квантово-физические явления уже очень давно и очень эффективно используются в электронике и радиофизике. Сказанное относится, например, к лазерам, множеству полупроводниковых устройств (действие которых основано на квантовой теории, описывающей электронную зонную структуру веществ) и даже к кабелям или генераторам из сверхпроводящих компонентов. Во всех этих случаях нанотехнология (в узком смысле) подразумевает намеренное использование свойств, вытекающих из наноразмеров используемых элементов. Другими словами, мы должны отличать действительно «новые» технологии от просто инновационных, исходя из принципов действия и используемых методов.

В электронике наиболее перспективным нанотехнологическим продуктом общего назначения (практически готовым к внедрению в массовое производство) являются, по-видимому, так называемые туннельно-магнитные резисторы, представляющие, по существу, простую комбинацию из двух ферромагнитных слоев, разделенных слоем изолятора (барьером) толщиной около нанометра. При подаче напряжения на внешние слои часть электронов из этих слоев начинает «проскакивать» через изолирующий слой благодаря квантовому туннельному эффекту. Характерной особенностью новых устройств является то, что величина возникающего туннельного электрического тока может достаточно эффективно регулироваться напряженностью прилагаемого внешнего магнитного поля. В связи со сказанным следует отметить, что изолирующие слои новых устройств получают стандартными техническими приемами микроэлектроники, а туннельный эффект экспериментально и теоретически изучается физиками уже десятки лет, задолго до первого упоминания о НТ. Инновация в данном случае связана с тем, что техно-

логи научились анализировать, контролировать и изготавливать слоистые системы из ферромагнетиков нанометрового размера, и одновременно измерять с очень высокой точностью характеристики электронных транспортных потоков (магнитное туннельное сопротивление) в зависимости от приложенного магнитного поля и условий среды. Комбинация этих достижений и позволяет создать устройства нового типа, имеющие огромные перспективы коммерческого использования в различных областях информационных технологий, в датчиках новых типов и т. п. Этот пример наглядно показывает, что развитие и внедрение НТ может и должно сегодня базироваться, скорее, не на фантастических открытиях, а на существенном усовершенствовании и комбинировании методик и технологий, некоторые из которых известны уже десятилетия.

В будущем можно ожидать развития абсолютно новых методических и технических подходов в области так называемой наносистемной техники (наноэлектромеханические устройства, НЭМС), которые могут иметь важное промышленное значение. По-видимому, решающую роль при этом будут играть методики типа *снизу – вверх*, поскольку они допускают массовое производство многих ключевых компонентов (например, фуллеренов, полимеров, супрамолекулярных структур и т. п.), которые можно будет комбинировать с другими компонентами, создавая единые и сложные структуры. Интересно отметить, что «объединение» этих наноустройств с макроскопическим окружением, возможно, будет осуществляться с использованием противоположного подхода (то есть типа *сверху – вниз*). Решающим моментом в организации промышленного производства наноструктур и наноматериалов может оказаться именно обнаружение оптимальной стратегии синтеза за счет удачного комбинирования технологических процессов типа *сверху – вниз* и *снизу – вверх*.

**Выводы:** Нанотехнологические производства сегодня, по существу, основаны на свойствах наноматериалов и технологических подходах, известных уже десятилетиями. Инновационный аспект сейчас заключается в целенаправленной разработке стандартных методов с целью получения новых эксплуатационных характеристик, причем решающую роль в этом играют новые комбинации методов и материалов (например, сочетание микроэлектронных и биохимических технологий). В будущем могут

возникнуть и новые методы промышленного производства, особенно связанные с синтезом супрамолекулярных материалов и объектов. В области производства нанокomпонентов стоит отметить важную роль комбинирования стратегий, то есть поиска соответствий между технологиями и их разумным «перемешиванием» или сочетанием.

# Часть III

## Перспективы экономического развития НТ

---

### 7. Применение НТ

Постоянно возрастающий интерес к возможностям НТ объясняется, прежде всего, их двумя следующими особенностями. Во-первых, новые технологии чрезвычайно привлекательны в силу своей объединяющей, «собирательной» природы, так как НТ возникли на основе и в результате развития новейших технических областей, типа биотехнологии и микроэлектроники. С другой стороны, если предположить, что основы НТ действительно не противоречат законам природы, то потенциал и технические возможности НТ, вообще говоря, представляются фантастическими. Разумеется, для развития и реального применения НТ необходимо существенно повысить уровень наших знаний о законах природы, что, возможно, потребует длительного развития науки, не говоря уже о том, что результаты развития новых технологий и идей почти наверняка будут существенно отличаться от планов и желаний футурологов и экспертов. История науки и техники постоянно демонстрирует нам примеры значительной разницы между потенциальными целями и реальными достижениями.

Огромная роль НТ в наши дни связана не столько с уже достигнутыми результатами и конкретными применениями, а с множеством потенциально предлагаемых возможностей, которые могут означать переоценку многих приоритетов в науке и технике. Реальные перспективы НТ очень сложно оценить, ввиду междисциплинарного характера исследований и их возможных научно-технических применений. В сущности, сейчас идеи и возможности НТ широко «разбросаны» по различным наукам и у нас нет четких критериев их объединения.