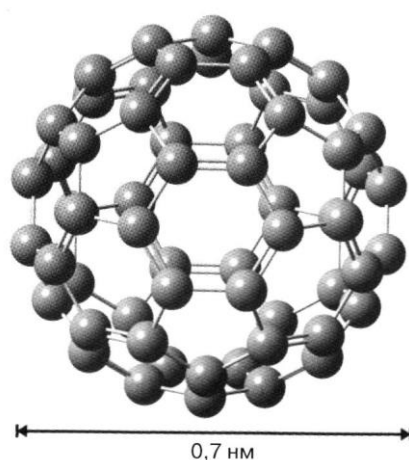


**Л.М. ПОПОВА**

# **ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИЮ**

***УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ***



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ**

**2013**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»**

---

**Л. М. ПОПОВА**

# **ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИЮ**

***УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ***

**Санкт-Петербург  
2013**

УДК 541.128(075)  
ББК 24.23я7  
П 580

Попова Л.М. ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИЮ: учебное пособие / СПбГТУРП, СПб., 2013. 96 с.: ил. 63.

**В учебном пособии даны основные понятия и сведения о нанообъектах и нанотехнологиях. Изложены история возникновения и развития нанотехнологии, основные инструменты, позволяющие производить манипуляции с нанообъектами; принципы работы различных видов электронных микроскопов; существующие нанокирпичики и строительные наноблоки. Подробно обсуждаются нульмерные и одномерные наноструктуры и даны примеры их практического применения.**

**Учебное пособие предназначено для студентов химико-технологического факультета, направление подготовки 240100 «Химическая технология».**

Рецензенты: д-р хим. наук, гл. науч. сотр. НПО «Еврохим», профессор, заслуж. деятель науки РФ А. В. де Векки ;

д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии СПбГТУРП  
М.М. Ишанходжаева.

**Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия**

Редактор и корректор Т. А. Смирнова

Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2013., поз.111

---

Подп. к печати 02.11.13. Формат 60х84/16. Бумага тип №1.

Печать офсетная. Объем 6,25 печ.л.; 6,25 уч. - изд. л.

Изд. № 111. Тираж 100 экз. Цена «С». Заказ

---

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4

© Санкт-Петербургский  
государственный технологический  
университет растительных полимеров,  
2013

© Попова Л.М., 2013

## Предисловие

В нашей стране большое внимание на государственном уровне уделяется развитию нанотехнологий. Так, 26 апреля 2007 г. президент России В.В.Путин в послании федеральному собранию назвал нанотехнологии «наиболее приоритетным направлением развития науки и техники». Он предположил, что для большинства россиян нанотехнологии сегодня — «некая абстракция вроде атомной энергии в 30-е годы».

8 октября 2008 г. было создано «Нанотехнологическое общество России», в задачи которого входит «...просвещение российского общества в области нанотехнологий и формирование благоприятного общественного мнения в пользу нанотехнологического развития страны».

6 октября 2009 г. Д.А. Медведев на открытии Международного форума по нанотехнологиям в Москве заявил: «Главное, чтобы не произошло по известному сценарию — мировая экономика начинает расти, экспортный потенциал возрастает, и никакие нанотехнологии не нужны и можно дальше продавать энергоносители. Этот сценарий был бы для нашей страны просто губительным. Все мы должны сделать так, чтобы нанотехнологии стали одной из мощнейших отраслей экономики. Именно к такому сценарию развития я вас призываю» — подчеркнул Д.А. Медведев, обращаясь к участникам форума. При этом особо было отмечено, что «пока эта (государственная) поддержка (бизнеса) носит безалаберный характер, пока мы не смогли ухватить суть этой работы, надо наладить эту работу». Он также подчеркнул, что Роснано до 2015 г. на эти цели будет выделено 318 млрд рублей. Кроме того, Д.А. Медведев предложил Минобрнауки увеличить количество специальностей в связи с развитием потребности в квалифицированных кадрах для нанотехнологий, а также создать госзаказ на

инновации и открыть «зеленый коридор» для экспорта высокотехнологичных товаров.

Нанотехнологии качественно отличаются от традиционных дисциплин, поскольку на таких масштабах привычные, макроскопические технологии обращения с материей часто неприменимы, а микроскопические явления, пренебрежительно слабые на привычных масштабах, становятся намного значительнее: свойства и взаимодействия отдельных атомов и молекул или агрегатов молекул (например, силы Ван-дер-Ваальса), квантовые эффекты.

Нанотехнология и в особенности молекулярная технология — новые, очень малоисследованные дисциплины. Основные открытия, предсказываемые в этой области, пока не сделаны, тем не менее, проводимые исследования уже дают практические результаты. Использование в нанотехнологии передовых научных достижений позволяет относить ее к высоким технологиям. Нанотехнология — следующий логический шаг развития электроники и других наукоемких производств.

Первые предположения о возможности исследования объектов на атомном уровне можно встретить в книге «Opticks» Исаака Ньютона, вышедшей в 1704 г. В книге Ньютон выражает надежду, что микроскопы будущего когда-нибудь смогут исследовать «тайны корпускул».

Впервые термин «нанотехнология» употребил Норио Танигути в 1974 г. Он назвал этим термином производство изделий размером несколько нанометров. В 1980-х годах этот термин использовал Эрик К. Дрекслер в своих книгах: «Машины создания: Грядущая эра нанотехнологии» («*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*») и «Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation».

## 1. Общие представления о нанобъектах и нанотехнологиях

В последнее время термин «нанотехнология» стал очень популярным. Он объединяет разнородные представления и подходы, а также разные методы воздействия на вещество. Поэтому прежде чем перейти к описанию собственно нанотехнологии, необходимо пояснить, о каких объектах и размерах идет речь.

Легко заметить, что название новой науки возникло просто в результате добавления к весьма общему понятию «технология» приставки «нано», означающей изменение масштаба в  $10^{-9}$  (миллиард) раз, то есть 1 нанометр =  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ , что составляет одну миллионную миллиметра.

В табл. 1 [2] приведены размеры некоторых известных естественных и искусственных объектов природы в диапазоне размеров от 10 метров до 1 ангстрема  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$  в 10 раз меньше нанометра и соответствует диаметру самого маленького из атомов (атом водорода).

К нанотехнологии принято относить процессы и объекты с характерной длиной от 1 до 100 нм.

Верхняя граница нанообласти соответствует минимальным элементам в больших интегральных схемах (БИС), широко применяемым в полупроводниковой и компьютерной технике. С другой стороны, многие вирусы имеют размер 10 нм, а 1 нм почти точно соответствует размеру белковых молекул (в частности, радиус двойной спирали молекулы ДНК равен именно 1 нм).

Таким образом, нанотехнология как бы объединяет все технические процессы, связанные непосредственно с атомами и молекулами. Именно поэтому она представляется весьма перспективной для получения новых конструкционных материалов, полупроводниковых приборов, устройств для записи информации, ценных фармацевтических препаратов.

Хотелось бы особо подчеркнуть, что мы пока не можем оценить и представить себе масштабы и возможности применения нанотехнологий в целом.

Таблица 1

### Место наноразмерных объектов в окружающем нас мире

Увеличение размеров ↑	10 м	Кит	
	1 м	Человек	
	10 см	Птичье гнездо	
	1 см	Таракан	
	1 мм	Муравей; песчинка	
	100 мкм	Толщина листа бумаги; яйцеклетка; крупная амеба	
	10 мкм	Биоклетка; толщина человеческого волоса	
	1 мкм	Эритроцит крови; кишечная палочка	
	100 нм	Минимальный размер элементов БИС	
	10 нм	Вирус; углеродная нанотрубка	
Уменьшение размеров ↓	1 нм	Белковая молекула; диаметр спирали ДНК	
	1 Å	Диаметр атома водорода	

ИСТОЧНИК: Ежемесячное информационное издание Кэйданрэн (февраль, 2000 г.)

### 1.1. Свободная манипуляция атомами и молекулами

Нанотехнологию можно определить как набор технологий или методик, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами (то есть методик регулирования структуры и состава вещества) в масштабах 1-100 нм.

Классическим примером достижений нанотехнологии стала разработка сканирующих туннельных микроскопов (СТМ). Первый такой микроскоп

был создан в лаборатории фирмы IBM Бихи и Роллером для исследования особенностей и неоднородностей поверхности монокристаллов кремния. Некоторое представление о работе СТМ рассмотрим на следующем примере (рис.1, [2]).

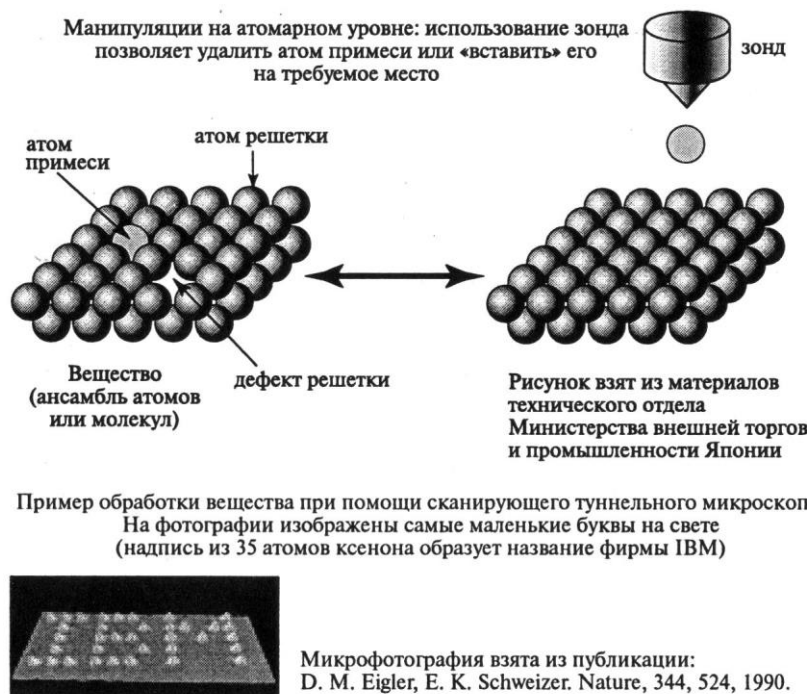


Рис.1. Манипуляции на уровне атомов

Общие принципы работы СТМ состоят в следующем: экспериментатор подводит тончайший золотой щуп (зонд) на расстояние около 1 микрона ( $10^{-6}$  м) к поверхности исследуемого образца, в результате чего между зондом и поверхностью возникает электрический ток, обусловленный квантово-механическим «туннельным эффектом», величина которого меняется в зависимости от состояния изучаемой поверхности (например, из-за наличия на поверхности впадин или выступов). Замеряя величину «туннельного» тока или, наоборот, сохраняя ее постоянной (за счет регулирования потенциала зонда), экспериментатор может «сканировать» поверхность и получать ее прямое «изображение», подобно тому, как электронный луч создает изображение, сканируя поверхность экрана обычного телевизора. Этот метод позволяет не только изучать атомарную структуру поверхности, но и проводить разнообразные и весьма ценные



физические эксперименты (например, можно проверить теоретические расчеты, относящиеся к изменению поверхности в определенных условиях и т.д.).

Работая со сканирующим микроскопом описываемого типа, экспериментаторы неожиданно вышли на следующий этап развития, а именно — стали проводить прямые технологические операции на атомарном уровне.

Прикладывая к зонду СТМ соответствующее напряжение, его можно использовать в качестве своеобразного атомного «резца» или гравировального инструмента. Впервые это удалось сделать сотрудникам Армаденской лаборатории фирмы IBM (США) под руководством Д.Эйглера, которые сумели выложить на поверхности монокристалла никеля название фирмы из 35 атомов ксенона. Позднее, в 1991 г. из этого выросла методика перемещения атомов ксенона вверх-вниз (относительно поверхности монокристалла), названная атомным переключением (*atomic switch*). Описанная техника создает много возможностей как для манипуляций на уровне отдельных атомов, так и для изучения их структур и поведения.

## **1.2. История возникновения нанотехнологии**

В 1947 г. был изобретен транзистор, после чего началась эпоха расцвета полупроводниковой техники, и размеры создаваемых кремниевых устройств постоянно уменьшались (интегральные схемы, большие интегральные схемы, сверхбольшие интегральные схемы и т.д.). С другой стороны, одновременно непрерывно возрастали быстродействие и объем магнитных и оптических запоминающих устройств. В частности, плотность записи на жестких магнитных и оптических дисках в 2005 г. достигало 1 Гб/кв.дюйм.

Однако, по мере приближения размеров полупроводниковых устройств к 1 микрону ( $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$ ), в них начинают проявляться квантово-

механические свойства веществ, то есть необычные физические явления (типа «туннельного эффекта») (табл.2, [2]).

Таким образом, можно с уверенностью предположить, что в ближайшие годы при сохранении нынешних темпов развития вся кремниевая технология (и связанная с ней промышленность полупроводников) столкнется с проблемами, поскольку быстродействие и степень интеграции в ЭВМ достигнут границ, определяемых известными нам законами физики. Дальнейший прогресс науки и техники требует от исследователей существенного «прорыва» к новым принципам работы и новым технологическим приемам.

Таблица 2

Краткая хронология основных достижений в области нанотехнологии

Год	Существенные достижения в области нанотехнологий
1928	Предложена принципиальная схема устройства сканирующего оптического микроскопа ближнего поля
1932	Создание первого просвечивающего электронного микроскопа
1938	Создание первого сканирующего электронного микроскопа
1959	Р.Ф. Фейнман (США) выдвинул идею создания веществ и объектов методом поштучной атомной сборки
1972	Создано устройство, работающее по принципу микроскопа ближнего поля
1975	Теоретически рассмотрена возможность существования квантовых линий и квантовых точек
1981	Создание сканирующего туннельного микроскопа (СТМ)
1985	Создание первого полевого транзистора с высокой подвижностью носителя (НЕМТ) Химики синтезировали первые фуллерены
1986	Э.К.Дрекслер (США) выдвинул концепцию создания молекулярных машин Создание атомно-силового микроскопа (АСМ)
1991	В Японии началась реализация государственной программы по развитию техники манипулирования атомами и молекулами (проект «Атомная технология»). Получение первых углеродных нанотрубок
1998	Изготовлен элемент памяти электронного запоминающего устройства (с объемом памяти 128 Мбит), работающий при комнатной температуре
2000	США приступили к реализации программы исследований ННИ
2007	В РФ учреждена государственная корпорация «Роснано»

Такой революционный прорыв может быть осуществлен только за счет использования нанотехнологии, которая позволяет создавать целый ряд принципиально новых производственных процессов, материалов и устройств на их основе. Расчеты показывают, что использование нанотехнологий может повысить основные характеристики полупроводниковых вычислительных и запоминающих устройств на три порядка, то есть в 1000 раз.

Однако нанотехнологию не стоит сводить только к локальному революционному прорыву в указанных областях (электроника, информационные технологии). Уже сейчас в нанотехнологии получен ряд исключительно важных результатов, позволяющих надеяться на существенный прогресс в развитии многих других направлений науки и техники (медицина и биология, химия, экология, энергетика, механика и т.п.). Например, при переходе к нанометровому диапазону (то есть к объектам с характерными длинами около 10 нм) многие важнейшие свойства веществ и материалов изменяются существенным образом. Речь идет о таких важных характеристиках, как электропроводность, коэффициент оптического преломления, магнитные свойства, прочность, термостойкость и т.п. (рис.2, [2]).

На основе материалов с новыми свойствами уже сейчас создаются новые типы солнечных батарей, преобразователей энергии, экологически безопасных продуктов. Возможно, что именно производство дешевых, энергосберегающих и экономически безопасных материалов станет наиболее важным результатом внедрения нанотехнологий.

Уже созданы высокочувствительные биологические датчики (сенсоры) и другие устройства, позволяющие говорить о возникновении новой науки – нанобиотехнологии и имеющие огромные перспективы практического применения.



Рис.2. Прогноз экономических и социальных последствий внедрения нанотехнологий

### 1.3. Примеры практического применения нанотехнологий

Нанонаука как единое целое развивается буквально на наших глазах на стыке считавшихся ранее независимыми наук и технологий (информационные технологии, электронная техника, биохимия, атомная спектроскопия, физика и т.д.).

Результатом такого переплетения наук стала серьезная проблема несогласованности подходов, терминологии, определений, методов и научного жаргона. Создание справочников и словарей по нанотехнологии становится насущной проблемой (в частности, когда речь идет о нарастающем потоке информации на японском и китайском языках).

В феврале 2000 г. на основе доклада Межотраслевой группы по нанонауке, нанотехнике и нанотехнологии (IWGN) Национального совета о науке и технике при президенте США Б.Клинтон подписал программу ННИ (Национальная Нанотехнологическая Инициатива). Эта программа фактически дала старт нанотехнологическому буму во многих странах. В США на эти цели было выделено  $\approx 500$  млн. долларов.

**Нанонаука** может быть определена как междисциплинарная наука, относящаяся к фундаментальным физико-химическим исследованиям объектов и процессов с масштабами в несколько нанометров.

**Нанотехнология** – совокупность прикладных исследований нанонауки и их практических приложений, включая промышленное производство и социальное использование.

#### **1.4. Естественные границы развития современной микроэлектроники**

Современная полупроводниковая техника основана на методах и технологиях микроэлектроники. Электроника как самостоятельное направление возникло около 1900 г. и продолжало бурно развиваться в течение всего прошлого столетия. Важной вехой в ее истории стало изобретение транзистора в 1947 г., в результате размеры используемых элементов составили около 75 мкм.

В настоящее время техника миниатюризации развилась до деталей схем размером около 0,2 мкм. Тенденция к уменьшению размеров сохраняется (от 100 до 50 нм). Однако существующие технологические приемы уже не в состоянии обеспечить эффективное производство элементов электронных схем с точностью до 100 нм.

В драйвере жесткого диска плотность записи на 1 кв.дюйм площади магнитного диска уже составляет 15 Гб (1 Гб =  $10^9$  бит) и через несколько лет – 1 Тб ( $10^{12}$  бит). Эти параметры выводят на некоторые физические пределы существующих технологий.

Так, например, при плотности в 1 терабит запись 1 бита информации соответствует промежуткам длиной около 20 нм, что невозможно реализовать ни в одной из существующих систем магнитной записи. Дело в том, что при предельной плотности записи 1 бит информации может быть связан с состоянием отдельного магнитного домена. На меньших промежутках запись станет неустойчивой из-за термических флуктуаций.

С другой стороны, на драйверах цифровых дисков многократного использования (*DVD, digital videodisk*) и оптических дисков (*ODD, optical digital disk*) плотность записи может достигать нескольких десятков гигабит и выше. Плотность записи при этом лимитируется длиной волны используемого света, так как при меньших длинах волн считывание становится невозможным (этот фактор в оптике называют дифракционным пределом разрешения).

Нанотехнология позволяет преодолеть эти сложности (за счет перехода к атомарному уровню обработки и регулирования состава материалов) и записать, например, 1 бит информации на диске порядка нескольких нанометров. Для этого нам необходимо перейти к производству новых материалов с повышенными функциональными характеристиками. Поэтому можно считать, что перспективы развития электроники определяются именно возможностями нанотехнологий.

Ниже приводится табл.3 [2] прогнозов развития основных характеристик электронных устройств массового производства на ближайшие годы с указанием возможных физико-химических ограничений существующих технологий.

Таблица 3

<b>Полупроводниковые интегральные схемы</b>					
<b>Годы</b>	<b>2000</b>	<b>2002</b>	<b>2005</b>	<b>2008</b>	<b>2011</b>
Минимальный размер элементов	200	130	100	70	50

 Глухая стена

<b>Магнитные диски</b>			
<b>Годы</b>	<b>2000</b>	<b>2003</b>	<b>2007</b>
Плотность записи (бит/кв. дюйм)	15 гига	40 гига	1 тера

 Предел возможностей существующих технологий

↓

**Нанотехнологический прорыв**

Для ограничений, носящих принципиальный характер, введен термин «глухая кирпичная стена» (Red Brick Wall).

## 1.5. Создание объектов по принципу «сверху-вниз» и «снизу-вверх»

Существуют два подхода к обработке материалов (веществ) и созданию планируемых изделий. Эти подходы принято условно называть технологиями «сверху-вниз» и «снизу-вверх» (рис.3, [1]).

Подход «сверху-вниз» основан на уменьшении размеров физических тел механической или иной обработкой, вплоть до получения объектов с ультрамикроскопическими, нанометровыми параметрами. Например, некоторые полупроводниковые устройства, структура которых создается фотолитографической обработкой. При фотолитографии полупроводниковая заготовка подвергается обработке лазерным лучом, что позволяет получить в ней заранее спланированную конфигурацию схемы. Разрешающая способность (то есть минимальный размер элементов изготавливаемой схемы) определяется при этом длиной волны лазерного излучения (самый минимум примерно 100 нм – очень сложный и трудоемкий).

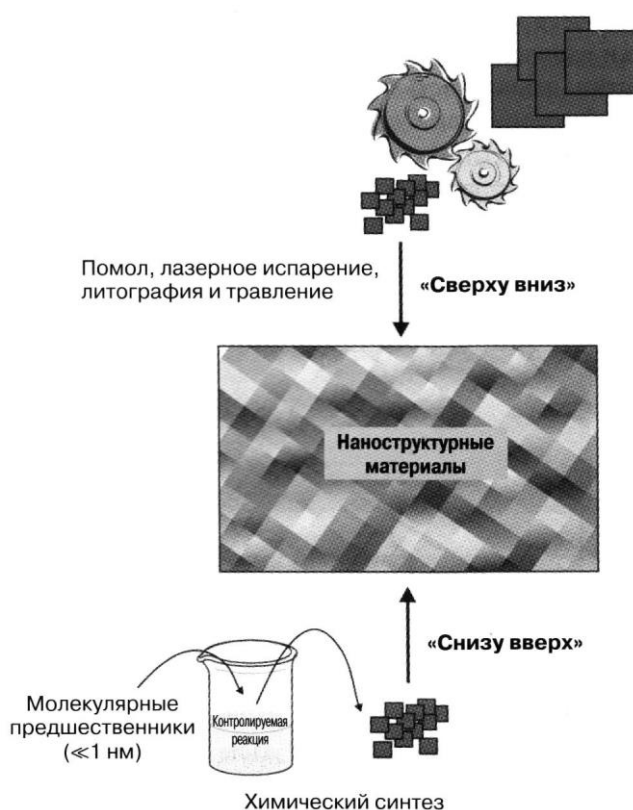


Рис.3. Сравнение подходов «сверху-вниз» и «снизу-вверх» получению наноматериалов

Идея технологии «снизу-вверх» заключается в том, что сборка создаваемой конструкции осуществляется непосредственно из элементов «низшего порядка» (атомов молекул, структурных фрагментов биологических клеток и т.п.), располагаемых в требуемом порядке, этот подход можно считать «обратным» по отношению к привычному методу миниатюризации «сверху-вниз», когда мы просто уменьшаем размеры деталей. Например, поштучная укладка атомов на кристаллической поверхности при помощи сканирующего туннельного микроскопа или других устройств этого типа. Метод позволяет наносить друг на друга не только отдельные атомы, но и слои атомов. Однако метод пока имеет низкую эффективность и производительность.

### **1.6. Суть «туннельного эффекта»**

Еще в XVII веке И.Ньютон сформулировал законы классической механики, которая остается самой наглядной из наук и оперирует макрообъектами.

В свою очередь нанотехнологии относятся к микромиру, законы которого определяются механикой атомов и молекул. Электрон, обладая двойственной природой, в определенных условиях может проникать через преграду. Это явление получило название «туннельный эффект» и является предметом изучения квантовой физики.

Теоретически эффект был предсказан еще в 1928 г. знаменитым физиком Г.Гамовым. Он ввел представление об этом эффекте для объяснения  $\alpha$ -распада, который наблюдается при сближении атомов. Электроны при сближении атомов могут покинуть свои оболочки, не обладая при этом необходимой энергией. Возможность таких переходов объясняется волновой природой электронов. Электрон как бы находит в стене туннель и проскакивает через него (в качестве стенки выступает электростатический потенциал ядра) (рис.4, [2]).





Рис.4. Туннельный эффект

## 2. Электронные микроскопы

Минимальные объекты, которые можно разглядеть при помощи человеческого глаза, имеют размер около 0,1 мм, а для разглядывания и изучения более мелких предметов используется очки или лупы, а затем и сложные конструкции из оптических линз, называемые оптическими микроскопами. Независимо от вида используемых линз и способа их соединения, разрешающая способность таких приборов ограничивается основным правилом оптической техники, сформулированным еще в 1873 г. (так называемый дифракционный предел разрешения Рэля), в соответствии с которым минимальные размеры различаемых деталей рассматриваемого объекта не могут быть меньше, чем длина света, используемого для освещения (табл.4, [2]). Поскольку самые короткие длины волн диапазона соответствуют примерно 400 нм, разрешающая способность оптических микроскопов принципиально ограничена половиной этой величины, то есть составляет около 200 нм. Единственным выходом из возникшей ситуации

стало создание приборов, в которых используются волновые излучения с меньшей длиной волны, то есть излучения не световой природы.

Как известно, электрон можно рассматривать в качестве волны, которую можно преобразовывать с помощью электрических или магнитных линз. На этом основан принцип действия электронных микроскопов, позволяющих значительно расширить возможности исследования веществ на микроскопическом уровне (за счет увеличения разрешающей способности на порядки). В электронном микроскопе вместо света используются сами электроны, представляющие собой в данной ситуации излучение со значительно более короткой длиной волны. В таких устройствах вместо стеклянных линз, естественно, применяются электронные линзы (то есть поля соответствующей конфигурации). Электронные пучки не могут распространяться без рассеяния даже в газовых средах, поэтому внутри электронного микроскопа, вдоль всей траектории электронов, должен поддерживаться высокий вакуум.

Электронные микроскопы разделяются на два больших класса по методике применения: просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) и сканирующие (СЭМ). Основное различие между ними заключается в том, что в ПЭМ электронный пучок пропускается через очень тонкие слои исследуемого вещества, с толщиной менее 1 мкм (как бы «просвечивая» эти слои насквозь), а в сканирующих микроскопах электронный пучок последовательно отражается от маленьких участков поверхности (структура поверхности и ее характерные особенности могут быть определены при этом регистрацией отраженных электронов или вторичных электронов, возникающих при взаимодействии пучка с поверхностью).

Работа с электронными микроскопами является достаточно сложной, в первую очередь из-за необходимости тщательной подготовки образцов и обеспечения высокого вакуума внутри всей экспериментальной установки. Этих недостатков лишены сканирующие электронно-зондовые микроскопы (СЭЗМ), разработанные в 1970 г.

## Основные этапы развития техники микроскопии

	Год	Результаты
Оптическая микроскопия	1873	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Изобретение Э. Аббе и др. конструкции современного оптического микроскопа, разрешающая способность которого определяется лишь дифракционными пределами, связанными с длиной волны излучения оптического диапазона (~ 200 нм)</li> <li>• Развитие идей, связанных с не световой оптикой и поиски новых решений</li> </ul>
Электронная микроскопия	1924	• Разработка теории волновой природы электронов
	1932	• Создание первого электронного микроскопа (М. Кнолл и Э. Руска)
	1935	• М. Кнолл предложил идею сканирующего электронного микроскопа
	1938	• Создание М. фон Арденне первого сканирующего электронного микроскопа
Сканирующая зондовая микроскопия	1972	• Реализация идеи сканирующего туннельного оптического микроскопа ближнего поля (СОМБП)
	1981	• Изобретение сканирующего туннельного микроскопа (СТМ)
	1986	• Изобретение атомарно-силового микроскопа (АСМ)
	1992	• Усовершенствование конструкции СОМБП, позволяющее довести пространственную разрешающую способность до 1/40 от длины облучающей волны*
* В настоящее время, используя специальную методику травления торцов оптических волокон, пространственную разрешающую способность удалось снизить до 20 нм.		

## 2.1. Принципы работы просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ)

Электрон, ускоренный в поле высокого напряжения, может рассматриваться в качестве волны и ее легко фокусировать, используя осесимметричные электрические или магнитные поля. На этом принципе основано действие ПЭМ, конструкция которого похожа на схему обычного оптического микроскопа, где вместо лучей света используются электроны. Первое устройство было создано в 1932 г. немецкими учеными М.Кноллом и Е.Руска.

В таком микроскопе источник света заменен так называемой электронной пушкой (источник электронов). Испускаемые пушкой электроны проходят через электронную линзу-конденсор (регулирующую интенсивность потока излучения и освещаемую площадь поверхности исследуемого образца), а затем через линзу-объектив проектируются на

люминесцентный экран, под которым располагается фотокамера, позволяющая переводить получаемую на экране картину в привычное фотографическое изображение. По всей траектории прохождения электронов в установке должен поддерживаться высокий вакуум.

Известно много конструкций источников высокоэнергетических электронов, наиболее простой и надежной из которых является раскаленная вольфрамовая проволока. В сложных электронных микроскопах с высоким разрешением излучение создается потоком электронов, испускаемых поверхностью кремниевого чипа (кристалла) под воздействием сильного электрического поля (эмиссия под воздействием поля). Исследуемые в ПЭМ образцы должны быть очень тонкими, поскольку именно их толщина определяет размер деталей на изображении. Требуемые сверхтонкие пластины вырезают по довольно сложным методикам либо изготавливают другими, специальными методами (ионное фрезерование и т.п.).

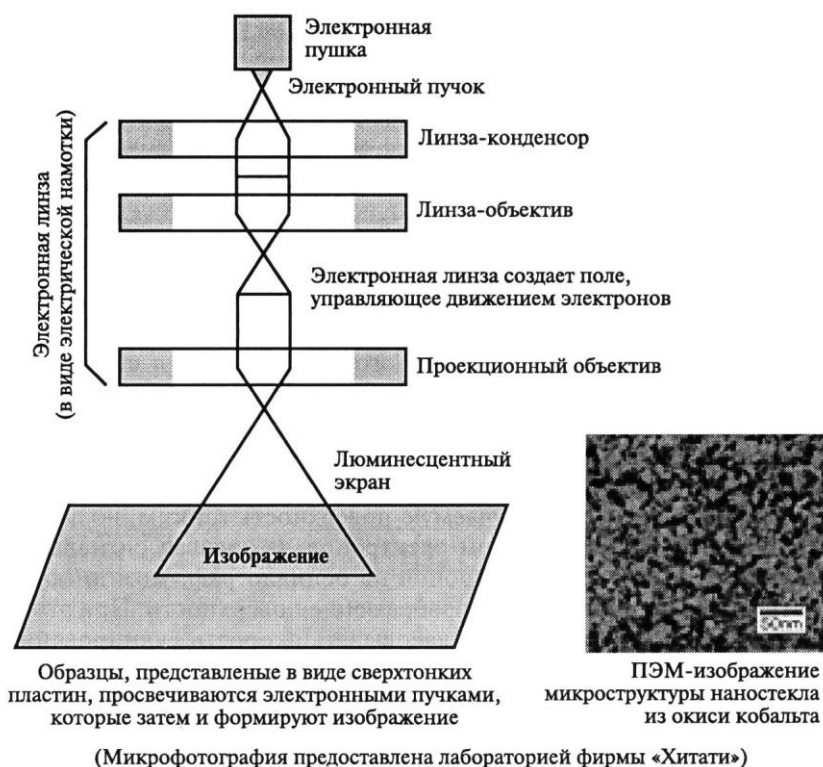


Рис. 5. Принцип работы просвечивающего электронного микроскопа

Электронный луч, просвечивая тонкий слой вещества, позволяет получать прямое изображение дефектов или неоднородностей

кристаллической структуры во внутренней части образца. Анализ дифракционных картин дает возможность установить периодичность атомных структур, а также ориентацию кристаллов. Разрешающая способность новейших ПЭМ уже составляет около 0,2 нм, что подводит к получению фотографий отдельных атомов и молекул.

На рис.5 [2] приведено изображение структуры вещества сверхтонкой пластинки из наностекла, образованного кристаллическими зернами оксида кобальта с помощью ПЭМ. На изображении можно выделить и рассмотреть морфологические особенности с размерами менее 50 нм.

## **2.2. Сканирующие электронные микроскопы**

Следующим поколением электронных микроскопов стали сканирующие электронные микроскопы (СЭМ), похожие по принципу действия на обычный телевизор. Первоначально СЭМ сильно отставали в развитии от описанных просвечивающих электронных микроскопов (несмотря на то, что идея сканирования электронных микроскопов была предложена М.Кноллом еще в 1935 г., а первая действующая установка данного типа была создана М. фон Арденне в 1936 г., т.е. практически одновременно с ПЭМ). Несмотря на это, по разным техническим причинам именно ПЭМ стали основным направлением развития электронных микроскопов.

Интерес к сканирующей электронной микроскопии возродился лишь к началу 60-х годов. Метод состоит в том, что поверхность тела сканируется электронным пучком, создаваемым внешним источником под напряжением порядка нескольких десятков киловольт. Облучаемая при таком сканировании поверхность кристалла начинает излучать либо вторичные электроны, либо кванты света, которые регистрируются, усиливаются, преобразуются по интенсивности и т.п., после чего подаются на экран электронно-лучевой трубки, создавая видимое изображение поверхности.

Методы получения увеличенного изображения в сканирующих электронных микроскопах значительно отличаются от методов, используемых в оптической и просвечивающей электронной микроскопии. Как показано на рис.6 [2], при облучении поверхности узким электронным пучком происходит эмиссия вторичных электронов. Сканируя изучаемую поверхность тонким, но достаточно интенсивным пучком электронов, и подавая сигналы от детектора вторичных электронов на осциллограф, можно получать на экране увеличенное изображение поверхности. При этом необходимо согласовывать скорость сканирования поверхности и скорость сканирования экрана осциллографа. Облучающий пучок электронов создается электронной пушкой, после чего проходит последовательно управляющую линзу-конденсатор, отклоняющую катушку, линзу-объектив и создает на поверхности образца небольшое освещенное пятно, размеры которого можно регулировать управляющей системой. При этом возникают вторичные и отраженные электроны, число которых зависит от интересующих нас характеристик поверхности (шероховатость, атомный состав, электрический потенциал освещаемого участка кристалла и т.п.). Замеряя и анализируя интенсивность таких электронов, можно получить на мониторе увеличенную картину конкретного участка поверхности и перевести его в фотографическое изображение. Аналогично для просвечивающих электронных микроскопов, внутри СЭМ тоже необходимо поддерживать высокий вакуум.

Хотя развитие техники сканирующих электронных микроскопов долгое время отставало от развития просвечивающих, за последние годы техника СЭМ достигла высоких результатов. Были созданы новые типы специализированных СЭМ (высокого разрешения для исследования полупроводников, с повышенной точностью контроля длины волны и т.д.), а их разрешающая способность уже достигла 0,5 нм. Примером возможностей современных СЭМ может служить приведенная в правой нижней части рис.6 [2] микрофотография углеродной нанотрубки.

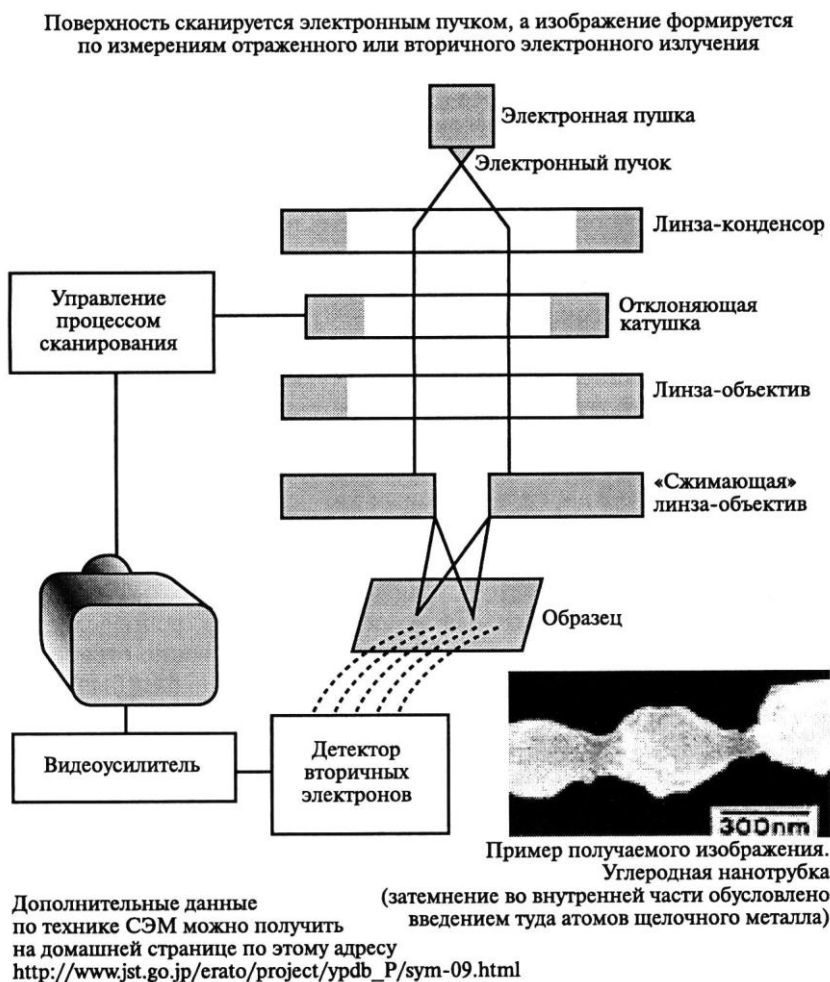


Рис.6. Принципы работы сканирующего электронного микроскопа

### 2.3. Сканирующие зондовые микроскопы

Существует много типов устройств, называемых сканирующими зондовыми микроскопами, среди которых стоит отметить сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), атомарно-силовой микроскоп (АСМ), сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП) и т.п. Характерной особенностью этих микроскопов является то, что они сканируют поверхность исследуемого образца при помощи зонда или щупа в виде крошечной металлической иглки (рис.7, [2]). Такие микроскопы обладают повышенной разрешающей способностью (по сравнению с обычными электронными микроскопами) по отношению к вертикальной координате излучаемого объекта. В частности, они могут создавать

изображение профиля поверхности твердого тела с точностью до размеров отдельного атома или молекулы. Например, уже самый первый сканирующий туннельный микроскоп, созданный в 1981 г. сотрудниками лаборатории фирмы ИБМ (IBM) в Цюрихе (Швейцария) позволил фиксировать положения конкретных атомов. В таких микроскопах атомарная структура изучается за счет регистрации туннельного тока, протекающего между зондом и изучаемым участком поверхности. Величина туннельного тока определяется структурными особенностями этой поверхности, имеющими атомарные размеры, вследствие чего по изменениям туннельного тока при сканировании можно воссоздать соответствующее изображение.

Поскольку в этом методе измеряется электрический ток, его можно применить только для исследования электропроводящих материалов и поверхностей, что существенно ограничивает возможности исследований. Однако уже в 1986 г. была разработана конструкция атомарно-силового микроскопа (АСМ), который позволяет получать изображения и материалов-изоляторов. В АСМ измеряются силы взаимодействия между атомами зонда и атомами поверхности (радиус действия этих сил также соответствует атомарной точности). Дальнейшим развитием идеи СЭМ стали сканирующие оптические микроскопы ближнего поля.

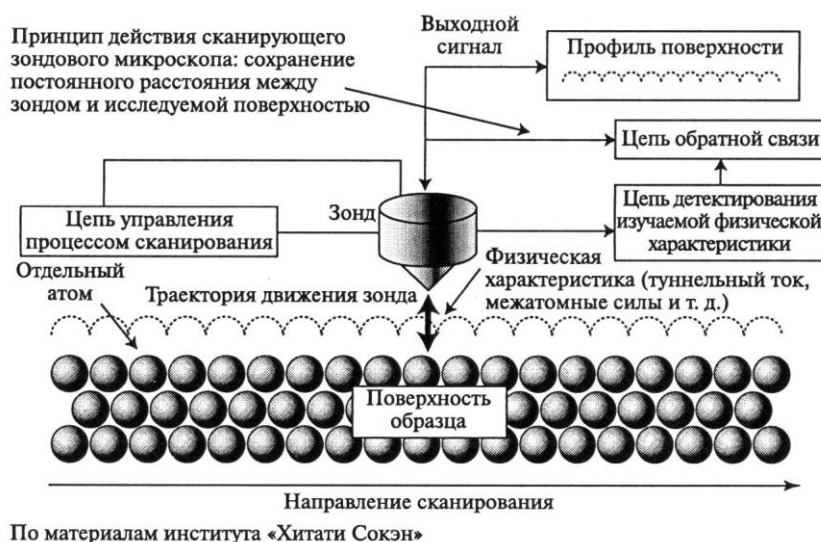


Рис.7. Принципы работы сканирующего зондового микроскопа



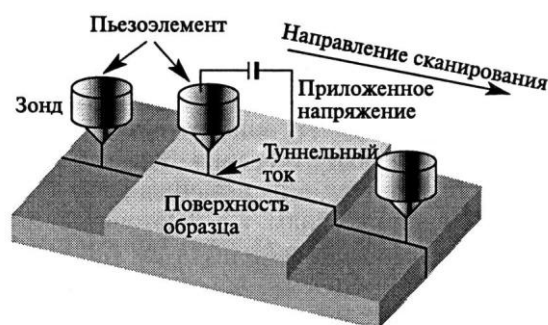
Сканирующие зондовые микроскопы могут использоваться не только для изучения поверхностей с атомарной точностью, но и для работы в других режимах (например, для измерения электрического или магнитного полей, распределения электростатического потенциала поверхности и т.п.). Их применение уже стимулировало значительный прогресс в исследованиях разнообразных полупроводниковых, металлических и биологических материалов. Помимо этого, в последнее время технику СЭМ стали использовать и для гораздо более важных целей, а именно, для сверхточной обработки поверхностей материалов и для целенаправленной манипуляции отдельными атомами и молекулами. Это открывает исключительно заманчивые перспективы и в научных, и в технологических исследованиях (совершенно новые возможности обработки вещества, модификация свойств поверхности, повышение точности обработки и многое другое).

#### **2.4. Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа**

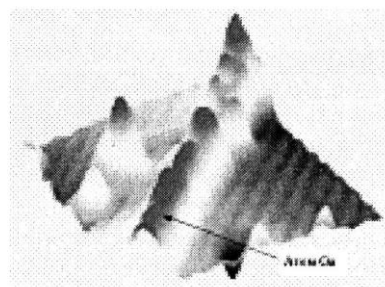
Самый первый сканирующий туннельный микроскоп был создан в Цюрихе сотрудниками лаборатории фирмы ИБМ (IBM) Г.Бинингом и Г.Рорером. Принцип его действия основан на «туннельном эффекте», позволяющим наблюдать и даже контролировать положение отдельных атомов, то есть работать с точностью до нескольких ангстрем ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ), которая на сегодняшний день является максимальной для всех существующих научных и технических методов.

Главным элементом сканирующих туннельных микроскопов выступает очень тонкий металлический зонд (щуп или просто игла),двигающийся вдоль поверхности. Между зондом и поверхностью приложено электрическое напряжение, в результате чего возникает туннельный ток, величина которого позволяет фиксировать неоднородности или иные особенности исследуемой поверхности. При этом зонд должен находиться на расстоянии  $1 \text{ мкм}$  ( $10^{-6} \text{ м}$ ) от образца, что является условием возникновения и

поддержания туннельного тока (при более малых расстояниях возникает сильный электрический ток обычного типа, а при больших – туннельный ток становится исчезающе малым). Положение зонда определяется некоторым фиксированным значением туннельного тока. В процессе сканирования зондом (аналогично лучу в электронной трубке телевизора) получается высокоточная картина состояния поверхности. При идеальной остроте зонда (когда на его острие будет находиться только один атом) точность описания будет соответствовать отдельным атомам. Небольшие изменения величины туннельного тока могут означать, например, изменения ориентации атома на поверхности и т.п.



Колебания пьезоэлемента соответствуют величине туннельного тока



Образец получаемых изображений поверхности кремния, на которую нанесен один «ряд» атомов галлия

Рис.8. Принципы работы сканирующего туннельного микроскопа

В реальных установках нет возможности использовать столь тонкие, атомарные зонды, применяются пьезоэлементы из специальной керамики, в которой изменения приложенного электрического напряжения вызывают механическое сжатие. Такие пьезоэлементы уже широко применяются и в бытовой технике, когда необходимо перевести электрические сигналы в механические колебания (например, для подачи звуковых сигналов в электронных часах и других устройствах). Технические проблемы работы с

СТМ обусловлены тем, что движение зонда вдоль поверхности должно регистрироваться и контролироваться с исключительно высокой, атомарной точностью.

На рис.8 [2] проведена принципиальная схема работы сканирующего туннельного микроскопа и пример получаемых при этом СТМ-изображений поверхности. Изображение соответствует поверхности кристаллического кремния, на которую нанесен один слой атомов галлия.

## **2.5. Работа атомно-силового микроскопа**

Как уже отмечалось, сканирующие туннельные микроскопы могут применяться только для изучения поверхности проводников. Этот существенный недостаток методики стимулировал дальнейшие разработки, в результате чего уже в 1986 г. одновременно в двух исследовательских центрах: в цюрихской лаборатории фирмы ИБМ и в Стэнфордском университете в США был создан новый тип электронного микроскопа, позволяющий изучать поверхность изоляторов. В этом устройстве, получившем название атомарно-силового микроскопа (АСМ), используются измерения межатомных сил. В АСМ зонд прикреплен к концу плоской пружины (кронштейна) и его положение определяется величиной межатомных сил, возникающих между острием зонда и атомами поверхности. Таким образом, в этом приборе измеряемой физической величиной (то есть параметром) выступают непосредственно силы взаимодействия между атомами, величина которых определяется шероховатостью конкретного участка поверхности в точке измерения. Эти силы являются отталкивающими по характеру, а их величина может быть выражена в привычных единицах силы – ньютонах (в абсолютном значении эти силы соответствуют наноньютонам, нН). В остальном принцип действия атомарно-силового микроскопа остается прежним: поверхность сканируется зондом с тщательной регистрацией положения и контролем расстояния

между зондом и образцом, после чего полученная информация переводится в изображение.

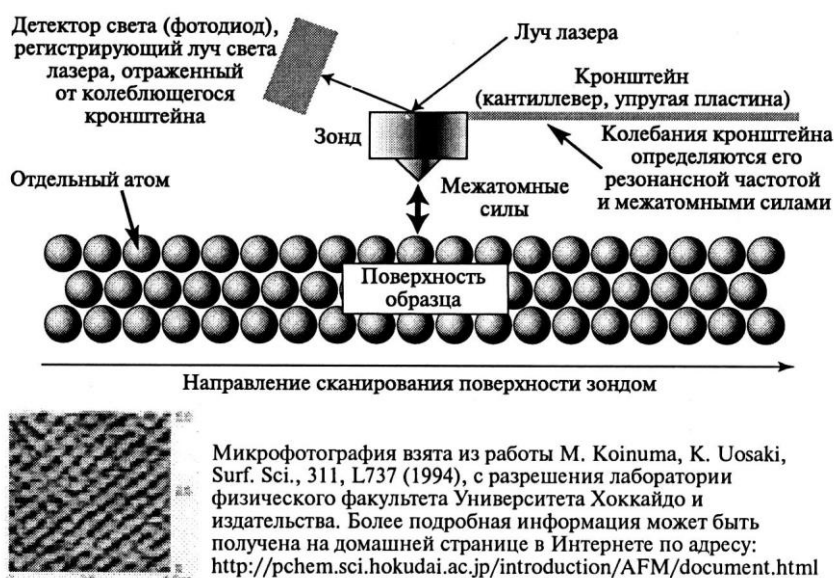


Рис.9. Принципы работы атомно-силового микроскопа

Величина межатомных сил, возникающих между острием зонда и атомами конкретного участка шероховатой поверхности, соответствует степени изгиба пластины-кронштейна, которую можно измерить с высокой точностью, регистрируя отраженный пластиной лазерный луч при помощи обычного оптического детектора (фотодиод), как показано на рис.9 [2].

АСМ позволяет получать изображение поверхности с очень высокой точностью (вплоть до ангстремов), превышающей точность сканирующих туннельных микроскопов. Это объясняется тем, что в АСМ нет ограничений на близость острия зонда к исследуемой поверхности, так как АСМ применяют для изучения материалов-диэлектриков, в которых токи не возникают. Изобретение АСМ стало очень важной вехой в изучении атомарной структуры непроводящих материалов вообще.

Кроме того, точность АСМ может быть повышена за счет улучшения характеристик материала кронштейна. Возникающие в кронштейне слабые упругие напряжения регистрируются с достаточно высокой точностью (около 1нН), что соответствует атомарному уровню разрешения для

структуры. Информация о поверхности проводящих материалов, получаемая с помощью АСМ, может рассматриваться как дополнительная по отношению к результатам измерений сканирующим зондовым микроскопом, что создает дополнительные возможности для анализа и сравнения данных. В последнее время АСМ стали применять в экспериментах по измерению некоторых других характеристик поверхности (например, магнитных или электростатических сил, а также адсорбционных и иных параметров). В нижней части рис.9 [2] показано АСМ-изображение поверхности электрода, изготовленного из арсенида галлия (GaAs). Расстояние между атомами в решетке составляет около 0,4 нм, что вполне достаточно для их индивидуальной идентификации.

## **2.6. Принцип работы сканирующего оптического микроскопа ближнего поля (СОМБП)**

История развития сканирующих оптических микроскопов ближнего поля (и связанных с ними сканирующих зондовых микроскопов) является достаточно длительной, поскольку теоретически основной принцип их действия был разработан еще в 1928 г. Первые конструкции устройств таких типов были предложены в 1956 г., однако из-за технических сложностей (связанных, главным образом, с использованием микроволновой техники с длинами волн около 3 см) первые практические испытания и эксперименты по методике ближнего поля были проведены лишь в 1972 г.

С 1981 г. фактически началась эпоха бурного развития зондовых электронных микроскопов (СТМ, АСМ, СЗМ), что еще на какое-то время отвлекло внимание от оптических микроскопов ближнего поля и задержало их развитие, однако позднее, в начале 90-х годов интерес к СОМБП возродился, что можно (по крайней мере, частично) связать с заметным прогрессом в технике изготовления и обработки оптических волокон. В 1992 г. на СОМБП была получена пространственная разрешающая

способность в  $1/40$  от длины волны падающего света, и в настоящее время, применяя для заострения концов оптических волокон сложную технику травления, эту величину можно довести до 20 нм.

В СЗМ поверхность образца сканируется зондом (по аналогии с калькированием). Уже отмечалось, что такое сканирование нельзя осуществить оптическими микроскопами, поскольку разрешающая способность последних ограничена длиной волны видимого света (дифракционный предел) и не может быть выше нескольких сотен нм.

Принцип работы СОМБП связан с тем, что на очень близких расстояниях от поверхности зеркала (то есть на расстояниях много меньших длины волны падающего света) в области ближнего поля возникают «постоянно рождающиеся» (*ever nascent*) волны, обусловленные полным отражением света от облучаемой поверхности.

Интенсивность такого излучения ближнего поля резко падает с увеличением расстояния от поверхности, однако длина его волны при этом не изменяется. Такое излучение можно рассматривать в качестве независимого отраженного луча, пользуясь обычными приемами (например, при помощи собирающей линзы и фотоэлектронного умножителя). Метод позволяет сканировать поверхность образца, аналогично туннельному и атомарно-силовому микроскопу, а его разрешающая способность при этом соответствует длинам «порождаемых» волн.

СОМБП позволяет получать оптическую информацию о строении поверхности образца в нанометровом масштабе и поэтому представляется весьма перспективным для исследований и применения в области оптических запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи, а также для технологий оптической микрообработки поверхностей.

На рис.10 [2] представлена СОМБП-фотография, иллюстрирующая формирование 1 бита информации за счет фазовых переходов в записывающей среде.



Рис.10. Принцип работы сканирующего оптического микроскопа ближнего поля

### 3. Инструменты для создания наноструктур

#### 3.1. Наноскопическая литография

Литография (от греч. *litos* – камень и *grapho* – пишу) – способ печатания, при котором рисунок наносят на плоскую поверхность специального камня (известняка) жирным веществом, а пробельные участки увлажняют и делают таким образом невосприимчивыми к краске.

Многие разновидности мелкомасштабной литографии работают примерно по описанной схеме. В общих методах, используемых для создания современных компьютерных чипов, обычно применяется оптическая или рентгеновская литография, в которой маска делается химическими методами, а затем свет проходя сквозь эту маску, создает нужную структуру чипа. Чтобы понять это, можно провести аналогию с шелкотрафаретом для футболки.

Наноскопическая литография в действительности не может использовать видимый свет, поскольку длина волны видимого света составляет всего 400 нм, поэтому структуры, имеющие меньший размер, трудно получить

непосредственно этим методом. Это одна из причин того, что применение закона Мура в наном мире требует совершенно новых методов подготовки.

*Закон Мура* – объем пространства, необходимый для установки транзистора на чип, сокращается вдвое примерно каждые 18 месяцев.

Существует несколько методов получения мелкомасштабных литографий, например, импринт-литография. Этот метод работает также, как резиновая печать, которую можно увидеть в канцелярии. На резиновой (в данном случае используется резиноподобный кремниевый-кислородный полимер) поверхности вырезается узор, а затем поверхность «резинки» покрывается молекулярными чернилами, после чего можно получить отпечаток например, на бумаге. Так, мелкомасштабные печати используются на металле, полимере, керамике и др. Мелкомасштабная печать сложнее, но намного дешевле, и ее можно использовать для получения множества копий. Изначально печати работали в микронном масштабе, но недавние достижения принесли эту технологию в наном мир.

### **3.2. Перьевая нанолитография**

Один способ построения произвольных структур на поверхностях – это записать их точно так же, как записываются чернильные линии с помощью перьевой ручки. Чтобы сделать такие линии в наномасштабе, необходимо иметь наноручку. Зонды атомного микроскопа являются идеальными наноручками. В честь перьевых ручек данный метод в наном мире был назван перьевой нанолитографией (*dip pen nanolithography DPN*). Принцип перьевой нанолитографии иллюстрируется на рис.11 [1]. В перьевой нанолитографии резервуар «чернил» (атомов или молекул) хранится на кончике сканирующего зонда, который передвигается по поверхности, оставляя за собой линии и узоры.



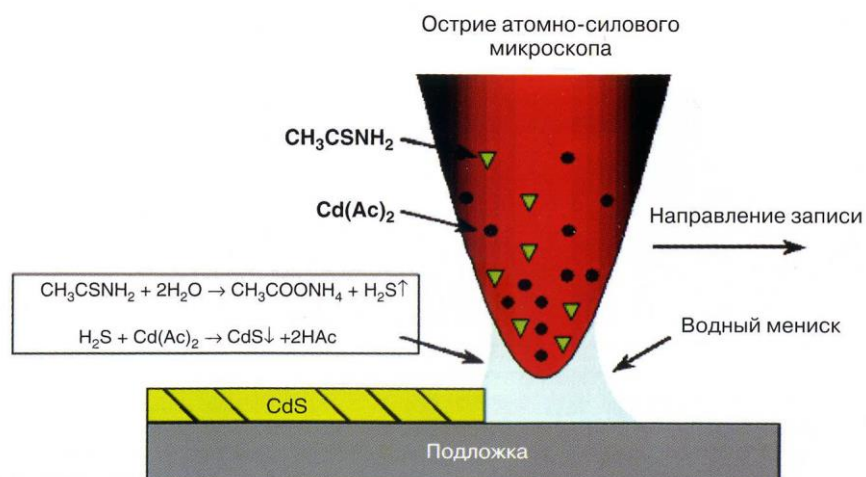


Рис.11. Принцип нанолитографии в применении к нанесению наноструктур CdS на поверхности слюды и SiO<sub>2</sub>

Перьевая нанолитография, разработанная Ч.Миркиным и его сотрудниками в Нортвестернском университете, имеет несколько преимуществ, важнейшими из которых являются такие: в качестве наночернил можно использовать почти все, что угодно, а писать можно практически на любой поверхности. Кроме того, перьевую нанолитографию можно использовать для получения практически любой структуры с произвольной детализацией или сложностью, поскольку щупами AFM относительно легко манипулировать. Данный факт делает перьевую нанолитографию предпочтительной техникой при создании новых и сложных структур в небольших объемах. Недостаток процесса – он очень медленный, в отличие от импринт-литографии. Это похоже на разницу между ручными иллюстрациями и ранней полиграфией. Чтобы улучшить такое положение дел, проводятся различные исследования, которыми, в основном, занимается развивающаяся компания Наноинк (NanoInk).

### 3.3. Электронно-лучевая литография

Уже говорилось, что современная промышленная литография с помощью света ограничивается созданием элементов, не превышающих используемую длину волны. Несмотря на то, что данное ограничение можно

в принципе обойти, используя свет с меньшей длиной волны, подобное решение может привести только к проблемам. Свет с меньшей длиной волны имеет большую энергию, так что могут возникнуть неприятные побочные эффекты, такие как сдувание элемента, который пытаются создать непосредственно с поверхности (представьте, что вы поливаете цветы из пожарного шланга).

Альтернативой является использование электронов вместо света. Данная электронно-лучевая литография может применяться для создания структур в наномасштабе. На рис.12 [3] показано два электрода, сделанных с использованием электронно-лучевой литографии для спрямления платиновых нанопроводов. Структура, пересекающая наноскопические электроды – это одна молекула, углеродная нанотрубка.

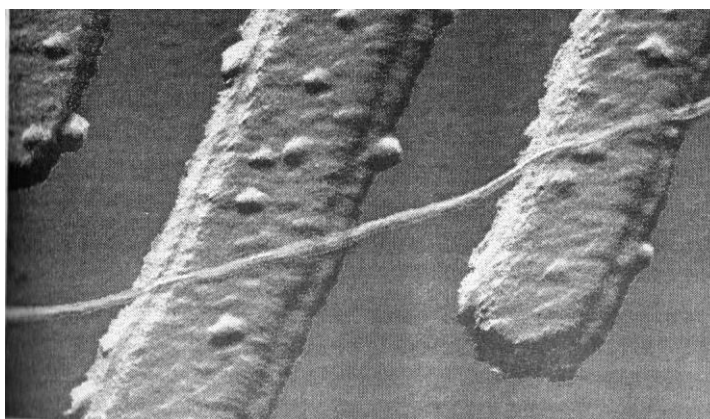


Рис.12. Два электрода, полученные с использованием электронно-лучевой литографии. Светлая горизонтальная структура – углеродная нанотрубка

Электронно-лучевая литография также применяется в современном производстве микроэлектроники и является подходом, который мог бы позволить выполнять закон Мура, пока наноскопические свойства не займут соответствующее место.

### **3.4. Молекулярный синтез**

Производство молекул с конкретными молекулярными структурами является одной из наиболее активных и удивительных отраслей химии.

Молекулярный синтез включает создание специфических молекул для специальных. Либо для чисто научных целей, либо для целей специальных приложений. Значительная работа по молекулярному синтезу выполняется в фармакологических компаниях и многие современные лекарства, включая *пенициллин*, *липитор*, *таксол* и *виагру*, являются продуктами сложного органического синтеза.

Производство наноструктур с заданной геометрией в определенных местах поверхности означает следующий шаг к формированию молекул. Помимо получения наноструктур с конкретными химическими свойствами и создания молекул наноскопический синтез должен также включать вопросы физических свойств при построении наноструктур. Например, некоторые технологии доставки медикаментов включают получение активных элементов от лекарств и упаковку их в наноскопические оболочки, что позволяет проходить им в те участки тела, куда они не могли проникнуть раньше. Чтобы это сделать, лекарство должно вводиться в молекулярную оболочку и здесь есть только физическое взаимодействие между двумя указанными элементами без химической связи.

Все техники, включающие манипуляции отдельными атомами, слишком медленные, громоздкие, особенно если нужно создать массивный материал или даже достаточное количество инкапсулированного лекарства для лечения человека.

### **3.5. Самосборка**

Проблема большинства технологий при сборке наноструктур заключается в том, что они очень напоминают ручную работу. В любом случае мы пытаемся реализовать наши желания на данных очень маленьких объектах и манипулировать ими и настраивать их так, как нам этого хочется. Ну не великолепно ли было бы, если бы мы могли смешать реагенты и

получить наноструктуры, просто позволив молекулам рассортировать самих себя!

Метод реализации именно такого сценария называется самосборкой. Принцип самосборки состоит в том, что молекулы всегда стремятся перейти на самый нижний из доступных для них уровней энергии. Если этого можно добиться, соединившись с другими молекулами, молекулы соединятся. Если поможет переориентация их физических положений, молекулы переориентируются.

Для молекулы это означает, что она пытается минимизировать другие типы энергии. Согласно закону Кулона, это чаще всего силы, определяемые взаимодействием зарядов. Методы самосборки основываются на идее создания таких компонентов, которые подобно стрелке компаса, естественно организуют себя так, как требуется нам.

Силы, задействованные в самосборке, обычно слабее связывающих сил, удерживающих молекулы вместе. Это слабые взаимодействия кулоновского типа, которые повсеместно проявляются в природе. Например, водородная связь, которая связывает водород одной молекулы жидкой воды с атомом кислорода другой и не дает молекулам стать водяным паром при комнатной температуре. Водородные связи также помогают удерживать белки в определенной трехмерной структуре, что необходимо для выполнения их биологической функции.

Существуют и другие слабые взаимодействия, включая гидрофобные, позволяющие маслу (нефти) разливаться на поверхности воды. Мультиполярные взаимодействия возникают между структурами, каждая из которых не имеет полного заряда (так что это не похоже на электронное взаимодействие с другими электронами, которое является сильным кулоновским взаимодействием). Такие обычно слабые мультиполярные взаимодействия достаточно сильны для того, чтобы создавать очень сложные структуры.

При самосборке наноконструктор вводит определенные атомы и молекулы на поверхность или на ранее собранную наноструктуру, затем молекулы выравнивают себя в определенных положениях, иногда формируя слабые связи, а иногда – сильные ковалентные связи, минимизируя общую энергию.

Большим преимуществом самосборки является возможность подготовки больших структур без необходимости настраивать отдельные наноструктуры (что приходится делать при построении нанообъектов с помощью атомного микроскопа, сканирующего микроскопа и перьевой литографии). Самосборка почти наверняка станет предпочтительным методом создания больших наноструктурных массивов, таких как компьютерные запоминающие устройства и логические схемы, которые должны возникнуть, если закон Мура будет выполняться на протяжении следующего десятилетия.

Самосборка не ограничивается сферой электроники. Самособирающиеся структуры можно использовать для таких прикладных отраслей, как защита поверхности от коррозии или придание поверхности таких свойств, как скользкость, липкость, влажность и сухость.

Самосборка – это самая важная из всех технологий нанопроизводства из-за ее универсальности, способности производить структуры на различных масштабах длины и низкой стоимости.

### **3.6. Наноскопическое выращивание кристаллов**

Другой разновидностью самосборки является выращивание кристаллов. Кристаллы, подобные солям и состоящие из ионов, называются ионными. Кристаллы, состоящие из атомов, называются атомными, а из молекул – молекулярными. Таким образом, хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ) – это ионный кристалл, а сахароза ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) – это молекулярный кристалл.

Выращивание кристаллов – это частично наука, частично искусство. Кристаллы можно выращивать из раствора, используя кристаллы-зародыши,

путем введения небольшого кристалла (затравки) в среду, где имеются компоненты этого материала (обычно это раствор), после чего происходит контролируемый рост более крупного монокристалла. Кремниевые блоки, используемые для создания микрочипов, создаются, или «выращиваются», именно таким образом.

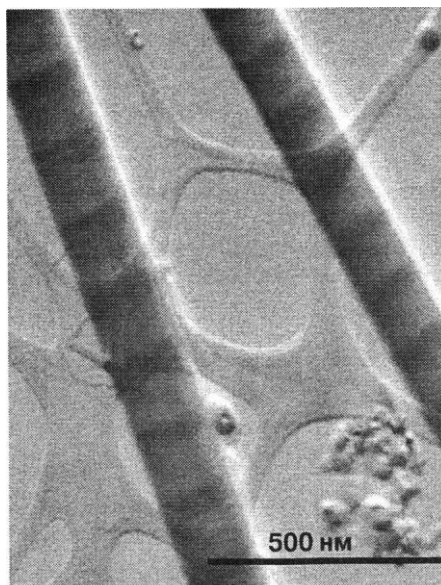


Рис.13. Два параллельных нанопровода. Светлый цвет — кремний, темный — кремний/германий

Разумно выбирая кристаллы-зародыши и условия роста, можно сделать так, чтобы кристаллы имели необычные формы. Ч.Либер с сотрудниками в Гарвардском университете использовали наноразмерные кристаллы для выращивания длинных, стержнеподобных кристаллов углеродных нанотрубок, таких структур, как фосфид иридия или арсенид галлия, и таких атомных кристаллов, как кремний. Данные нанопровода (один представлен на рис.13, [3]) имеют поразительные проводящие свойства, а также используются во многих областях оптики и электроники.

### 3.7. Полимеризация

Полимеризация является широко используемой схемой для получения наноразмерных материалов и даже более крупных, например, действие

эпоксидного клея заключается в создании длинноцепочечных полимеров при смешивании двух компонентов эпоксидной смолы.

Обычно такие промышленные полимеры, как полистирол, полиэтилен или поливинилхлорид, получают построением очень больших молекул с различными структурами, идущими последовательно. Управляемая полимеризация, в которой один мономер последовательно соединяется с другим, очень важна для построения специфических заданных структур.

Построение цепочек ДНК важно по многим соображениям. В современной биотехнологии данные цепочки используются для создания новых биологических структур (лекарственные препараты, биосовместимые материалы, белки), основанных на способности бактерий воспроизводить себя. Синтезированные шаблоны ДНК вводятся в ДНК бактерии, и бактерия затем производит множество копий данного белка. Модификация ДНК бактерии производится с использованием ряда химических превращений. Генные машины подготавливают специфические короткие олигонуклеотиды для модификации ДНК бактерии, продолжая этот процесс для создания выбранного белка. Это позволяет эффективно строить белковые фабрики для получения практически любого выбранного протеина. Пример того, как это можно использовать - получение белка инсулина для лечения диабета.

Комбинация конкретных коротких цепочек ДНК и самосборка широко используются для получения материалов, в которых единственная цепочка ДНК связывается с другой цепочкой ДНК. Данный процесс, называемый скрещиванием, показан на рис.14 [3].

Основание ДНК А всегда образует пару с Т, а Г – с Ц. На рис.14 [3] идеальное соответствие слева дает более плотную, более сильную связь, чем неидеально согласованный набор. Данный тип самосборки является подарком природы – именно так ДНК дублируется, что позволяет клеткам делиться. Многие разновидности данного дополнительного молекулярного распознавания используются в нанонауке.

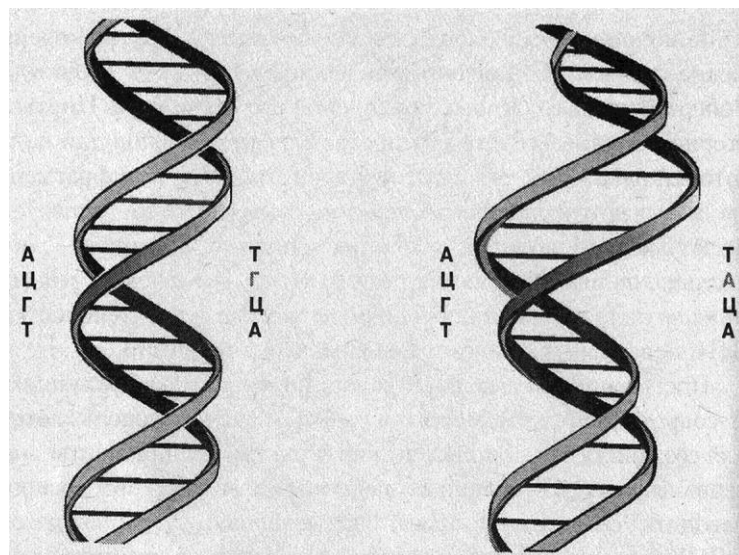


Рис.14. Схема процесса скрещивания ДНК. Слева показано, как цепочка ДНК правильно связывается со своим дополнением, а справа – как из-за ошибки не может возникнуть связь

### 3.8. Нанокирпичики и строительные блоки

Наноструктуры должны собираться из компонентов. Фундаментальными составляющими являются атомы 91 встречающегося в природе элемента. Но начинать с отдельных атомов неэффективно. Преимущества и недостатки этого подхода раскрываются при построении наноструктур атомного масштаба с использованием сканирующих микроскопов, особенно, если пытаться создать микроскопический объем материала, а не построить единую наноскопическую машину. Р.Смэлли – лауреат Нобелевской премии 1996 г. за работу с наноструктурами, оценил, что наномашине потребуется 19 миллионов лет, чтобы получить несколько десятков граммов материала, составляя его атом за атомом, поскольку число атомов в подобной структуре составляет число с 23 нулями. Если бы размер одного атома был равен по объему чайной ложке воды, такое число атомов было бы сравнимо по размерам с Тихим океаном.

Исключительно важной особенностью наноматериалов состоит в возможности очень плавного изменения их фундаментальных свойств (например, намагниченности, оптических свойств, в частности, окраски,



точки плавления – см.рис.15, [1], твердости и т.д.) по отношению к объемным материалам того же химического состава. В то время как изменения объемных свойств, например, точки плавления и жесткости, связано с поверхностным взаимодействием наночастиц, зависимость электронных свойств от размера возникает за счет квантовых эффектов.

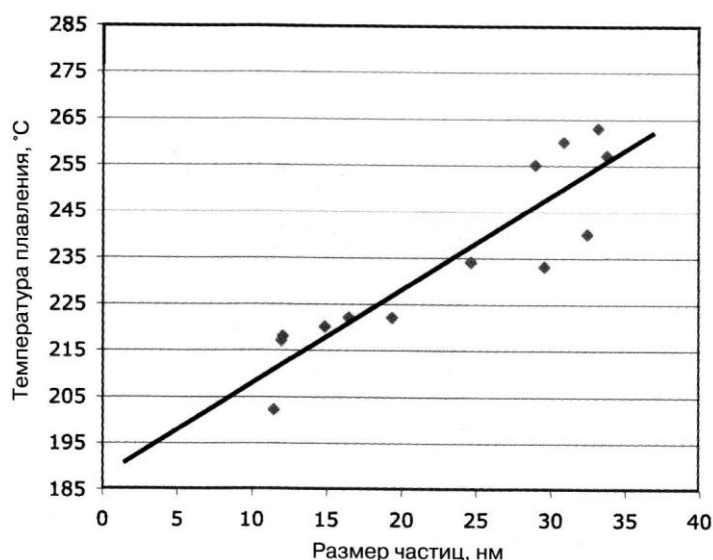


Рис.15. Снижение температуры плавления золота как функция диаметра наночастиц. Точка плавления объемного золота составляет 1064°C

Обычно наноструктуры строятся, начиная с больших компоновочных блоков или молекул. Этот процесс можно представить как большой конструктор «Лего». Иногда эти части – обычные небольшие молекулы. Слабое взаимодействие серусодержащей группы с поверхностью золота часто используется для построения вязких клейких или обычных пленкообразных длинных молекул, оканчивающихся атомом серы на поверхности золота. Данные молекулы называются алкановыми тиолами. «Алкановый» представляет собой длинную углеродную цепочку того же типа, что и в молекуле полиэтилена. «Тиолом» называется концевой атом серы, которая связывается (самособирается) на поверхности золота с формированием монослоя. Монослой может иметь нанометровую толщину и значительные длину и ширину. Он построен не из отдельных атомов, а из молекул на поверхности золота.

Помимо отдельных молекул того типа, что повсеместно используются в традиционных химических лабораториях, для сборки наноструктур используются некоторые совсем новые полумолекулярные строительные блоки. Двумя такими наноструктурами являются углеродные нанотрубки (впервые полученные С.Идзсимой в Токио) (рис.16, [2]) и наностержни, которые можно сделать из кремния, других полупроводников, металлов или даже диэлектриков. Данные наностержни производятся с использованием нестандартных методов химии растворов, но затем они могут самособираться в большие наноразмерные структуры.

Известны два основных типа первичных наноразмерных строительных блоков, которые составляют основу материалов и устройств:

- нульмерные (0Д – наночастицы, нанокластеры, нанокристаллы);
- одномерные (1Д – нанотрубки, нановолокно, нанопроволока).

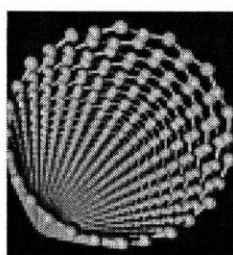
Открытие углеродных нанотрубок профессором Сумио Идзсима —  
важное событие в истории мировой науки!

#### Научные задачи

Модификация полупроводников  
Получение материалов с высоким магнитным  
сопротивлением  
Возможность адсорбции и удержания водорода  
Изменение проводимости металлов  
Получение и организация производства  
полупроводников, водород-удерживающих материалов  
и т. п. для конкретных изделий  
(электроника, топливные элементы и т. д.)

#### Технические проблемы

Изготовление однослойных  
углеродных нанотрубок  
Организация  
крупномасштабного  
промышленного  
производства



Модельная структура углеродной нанотрубки  
Фотография предоставлена фирмой  
«Нихон дэнки кабусики кайся»

Рис.16. Углеродные нанотрубки

Непосредственное введение этих нанодеталей в существующие материалы для улучшения их свойств часто называется инкрементальной нанотехнологией. Однако самосборка наноразмерных строительных блоков в двух-трехмерные структуры может привести к совершенно новым

устройствам и функциональным возможностям, и носит название эволюционной нанотехнологии.

#### 4. Нульмерные наноматериалы

Нульмерные структуры – это простейшие типы строительных блоков, их диаметр составляет менее 100 нм.

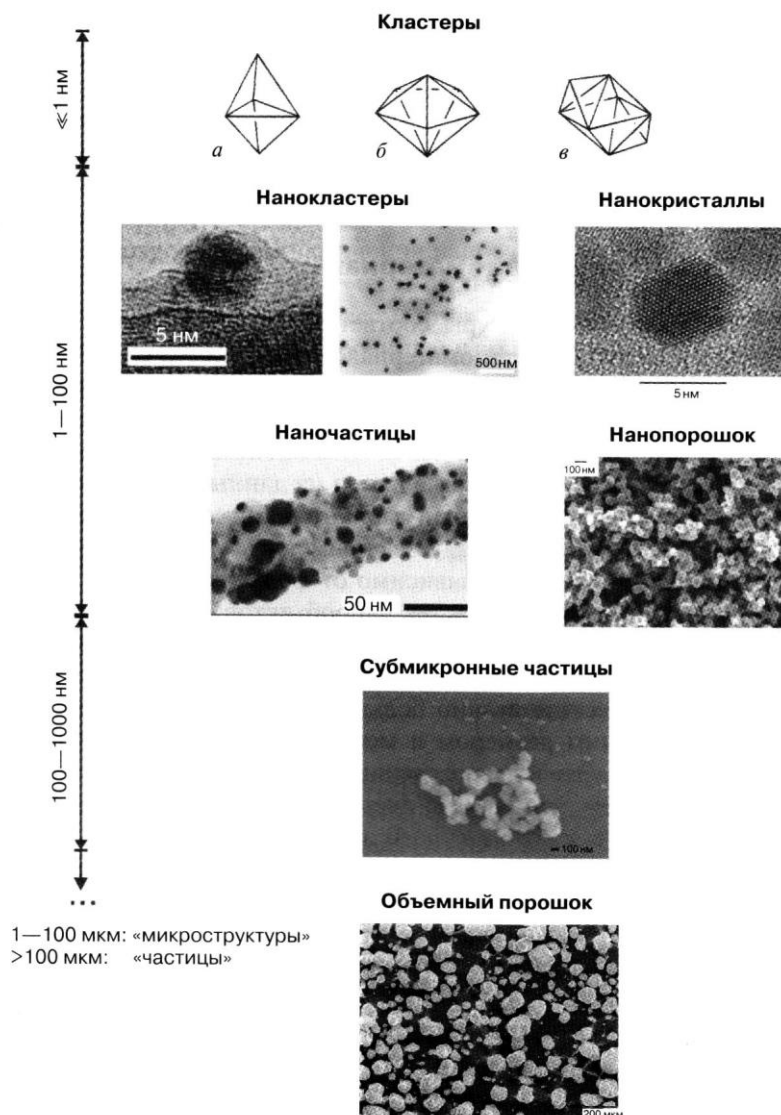


Рис.17. Номенклатура нульмерных наноструктур. Показаны клеточные молекулы молекулярных *кластеров* с точно определенным размером: *а* –  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{60}]$ ; *б* –  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{18}]$ ; *в* –  $-\text{Os}_5(\text{CO})_{22}]^{2-}$ . Напротив, термин *нанокластер* следует применять к нульмерным структурам с гомогенным распределением по размеру. *Наночастицы* обладают большим разнообразием размеров и форм. *Нанокристаллы* обладают четкой упорядоченной структурой, как показано на примере индивидуального нанокристалла CdSe. В отличие от нанокристаллов, *нанопорошок* состоит из наноразмерных аморфных частей. Диапазон размеров между нано- и макро- носит название субмикронного. Деление масштаба на фотографии объемного порошка составляет 200 мкм

Термин «наночастицы» (рис.17, [1]) рекомендуется применять для обозначения всех нульмерных независимо от формы и размера, если он укладывается в нанодиапазон, а также нанообъектов, которые аморфны и обладают неправильной формой (нульмерные объекты более 10 нм с дисперсией по размеру  $\geq 15\%$ ). Для объектов с меньшим размером и меньшей дисперсией больше подходит название «нанокластеры». По аналогии с объемными материалами, агломерат некристаллических наноразмерных субъединиц следует называть «нанопорошком».

Важно знать разницу между наночастицами (нанокластерами) и традиционными коллоидами (табл.5, [1]). Он применяется к суспензиям жидких и твердых тел (молоко, краски, масло, дым, туман и т.д.). Хотя в обоих случаях размеры частиц оказываются в нанодиапазоне, основная разница между нано- и коллоидными частицами состоит в том, что размер и состав наночастиц и нанокластеров в отличие от коллоидов можно контролировать, например, нанокластеры:  $\text{Os}_5(\text{CO})_{60}$ ;  $\text{Os}_5(\text{CO})_{18}$  и  $\text{Os}_8(\text{CO})_{22}$ .

Таблица 5

Сравнение нульмерных наноструктур и традиционных коллоидных систем

Наночастицы, нанокластеры	Коллоиды
Размер 1-100 нм (нанокластеры 1-10 нм)	Размер обычно превышает 10 нм
Гомогенный химический состав	Состав, как правило, определяется нечетко
Дисперсия распределения по размеру не более 15% (для нанокластеров меньше, чем для наночастиц)	Дисперсия больше 15%
Воспроизводимый синтез (контроль размера, формы и состава)	Низкая воспроизводимость, особенно формы и размера частиц
Воспроизводимые физические свойства и каталитическая активность	Свойства практически невоспроизводимы (например, каталитические)
Растворимы в полярных (или неполярных) растворителях (в зависимости от катализатора)	Как правило, растворимы только в полярных растворителях
Наружные поверхности не содержат сорбированных молекул	Содержат поверхностные активные группы (-OH, -X и т.д.)

Предложенная номенклатура относится к аморфным нульмерным наноструктурам. По аналогии с объемными материалами, любой

кристаллический наноматериал следует считать нанокристаллическим. Этот термин уместно относить лишь к монокристаллическим материалам, если часть его все же аморфна, уместнее, в зависимости от размеров, пользоваться термином «наночастица» или «нанокластер». Для определения кристалличности наноматериалов используется просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), особенно в сочетании с электронной дифракцией (рис.18, [1]).

Особым случаем нанокристаллов полупроводников являются «квантовые точки» (рис.19, [1]). Обычно размер этих нанообъектов составляет 1-30 нм, в зависимости от состава. Квантовые точки находят применение в качестве сенсоров, а также рабочих тел лазеров и светоизлучающих устройств.

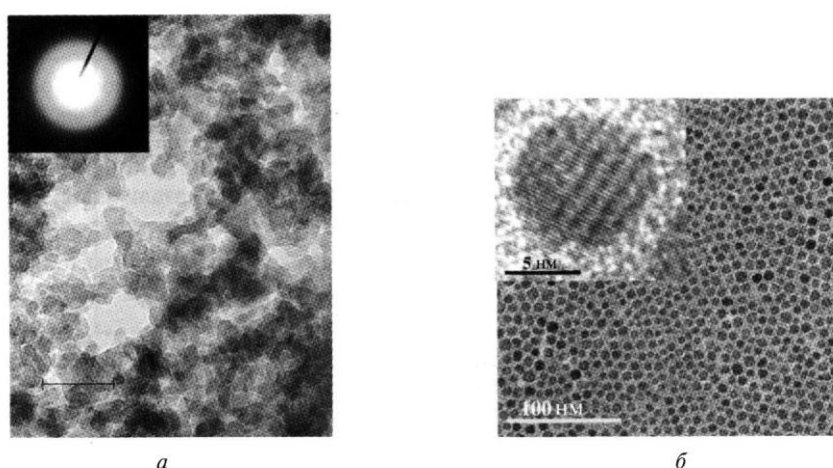


Рис.18. Изображения аморфных нанокластеров (а) и нанокристаллов (б) в просвечивающем электронном микроскопе. На врезке (а) – данные электронной дифракции выделенной области: отсутствие четких отражений указывает на аморфную природу. Цена деления масштаба 20 нм. На врезке (б) видны плоскости кристаллической решетки

Современные диски с высокой плотностью записи (*HD-DVD*, *Blu-ray* и т.д.) можно считывать только с помощью синего луча лазера, основанного на квантовых точках. Будущее этих материалов относится к созданию оптических компьютеров и высокоэффективных солнечных батарей.

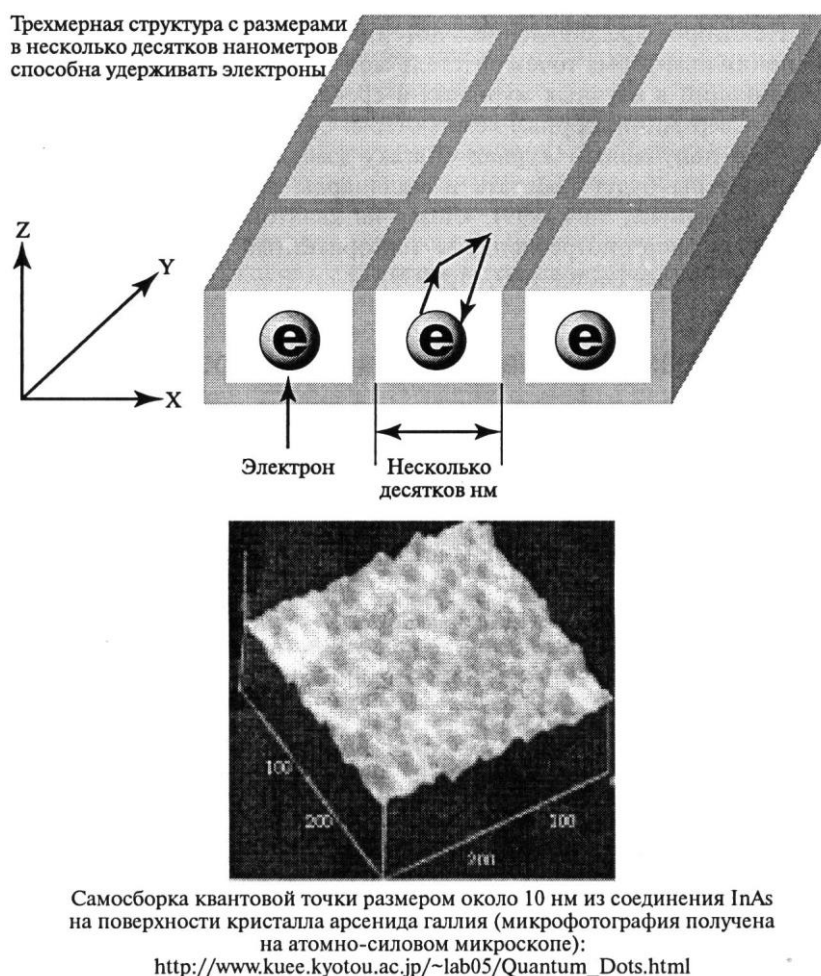


Рис.19. Квантовые точки

#### 4.1. Первые сложные нульмерные структуры: фуллерены

Современная «нанотехнологическая революция» в середине 1980-х годов получила дополнительное ускорение в связи с открытием углеродных нанокластеров, названных фуллеренами (например,  $C_{60}$ , рис.20, [1]).

За это открытие, пролившее свет на уникальные наноразмерные материалы, Р.Смоли, Р.Керлу и Г.Крато была присуждена Нобелевская премия по химии за 1996 г. В настоящее время фуллерены применяются как контрастные материалы (агенты) в томографии (используется внутренний объем их молекул), для точечной доставки лекарств (за счет функционализации поверхности), при создании сверхпроводников, а также светоактивируемых противобактериальных средств. Термин «фуллерен» относится к целому классу клеточных углеродных кластеров, содержащих

точно 12 пятичленных циклов и переменное количество шестичленных (например, в молекуле  $C_{60}$  20 шестичленных циклов).

Фуллерен, как и многие другие важные материалы, например, тефлон или нейлон, был получен случайно. Он образовался в экспериментах по имитации атмосферы богатых углеродом красных звезд-гигантов. В результате вновь открытый  $C_{60}$  был назван «небесной сферой, упавшей на землю».

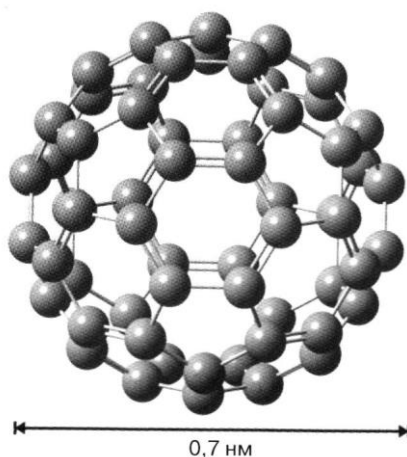


Рис.20. Молекулярная структура  $C_{60}$ , содержащая конденсированные пяти- и шестичленные циклы из  $sp^2$ -гибридных атомов углерода. Это самый энергетически выгодный изомер  $C_{60}$  (общее их число составляет 1812)

Экспериментальная установка состояла из лазерного испарителя графитовой мишени в потоке гелия, где испаренные атомы объединялись в кластеры. Газ охлаждался за счет сверхзвукового расширения и попадал во времяпролетный масс-спектрометр (рис.21, а, [1]). Для получения других продуктов к газу-носителю можно добавлять и реакционно-способные примеси, например, азот или водород. В настоящее время этот способ в зависимости от природы мишени и состава газового потока сейчас применяется для получения нанокластеров самых различных металлов полупроводников (например, кремния) и изоляторов (например, корунда).

Первый синтез большого количества фуллерена был проведен в 1989 г. Хаффманом и Кречмером. При этом удалось получить достаточное количество  $C_{60}$ , чтобы подтвердить его икосаэдрическую структуру.

Их метод заключается в горении электрической дуги между графитовыми электродами в атмосфере гелия под давлением около 10 МПа (100 атм) (рис.21, б, [1]). Позже были разработаны и другие методики, например, высокотемпературное сгорание бензола и графитово-дуговой процесс (рис.22, [1]), что позволило упростить и удешевить процесс.

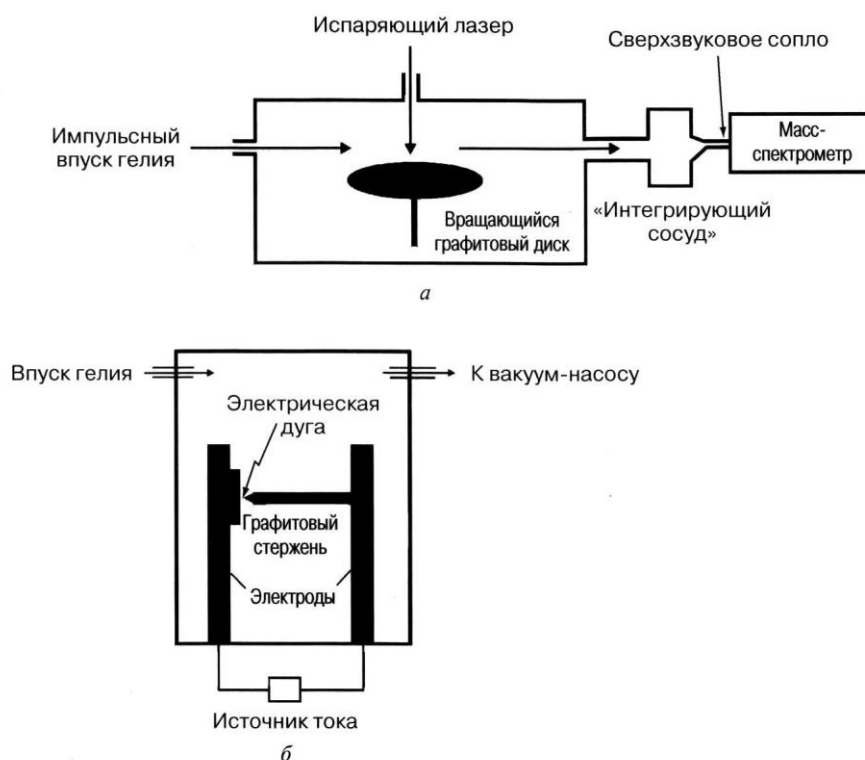


Рис.21. Схематическое изображение первых установок по получению фуллеренов: *а* —система ультразвукового лазерного испарения Смоли-Керла; *б* – электродуговая установка Хаффмана-Кречмера

$C_{60}$  представляет собой наименьший по размеру фуллерен, подчиняющийся правилу изомерных пятичленных циклов (структуры, в которых пятичленные циклы конденсируются только с шестичленными, энергетически более выгодны). Квантово-химические расчеты показывают, что  $\pi$ -связи, общие для двух шестичленных циклов, обладают высокими положительными резонансными энергиями и порядками связей, то есть ароматичностью и стабильностью. В то же время  $\pi$ -связи, общие для двух пятичленных циклов, обладают большими отрицательными резонансными энергиями, очень малым порядком связей и низкой стабильностью. Эта



разница скорее всего связана с гораздо большей напряженностью структур с соседними пятичленными циклами. По данным расчетов неикосаэдрические структуры  $C_{60}$  (более 1800 вариантов) энергетически менее выгодны, чем основная структура, по меньшей мере, на 2 эВ.

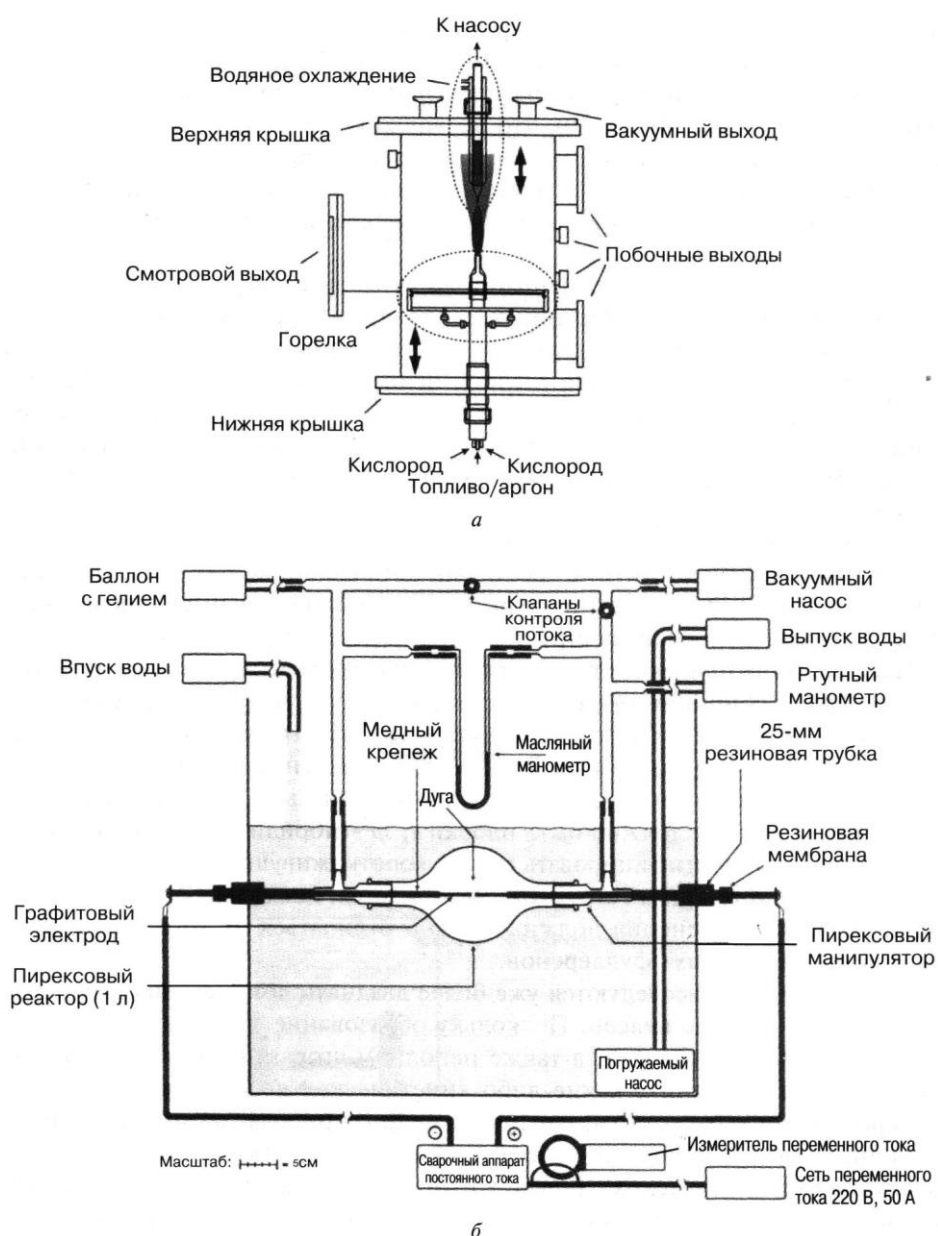


Рис.22. Современные реакторы для получения фуллеренов:  
*a* – камера низкого давления для пиролиза топлива; *б* – усовершенствованная система дугового испарения

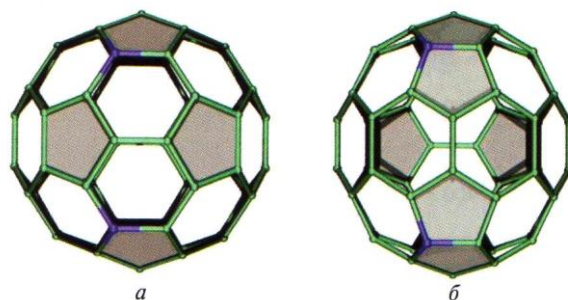


Рис.23. Структура  $C_{58}N_2$ : соответствующая (а) и нарушающая (б) правило изолированных пятичленных циклов. Структура (б) выгоднее структуры (а) на 12,5 ккал/моль

Недавно было найдено, что соединения, в которых сочлененные пятичленники содержат общий атом азота (например,  $C_{58}N$ ) (рис.23, [1]) могут оказаться устойчивее, чем  $C_{60}$ . Вероятно, напряжение спадает за счет пирамидальной конфигурации атома азота ( $sp^3$ -гибридизация, в то время как окружение атома углерода должно быть плоским,  $sp^2$ -гибридизация). К настоящему времени удалось идентифицировать только короткоживущие азофуллерены  $C_{59}N$  и  $C_{59}N_2^-$ ; поиск устойчивых структур продолжается, поскольку ожидаемые свойства и области применения должны сильно отличаться от того, что известно для «чисто углеродных» фуллеренов.

Хотя фуллерены исследуются уже более двадцати лет, механизм их образования и роста все еще неясен. Но выявлено, что процесс роста начинается с образования коротких линейных молекул (рис.24, [1]). С ростом цепи молекулы замыкаются в более устойчивые циклы. Например, для молекул  $C_n$  с  $n = 6$  и  $n \geq 10$  (особенно  $n = 10, 14, 18$  и т.д.) образуются циклические структуры, что особенно выгодно из-за ароматичности плоских циклов, содержащие  $(4n+2)$   $\pi$ -электронов ( $n = 1, 2, 3$  – так называемое правило Хюккеля). При  $n \geq 30$  изомерные циклы самоорганизуются в графитоподобные слои (рис.25, [1]). Механизм «пятиугольной дорожки» предполагает образование фрагментов слоев, содержащих как пяти-, так и шестичленные циклы. Процесс роста завершается при замыкании структур с образованием молекул фуллеренов.

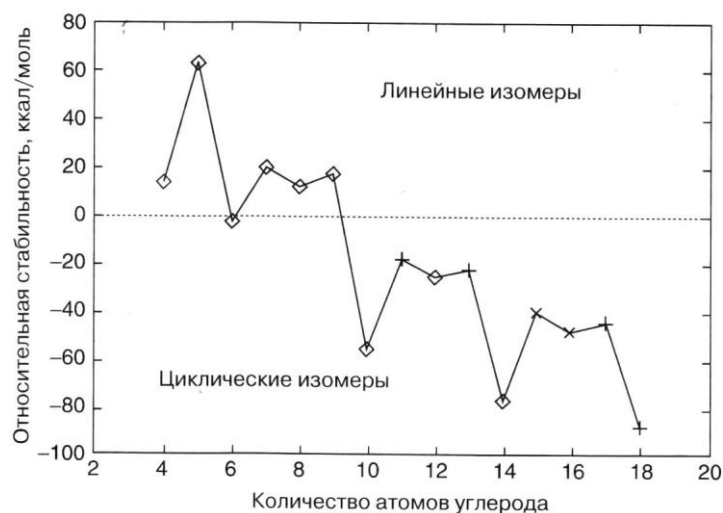


Рис.24. Относительная стабильность линейных кластеров углерода относительно моноциклических как функция количества атомов

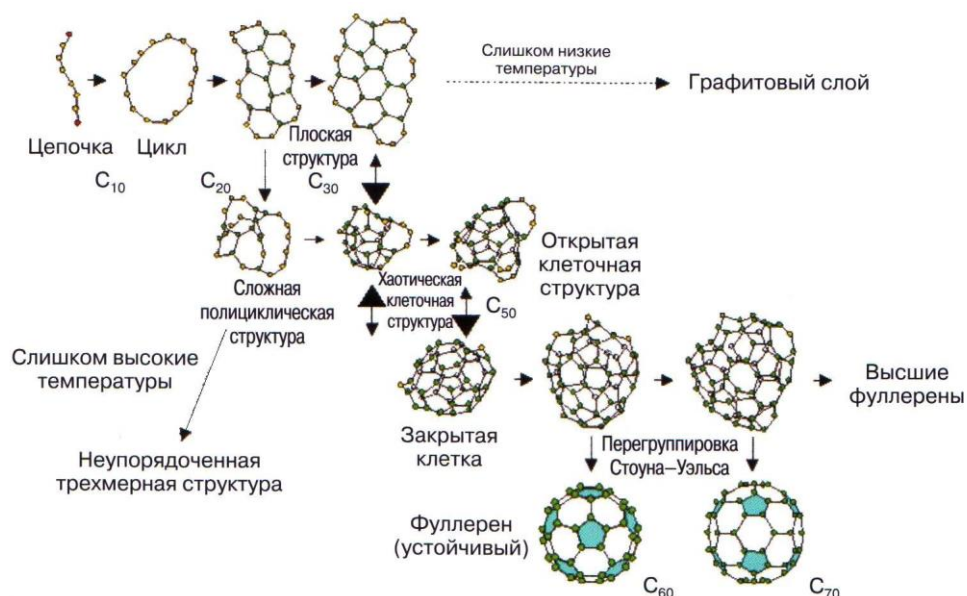


Рис.25. Предполагаемый механизм образования молекул фуллерена

Важно отметить, что структура фуллерена может служить затравкой для роста следующих графитоподобных слоев и образования многослойных фуллеренов (рис.26, [1]).

Примером такого соединения является  $C_{60}@C_{240}$ . Символ @ означает, что молекула  $C_{60}$  находится внутри молекулы  $C_{240}$ . Известны и трехслойные фуллерены  $C_{60}@C_{240}@C_{560}$ . Хотя очень малые количества многослойных фуллеренов содержатся уже в саже, образованной при лазерном испарении,

их выход можно увеличить при ее сублимации в вакууме при высоких температурах (около 1200°C).

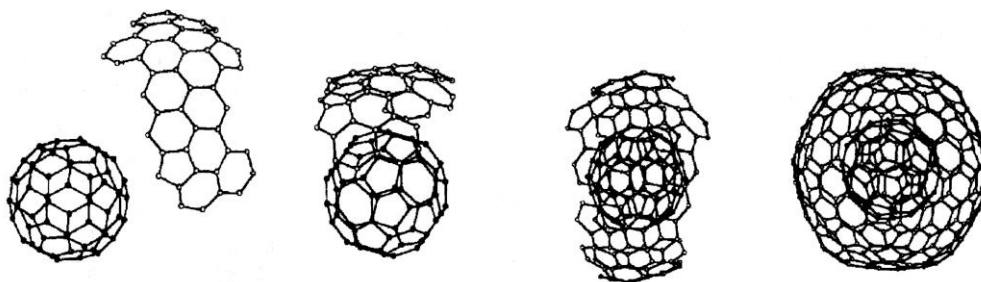


Рис.26. Предложенный механизм образования «луковичного» фуллерена  $C_{60}@C_{240}$

Хотя грубые методы получения фуллеренов (испарение или неполное сгорание) используются чаще всего, органики-синтетики уже длительное время предпринимают поиски поэтапных мягких (растворных) синтетических подходов. В 1999 г. на этом пути был достигнут важный результат – получение чашеобразных молекул, состоящих из изолированных шестичленных циклов, окруженных пятичленными (рис.27, [1]).

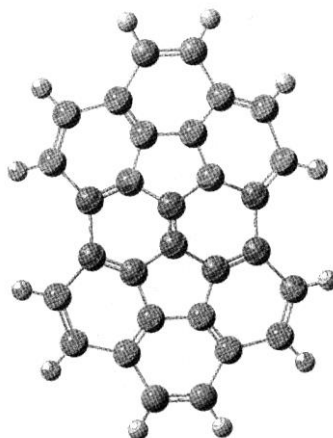


Рис.27. Структура «полуфуллерена»  $C_{30}H_{12}$

В начале 2002 г. был проведен двенадцатистадийный синтез хлорсодержащего предшественника  $C_{60}$ , вакуумный пиролиз которого завершился синтезом фуллерена (рис.28, [1]). Выход составил менее 1 %, что не приемлемо для промышленного производства. Тем не менее, это весьма

важное открытие. Кроме того, были обнаружены производные, содержащие ионы различных металлов внутри клетки – эндоэдральные фуллерены (эндофуллерены).

К настоящему времени во внутреннюю полость удалось ввести атомы щелочных, щелочно- и редкоземельных металлов, элементов подгруппы азота, благородных газов, а также нейтральные молекулы – CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Данные расчетов показывают, что внедренные атомы инертных газов и небольшие ионы (Li<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) стабилизируют фуллереновые клетки, в то время как более крупные частицы (Rb<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) дестабилизируют их.

Металлофуллерены (M@C<sub>n</sub>) обычно получают лазерным испарением графитовых дисков, пропитанных солями металлов (при температуре около 1200°C) или при горении электрической дуги между электродами, содержащими добавку металла.

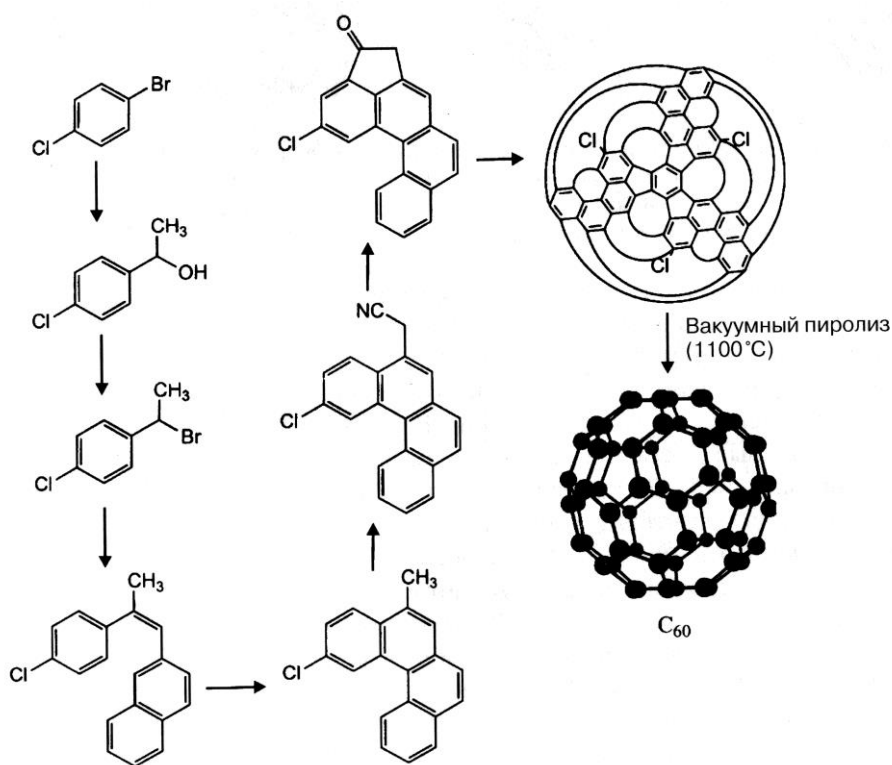


Рис.28. Схема синтеза C<sub>60</sub>

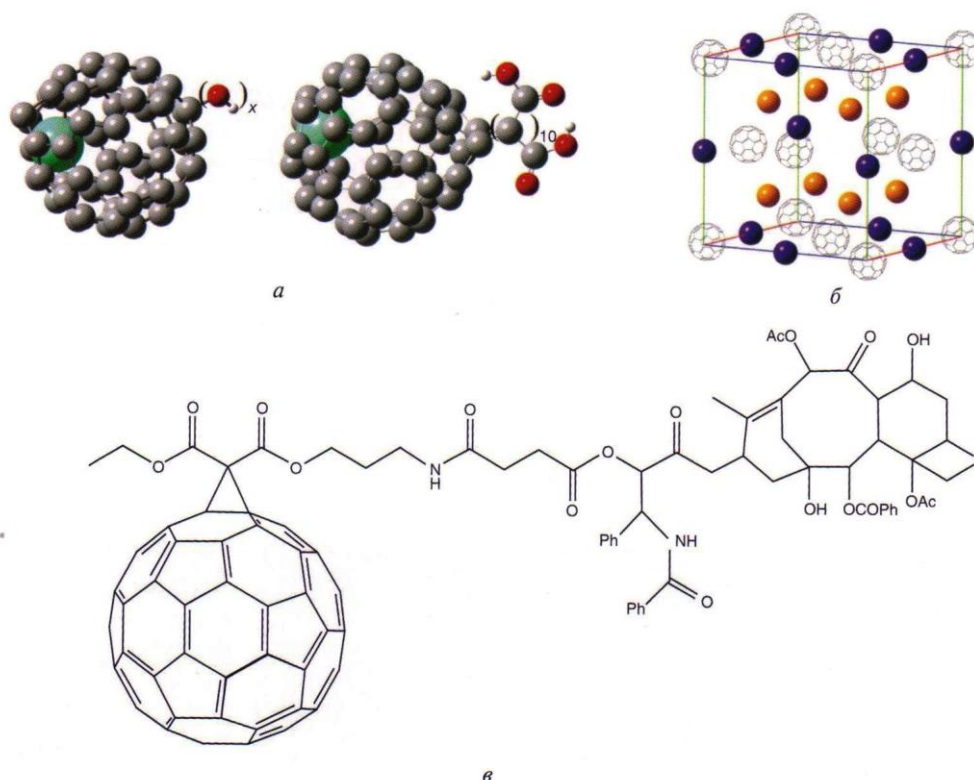


Рис.29. Примеры применения фуллеренов:  
*a* –  $\text{Gd}^{3+}@\text{C}_{60}(\text{OH})_x$  ( $x \approx 27$ ) и  $\text{Gd}^{3+}@\text{C}_{60}(\text{CCOOH})_{10}$ , используемые как контрастные вещества в томографии; *б* – элементарная ячейка ионного фуллерида  $\text{Cs}_x\text{Rb}_y\text{C}_{60}$ , обладающего сверхпроводимостью; *в* – структура  $\text{C}_{60}$ , модифицированного противораковым препаратом (паклитаксель)

Примером металлофуллерена может служить  $\text{Gd}@\text{C}_{60}$  ( $\text{Gd}^{3+}@\text{GdC}_{60}^{3-}$ ) (рис.29, *a*, [1]), которые нередко используются как контрастные агенты при проведении томографических исследований.

Возникает вопрос, как атом металла попадает внутрь клетки? Мелкие атомы и ионы, например, He или  $\text{H}^+$ , проникают непосредственно через пяти- или шестичленные циклы. Однако, для внедрения более крупных атомов и ионов необходимо разорвать часть связей углерод-углерод по так называемому оконному механизму (рис.30, [1]). Поскольку фуллерены с конденсированными пятичленными циклами обладают большей энергией, для этих структур процесс внедрения должен протекать легче. Это вызвало большой интерес к синтезу «нетрадиционных» металлофуллеренов, например,  $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$ . В отличие от пустого каркаса  $\text{C}_{66}$ , эти структуры вполне устойчивы, поскольку внедренные атомы металла передают часть электронной плотности на фуллереновую клетку, связь C–C между соседними

пятичленными циклами несколько растягивается и напряжение в структуре уменьшается.

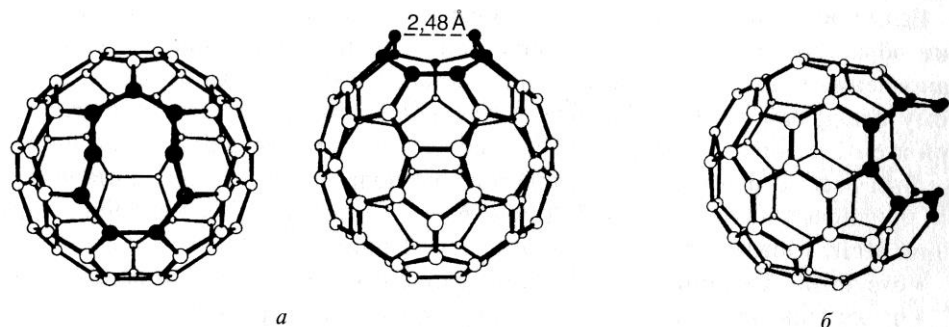


Рис.30. Теоретически постулированные интермедиаты при образовании эндофуллеренов: *а* – девятичленный цикл, образованный при разрыве общей грани пяти- и шестичленного циклов; *б* – образование большей 13-членной апертуры при разрыве двух связей

Крупные ионы, например,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$ , внедряются необратимо, скорее всего, по другому механизму. Для их введения необходимо разорвать одну связь С–С, что увеличивает энергетический барьер. Для металлофуллеренов типа  $\text{Y}@\text{C}_{82}$  недавно был предложен механизм «залечивания дыр», расчеты показывают образование фуллерена  $\text{C}_{76}$  с открытой структурой и небольшого фрагмента  $\text{YC}_6$ , который залечивает отверстие (рис.31, [1]).

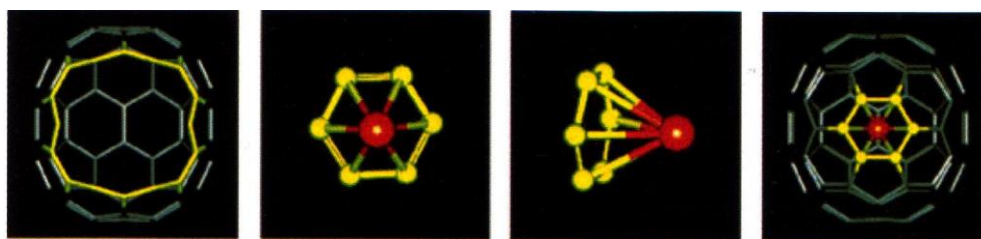


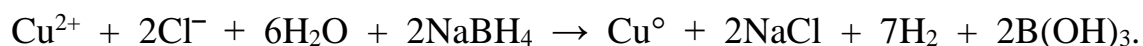
Рис.31. Рассчитанные структуры интермедиатов механизма «залечивания отверстия» при получении эндофуллеренов. Слева направо: открытая клетка  $\text{C}_{76}$ , вид фрагмента  $\text{YC}_6$  сверху и снизу, конечный эндофуллерен  $\text{Y}@\text{C}_{82}$

## 4.2. Растворный синтез нульмерных наноструктур

Большинство рассмотренных методов включает использование жестких условий (лазерное или дуговое испарение, пиролиз и т.п.). Наиболее предпочтительны методы роста наночастиц металлов и их соединений в мягких условиях при комнатной температуре. Это невозможно для

нанокластеров углерода, так как исходное вещество (графит) построено из прочных ковалентных связей, для разрыва которых необходимо подвести большое количество энергии.

Рост наночастиц металлов легко протекает в обычных условиях и средах при использовании мягких восстановителей (как правило,  $\text{NaBH}_4$ , водорода или гидразина). Например, для меди:

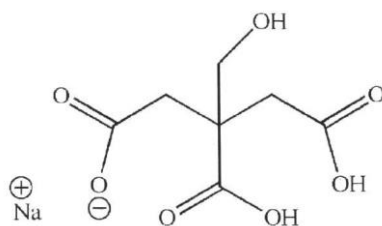


Теоретически любой металл, стандартный потенциал которого выше, чем у восстановителя (например, для  $\text{BH}_4^-$   $E^\circ = -0.481$  В), может быть восстановлен. Это положение относится как к большинству переходных металлов *3d*-ряда, так и многим другим, в том числе и непереходным (с основной восстановительной реакцией конкурируют побочные: образование боридов; выход также зависит от pH среды. Если провести эту реакцию без особых предосторожностей, вместо наночастиц образуется металлическая пленка или объемный порошок. По мере восстановления ионы металла немедленно агрегируются в большие частицы. Поэтому ключевым звеном процесса роста наночастиц является стабилизирующий агент, который изолирует растущие частицы друг от друга (например, использование полиоксоанионов для стабилизации иридиевых нанокластеров). Желательно, чтобы стабилизирующий агент удовлетворял следующим положениям:

- отсутствие реакции с растущим нанокластером и пассивация поверхности;
- четко определенная химическая структура (форма, размер), что позволяет контролировать рост нанокластера внутри оболочки стабилизатора;
- в состав входят только легкие элементы, то есть оболочка не мешает исследованию кластера. Это также облегчает удаление оболочки (если оно необходимо) при относительно низких температурах;
- возможность настройки свойств, определяющих растворимость и селективность сорбционных свойств к внешним воздействиям. Это может

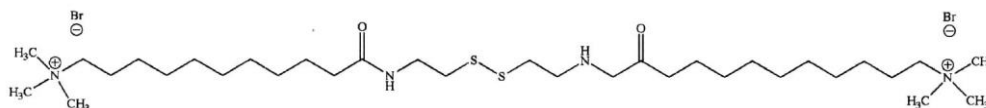


способствовать контролируемой самосборке наночастиц на подложках за счет селективной хемосорбции.



**I**

В водных растворах в качестве стабилизаторов чаще всего используют органические лиганды. Например, в процессе Туркевича, разработанном еще в начале 1950-х годов для получения коллоидов. Зародыши кластеров золота стабилизируются цитратом натрия (**I**). Этим методом можно получить частицы диаметром 10-20 нм. Поскольку золото восстанавливается очень легко (для  $\text{AuCl}_4^-$   $E^\circ = + 1.00 \text{ В}$ ), цитрат выступает в роли стабилизатора и восстановителя. В настоящее время при получении наночастиц золота диаметром меньше 10 нм чаще используется катионный стабилизатор – бис(11-триметиламмоний-деcanoиламиноэтил)дисульфодибромид (**TADDD**, **II**):



**II**

Если в качестве восстановителя взять  $\text{NaBH}_4$ , дисульфидная группа расщепляется и образуется связь S–H. Молекула меркаптана хемосорбируется на поверхности кластеров и препятствует их слипанию (золото как и другие благородные металлы Ag, Pt – отличаются сродством к сере и ее аналогам).

Большой интерес привлекло использование дендримеров с совершенной структурой, например, поли(амидоаминов) (РАМАМ) как стабилизирующих шаблонов роста нанокластеров (рис.32, [1]). Изменяя природу периферических групп и порядок генерации, можно достаточно точно регулировать размер нанокластеров.

Дендример или арборол – макромолекула с симметричной деревообразной с регулярными ветвлениями структурами. Ветви дендримера имеют общую центральную группу. Дендример первого поколения (первой генерации) имеет одну точку ветвления в каждой ветви, второго поколения – две точки ветвления и т.д. Такое строение дендримеров достигается в ходе многоступенчатого процесса их синтеза. Дендримеры активно исследуются с 1980-х годов и с тех пор получены уже сотни различных типов.

Дендримеры с концевыми аминогруппами, а также разветвленные молекулы полимеров могут использоваться в качестве шаблонов для образования хелатов с ионами  $M^{++}$  и дальнейшего восстановления. Размер образующихся наночастиц довольно велик, при этом сохраняется возможность дальнейшей агрегации. Это особенно актуально при использовании сильно разветвленных полимеров с хаотичной структурой, поскольку образующиеся частицы отличаются высокой полидисперсностью. С другой стороны, если концевые амино-группы протонированы ( $-NH_3^+$ ) или замещены гидроксильными группами ( $-OH$ ), продукты восстановления ионов металлов втягиваются во внутреннее пространство дендримера. Это приводит к существенно меньшим размерам наночастиц и низкой полидисперсностью (рис.32, [1]).

Кроме состава поверхности и pH раствора, очень большое значение при росте наночастиц имеет порядок генерации дендримера. С ростом степени ветвления увеличивается и плотность заполнения поверхности, что затрудняет или препятствует проникновению  $H^+$  ( $M^{n+}$ ) внутрь структуры дендримера.

С другой стороны, при малых генерациях образующиеся кластеры легко выходят наружу из-за практически открытой структуры. Для роста наночастиц оптимальны дендримеры РАМАН 4-6 генерации, (G4-G6), обладающие свойствами «молекулярных контейнеров» (рис.33, [1]).

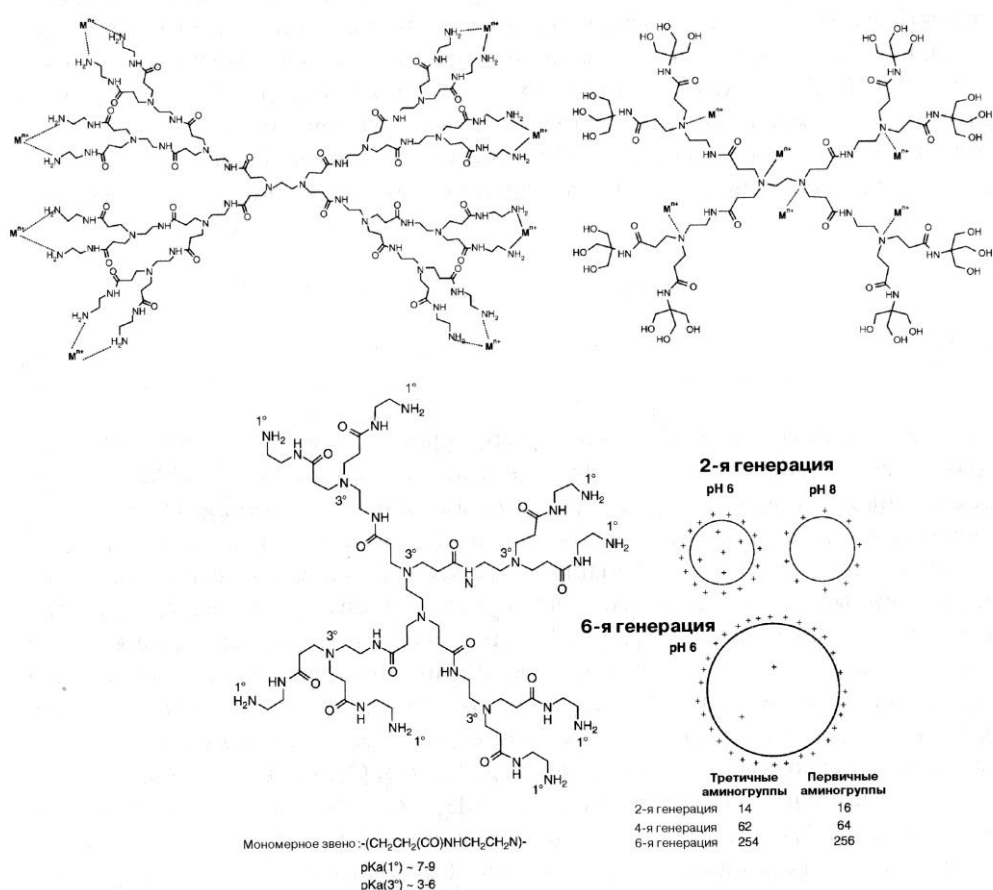


Рис.32. Молекулярная структура дендримера PAMAM второй генерации (G2) с поверхностью, модифицированной аминогруппами. Показаны положения ионов металла, связанных первичными аминогруппами (этап, предшествующий восстановлению). Для сравнения представлена структура G2-PAMAM с поверхностью, модифицированной гидроксильными группами; атомы металла координируются преимущественно к внутренним третичным аминогруппам. Справа внизу показано положение протонированных аминогрупп при различных pH. С увеличением порядкового номера генерации плотность групп на поверхности возрастает, и доступность внутренних аминогрупп (как для протонов, так и для атомов металла) уменьшается

Исключительная гибкость дендримерной архитектуры появляется в возможности модификации ее ядра, что позволяет изменять растворимость и облегчает проникновение частиц через поверхность при высоких генерациях (рис.34, [1]). Поскольку к настоящему времени достаточно легко получить дендримеры с практически любым составом ядра и поверхности, то проблемы получения наночастиц с заданным составом, размером, формой и растворимостью, и извлечения их из середины дендримера (что важно, например, для контроля высвобождения лекарственных агентов под внешними воздействиями), можно считать практически решенными.

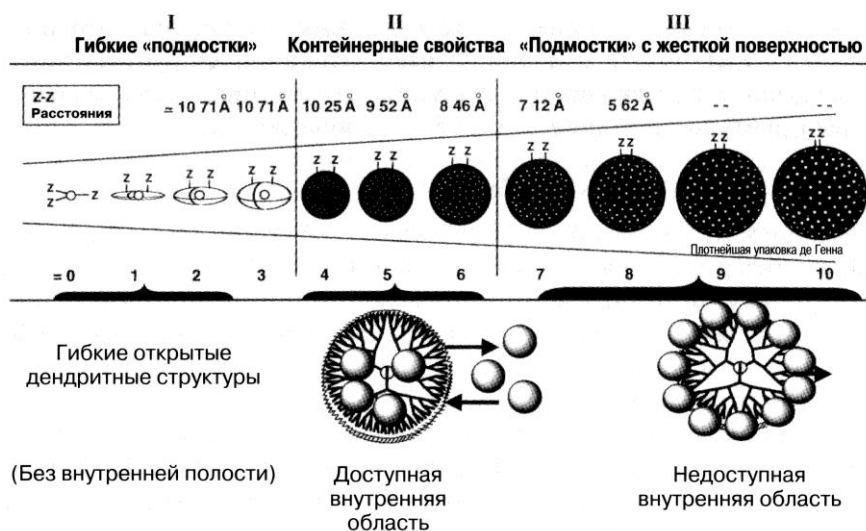


Рис.33. Относительный размер и поверхностная плотность дендримеров РАМАН. Показан наиболее подходящий диапазон для роста наночастиц (4-6 генерация)

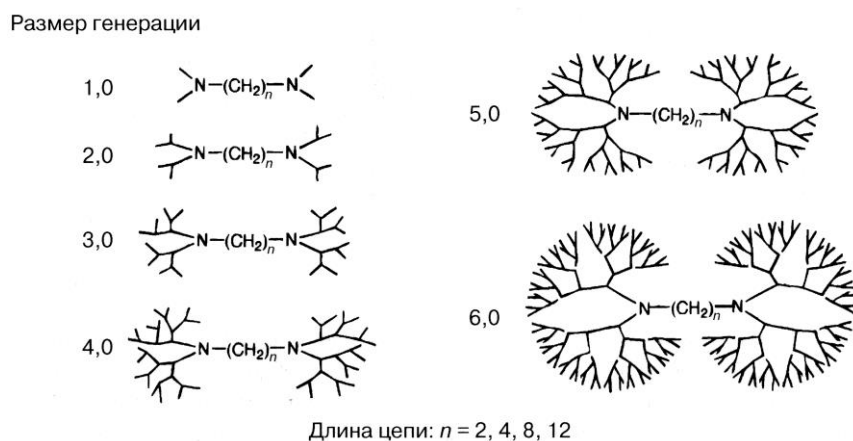
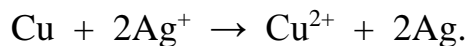


Рис.34. Молекулярные структуры дендримеров с остовами, модифицированными длинными алифатическими цепями. В отличие от традиционных дендритных структур с небольшими ядрами, при увеличении порядка генерации в этих структурах сохраняется открытый канал, по которому частицы из раствора могут проникать во внутреннюю область дендримера

Рост нанокластеров на дендритных шаблонах в значительной степени определяется степенью закомплексованности исходных ионов металла. Например, невозможно вырастить наночастицы серебра, используя РАМАН с гидроксильными группами на поверхности, поскольку  $\text{Ag}^+$  достаточно слабо связывается с третичными аминами. Однако, если внутри структуры

уже получены зародыши  $\text{Cu}^\circ$ , легко протекает реакция вытеснения, связанная с окислением меди, которое приводит к образованию зародышей  $\text{Ag}^\circ$ :



Кроме простых металлов из растворов смеси солей, можно получить наночастицы интерметаллических соединений. Например, биметаллические нанокластеры внутри дендримеров можно получить одним из трех способов (рис.35, [1]). Кроме простых структур типа «ядро-оболочка», этот метод может быть пригодным и для получения многослойных (луковичных) наночастиц.

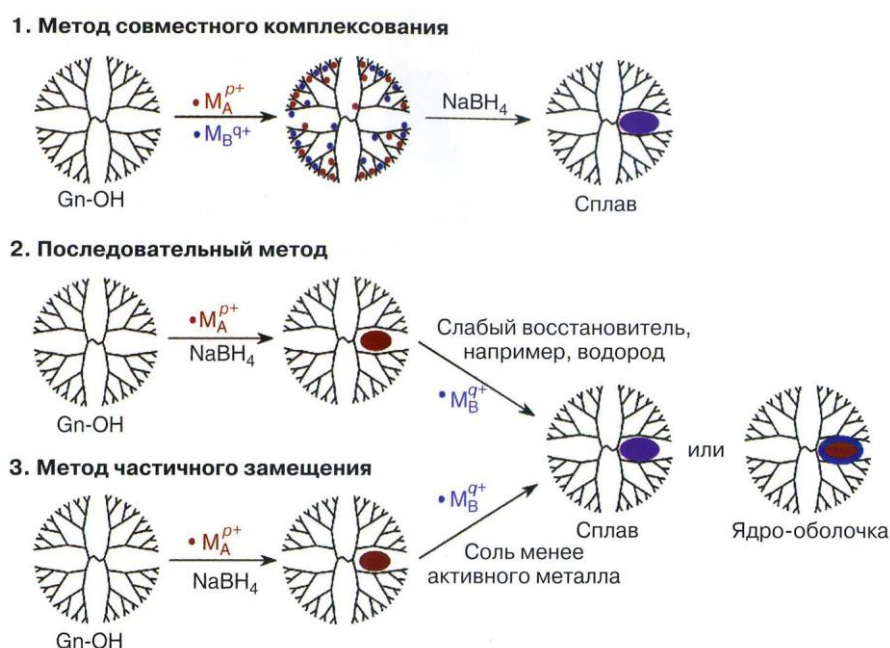
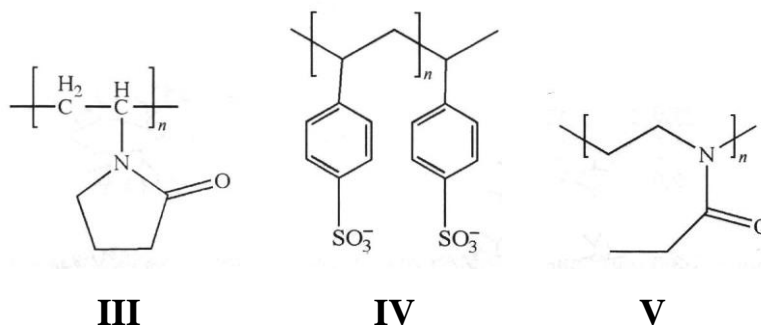


Рис.35. Схематическое представление трех методов получения биметаллических наночастиц внутри дендримеров

В качестве стабилизаторов можно использовать полимеры, например, поливинилпирролидон (**III**), полистиролсульфонат натрия (**IV**) и поли(2-этил-2-оксазолин) (**V**), которые пригодны для получения наночастиц различных сплавов. Этот исключительно мягкий подход назван металлургией в колбе. Поскольку отдельные наночастицы находятся в непосредственном контакте друг с другом и обладают высокой реакционной способностью поверхности и низкими точками плавления, высокотемпературный отжиг, в отличие от объемных сплавов, не нужен. Также найдено, что поливинилпирролидон способствует росту частиц

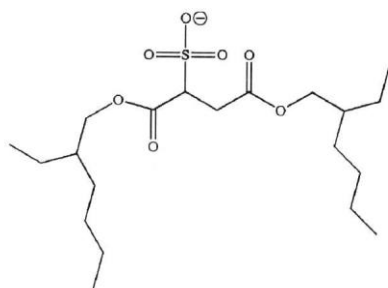
Au@Ag типа «ядро-оболочка», а также серебряных нанопроволок и нанотрубок.



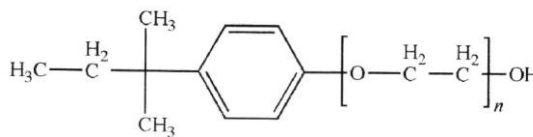
При синтезе наноструктур в неполярных растворителях применяются стабилизаторы, соединяющие алкильные цепочки, а не концевые гидроксильные группы. Одним из первых классов соединений были меркаптаны (тиолы)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ , концевая группа которых прочно связывается с наночастицами, а длинный органический фрагмент направлен в среду растворителя. Хотя эти стабилизаторы хорошо предотвращают агрегацию коллоидов даже после удаления растворителя, контролировать дисперсию размера все же затруднительно.

Для контроля роста наноструктур в последнее время используются системы, содержащие шаблон – нанореактор. Каждый, кому приходилось мыть посуду или стирать ткани, имеют опыт использования стабилизаторов, называемых поверхностно-активными или мицеллообразователями. Эти вещества содержат как полярную ( $-\text{OH}$ , катионную или анионную) группу, так и неполярные (алифатические) углеводородные цепочки. Принцип действия мыл и других ПАВ состоит в том, что молекулы сорбируются гидрофобными концевыми группами к поверхности частицы грязи, в то время как их полярные концевые группы направлены в водную среду. При таком воздействии частица грязи легко отрывается от поверхности волокна ткани и переходит в суспензию. Таким же способом в двухфазной водно-масляной смеси можно стабилизировать водную микроэмульсию масла,

например, с помощью бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (часто обозначается как АОТ, **VI**) или неионогенного ПАВ, «Тритон X» (**VII**):



**VI**



**VII**

Поскольку большинство исходных веществ, применяемых для роста наночастиц из растворов – ионные соли металлов, то обычные мицеллы не эффективны, так как реагенты не сосредоточены внутри них. Чтобы собрать ионы металлов внутрь «нанореактора», в котором протекают последующие реакции окисления, восстановления и т.д., используются обратные мицеллы (рис.36, [1]), ядром которых служит водная среда.

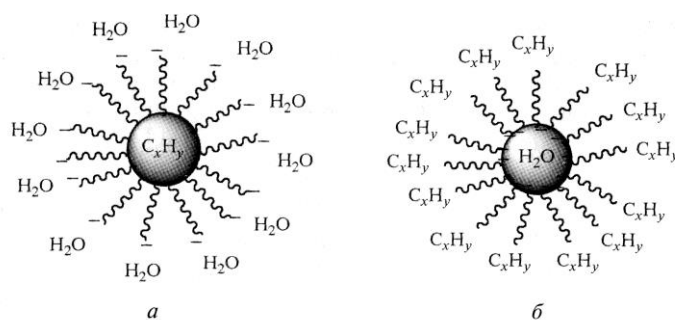


Рис.36. Схематическое представление «традиционных» мицелл, применяемых для захвата органических масел и загрязнителей и образованных анионами ПАВ (*a*), и обращенных мицелл, применяемых для создания водных нанореакторов в неполярных средах (*б*)

В качестве таких мицелл часто используют дендримеры РАМАМОС или РАМАМ с гидрофобной поверхностью (модифицированная додецильными группами, рис.37, [1]).

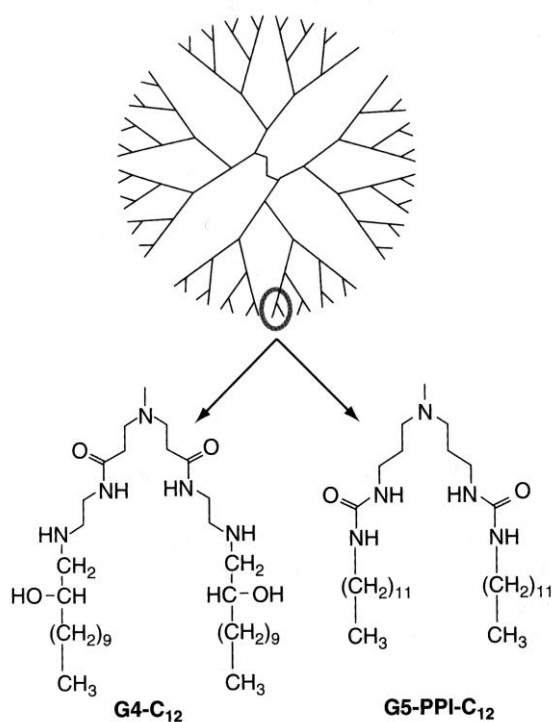


Рис.37. Модифицированные гидрофобными группами дендримеры РАМAM (G4-C12) и пропиленimina (PP), используемые в качестве шаблонов для роста нанокластеров золота

Заключать ионы металлов перед восстановлением внутрь дендримера не всегда обязательно. Например, восстановленный металл может захватываться предшественниками полимеров, как, например, при образовании живых радикалов на поверхности наночастиц золота (рис.38, [1]).

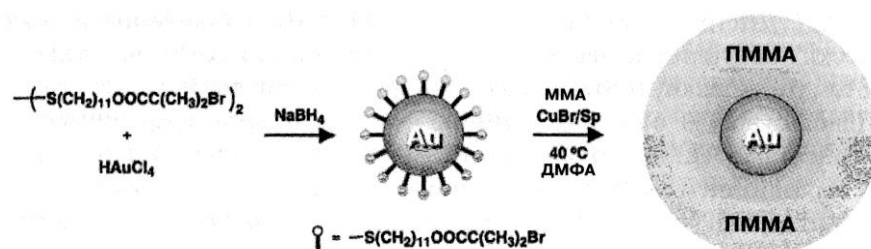


Рис.38. Схема процесса образования наночастиц золота, покрытых инициаторами свободно-радикальной полимеризации, которые затем превращаются (в процессе поверхностно-контролируемой живой полимеризации) и наноструктуры типа «металл в полимерной матрице»

При этом образуется густая полимерная «щетка», которая окружает наночастицу металла и эффективно защищает ее от слияния с другими частицами. Характер последующей упаковки частиц и реакционной



способности их поверхности можно тонко варьировать за счет изменения природы полимерного покрытия.

В последние годы разработаны достаточно сложные стабилизаторы типа *кросс-связанных (поперечно сшитых) мицелл*. Эти наноструктуры состоят из полимерного ядра, кросс-связанного с одним или несколькими внешними полимерными слоями (рис.39, [1]). В этом случае можно получить и полую *нанооболочку*, удалив материал ядра химическим или термическим путем. Такие строительные наноблоки представляют огромный интерес для медицины, хранения водорода, ионного обмена и микроэлектроники.

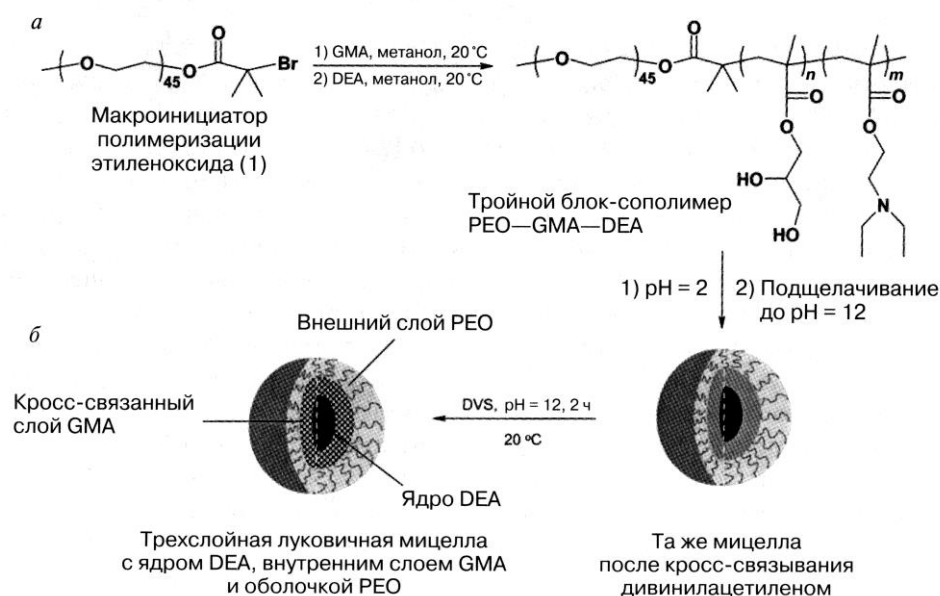


Рис.39. Схема синтеза трехслойных кросс-связанных мицелл. Показано образование мицелл блок-сополимера полиэтиленоксид (PEO) – глицидилметакрилат (GMA) – 2-(диэтил-аминоэтил)метакрилат (DEA) с образованием луковичной наноструктуры

Другая стратегия получения нанооболочек состоит в нанесении тонких металлических покрытий на шаблоны – сферы из кварца или полистирола, которые потом растворяют, соответственно, во фтороводородной кислоте или толуоле. Используется и обратная ситуация, когда покрытие (керамическое или полимерное) наносят на металлические наносферы, которые растворяют в кислоте с образованием неметаллических

нанооболочек. Однако, если ядро достаточно велико, то образующаяся оболочка подвергается при его удалении серьезным деформациям.

Недостаточную прочность нанооболочек удалось повысить с использованием удаляемых ядер малых размеров. Примером может служить получение серебряных оболочек на шаблонах из кобальта (рис.40, [1]).

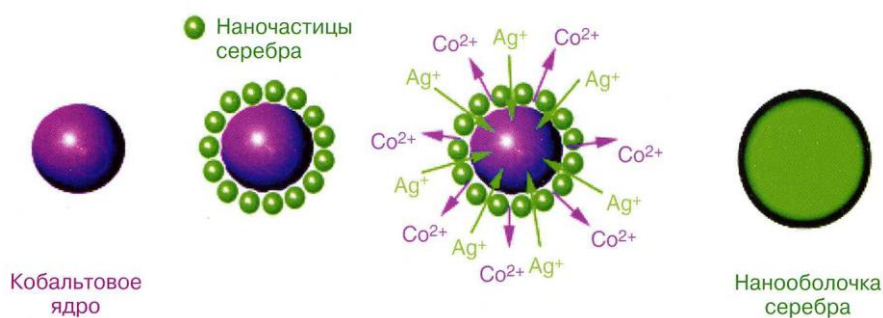


Рис.40. Схема образования нанооболочек серебра на шаблоне наночастиц кобальта. Нанооболочка серебра образуется за счет окислительно-восстановительного процесса и окисления кобальтового ядра

Нульмерные наноструктуры получают не только из металлов, но и из оксидов, сульфидов и т.д. Наночастицы оксидов используются в самых разных областях — как материалы магнитных носителей информации высокой плотности, гетерогенные катализаторы, газовые сенсоры, электролиты литиевых батарей и топливных элементов.

#### 4.3. Самосборка нульмерных наноструктур в упорядоченные массивы

От проблемы получения и стабилизации нульмерных структур перейдем к созданию более сложных структур на их основе. Вспомним, что подход «снизу-вверх» состоит в разработке поэтапных методов создания сложных структур из индивидуальных наноразмерных блоков. Очевидно, что максимальный контроль за свойствами получаемого устройства достигался бы при его сборке на атомном уровне, современным технологическим возможностям оптимально соответствует нанокластер, состоящий из 50 атомов и больше.

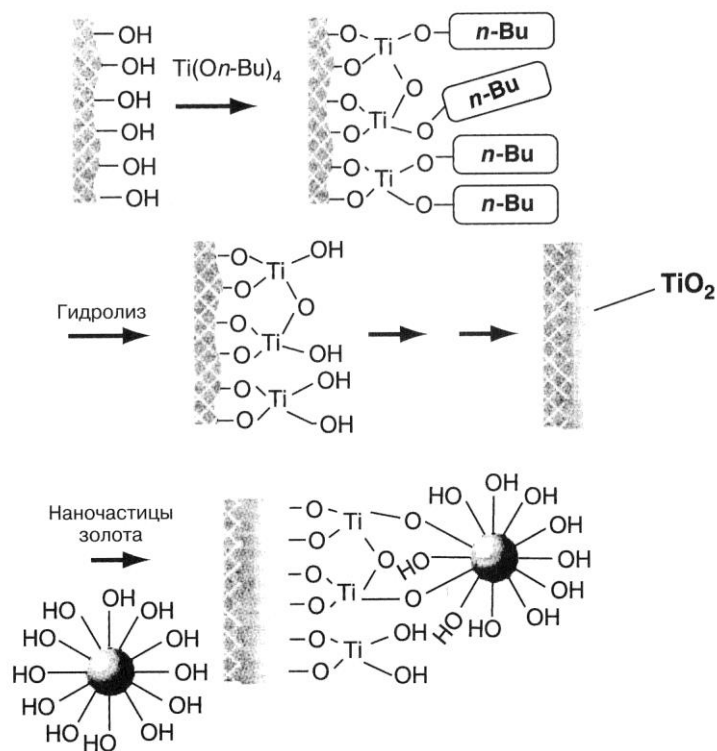


Рис.41. Схема процесса хемосорбции наноструктур на поверхности  $\text{TiO}_2$ , модифицированную гидроксильными группами. Гидроксигруппы на поверхности наночастиц способствуют адсорбции и образованию кислородных мостиков

Для предотвращения слипания наночастиц используются стабилизаторы. Эти вещества могут служить и удобной «привязкой» для присоединения наночастицы к заданной поверхности. При модификации поверхности реакционно-способными функциональными группами ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) она становится способной к хемосорбции свободных концевых групп молекул стабилизатора (рис.41, [1]). Если наночастицы окружены молекулами стабилизатора строго определенного размера, расстояние между наночастицами в слое будет одинаковым и хорошо предсказуемым (рис.42, [1]). Хотя чаще всего при этом образуются двухмерные структуры (упорядоченные поверхностные слои), можно получать и одномерные (цепочечные) структуры. Например, наночастицы золота, стабилизированные длинноцепочечным полиэтиленоксидом, содержащим  $\text{SH}$ -группы, образуют линейную цепочку за счет взаимодействия с сульфатными (кислотными) группами полисахаридов (например, сульфата хондроитина С, **VIII** (рис.43, [1] и 44, [1])).

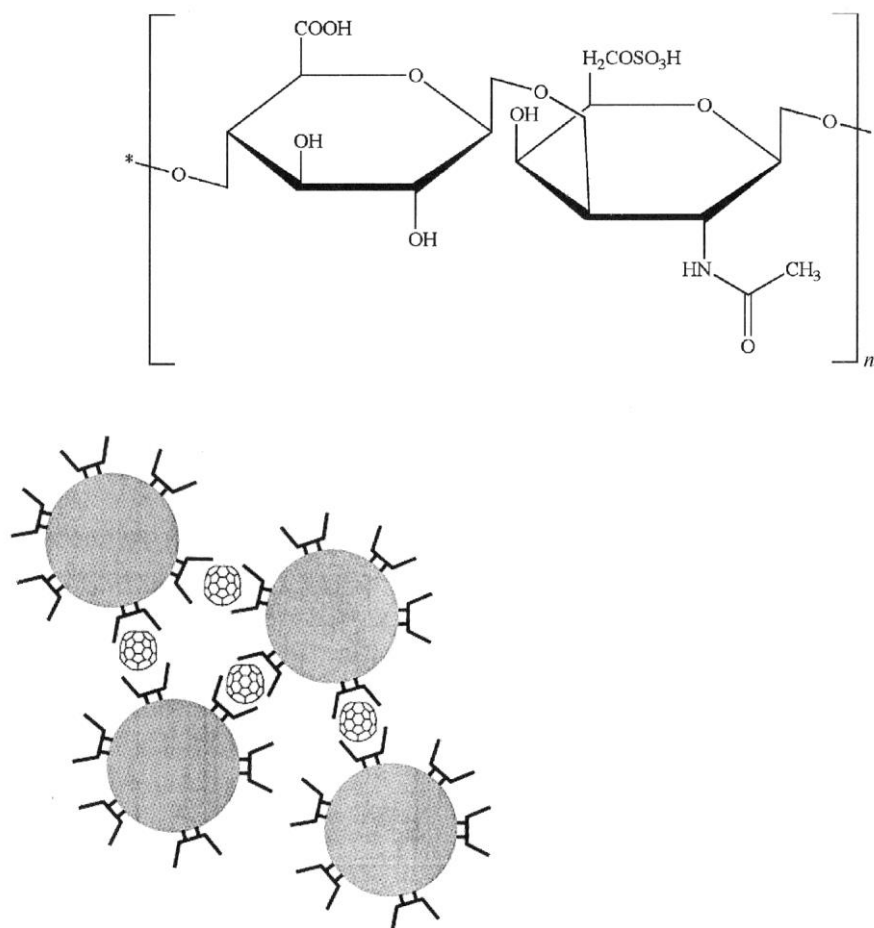


Рис.42. Схема задания расстояния между стабилизированными наночастицами золота за счет образования комплексов внедрения фуллерена

Самый распространенный способ получения трехмерных наноструктур (например, тонких наноструктурированных пленок) состоит в послойной самосборке, которая была впервые использована Деккером в начале 1990 г. Этот метод основан на последовательной адсорбции частиц с комплементарными функциональными группами (или зарядами) различными поверхностями. Такие пленки могут применяться для самых разных целей – от самоочищающихся поверхностей, утилизации отравляющих веществ и конверсии солнечной энергии до точечной доставки лекарств и оптоэлектронных устройств. Недавно тонкие наноструктурированные пленки были получены последовательным нанесением слоев наночастиц золота, стабилизированных циклодекстрином, и дендримеров с адамантильными терминальными группами (рис.44, [1]). Каждые два последовательных слоя

увеличивают толщину пленки на 2 нм, что позволяет очень точно контролировать толщину получаемого покрытия.



Рис.43. Изображение одномерного множества наночастиц золота, образованных при взаимодействии с полиэтиленоксидом и полиполисахаридами, в просвечивающем электронном микроскопе

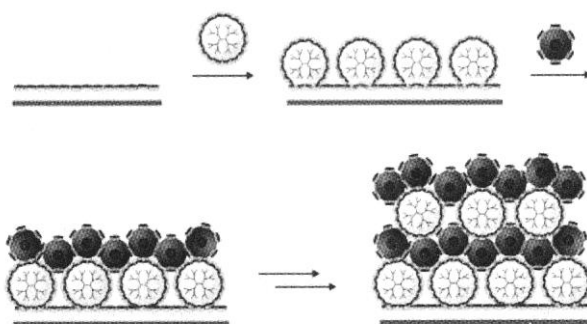


Рис.44. Послойный рост наночастиц золота, стабилизированных циклодекстрином (темные сферы), и дендримеров полиэтиленimina с адамантильными концевыми группами

Касаясь самосборки, невозможно обойти недавно полученные молекулы, способные перемещаться по поверхности («наномашины»). Эти «транспортные средства наномира» представляют собой органические молекулы, содержащие фуллерены в качестве «наноколес» (рис.45, [1]).

Поместить наномашины на золотую поверхность достаточно просто, распылив их толуольную суспензию. Из-за высоких сил адгезии между фуллеренами и металлической поверхностью молекулы самопроизвольно «приземляются» на поверхность на все четыре «колеса». «Оси» состоят из алкильных групп, содержащих тройные связи, и позволяют «колесам» вращаться. В результате при изменении температуры «машина» перемещается по поверхности. Хотя современные «наномашины» способны лишь к прямолинейному поступательному движению, это достижение знаменует начало применения наномашин в различных областях.

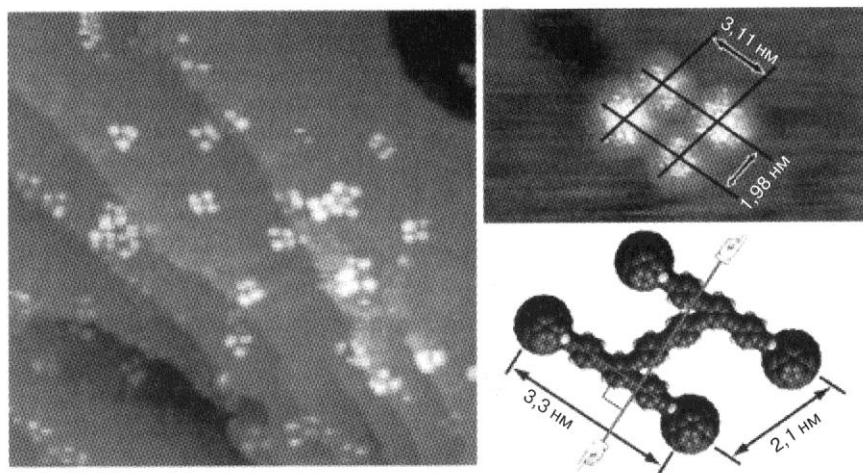


Рис. 45. Изображения и размеры наномашины на поверхности золота (111). Яркие пятна - фуллереновые «колеса»

## 5. Одномерные наноструктуры

Вторая многочисленная группа наноразмерных строительных блоков называется одномерными – это материалы, два размера которых находятся в нанобласти, в отличие от третьего, которое гораздо больше.

Существуют нанотрубка, нановолокно, нанопроволока, наностержень. Все эти структуры объединяет одна особенность: их диаметр располагается в диапазоне 1-100 нм, в то время как длина может достигать нескольких микрон. Нанотрубка – это одномерная структура, полая внутри; остальные наноструктуры не содержат внутренней полости. Термин «нановолокно»

применяют для аморфных (и как правило, непроводящих) одномерных наноструктур, например, полимеров и др. неграфитизированных углеродистых нанообъектов. Напротив, термин «нанопроволока» означает, что нанообъект является кристаллическим и обладает проводящими или полупроводящими свойствами.

Под наностержнем будем понимать типичную одномерную наноструктуру, длина которой сопоставима по порядку величины с шириной (то есть все размеры которой находятся в области 1-100 нм). Как следует из названия, наностержни обладают достаточной жесткостью. Поскольку кристаллические наностержни характеризуются той же формой, что и игольчатые монокристаллы, термин «нанокристалл» подходит для них лучше (или более точно «стержнеобразный нанокристалл»). В то время как нанотрубки, нановолокно и нанопроволоки обычно получают в виде спутанных клубков, наностержни не обнаруживают отклонения от линейности. Наностержни могут наслаиваться друг на друга с образованием сложных двух- и трехмерных структур, что достаточно сложно при работе с другими одномерными структурами, по поведению больше напоминающими вермишель.

## **5.1. Углеродные нанотрубки**

Углеродные нанотрубки – наиболее полно изученные одномерные наноматериалы. Они были впервые обнаружены в 1991 г. и состоят из графитовой сетки (или нескольких сеток), образованной  $sp^2$ -гибридными атомами углерода (то есть графена), закрученной в трубку. Исходя из количества листов, составляющих нанотрубки, их классифицируют на одностенные, двустенные и многостенные (рис.46, [1]). Диаметр углеродных нанотрубок меняется в диапазоне от 1 нм (одностенные) до более 30 нм (многостенные), при этом отношение длины к диаметру варьируется от  $10^2$  до  $10^6$  и более. Хотя диаметр нанотрубок на несколько порядков меньше, чем

диаметр человеческого волоса, их прочность на разрыв примерно в 20 раз выше, чем у стали. Это свойство обусловлено очень прочными связями между  $sp^2$ -гибридными атомами углерода.

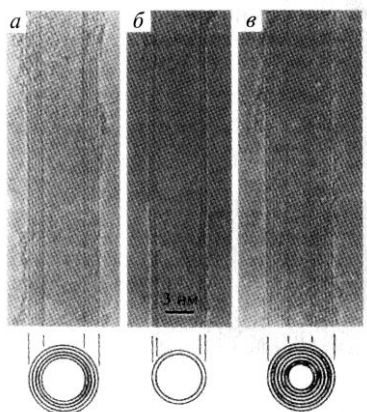


Рис.46. Изображение многостенных (*а* – пятистенных, *б* – двухстенных, *в* – семистенных) нанотрубок в просвечивающем электронном микроскопе. Расстояние между отдельными концентрическими цилиндрами составляет 0.34 нм, что равно расстоянию между соседними слоями в графите

Электропроводящие свойства одностенных нанотрубок могут изменяться от металлических до полупроводниковых в зависимости от способа сворачивания графена (рис.47, [1]). В частности диаметр и спиральность нанотрубки однозначно определяются вектором хиральности (вектором Хамада)  $\mathbf{C}$ , связывающим кристаллографически эквивалентные узлы графеновой решетки. Для определения направления и длины вектора хиральности используются индексы  $n$  и  $m$ . Если  $n=0$ , конформация нанотрубки называется зигзагообразной; при  $n=m$  конфигурация называется креслообразной. В промежуточных случаях нанотрубки называют просто хиральными.

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2,$$

где  $n$  и  $m$  – целые числа, означающие количество векторов элементарной ячейки вдоль направлений в кристаллической решетке графена;  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  – векторы элементарной ячейки графена.

Проводимость некоторых металлических одностенных нанотрубок превышает проводимость меди в 1 000 раз.



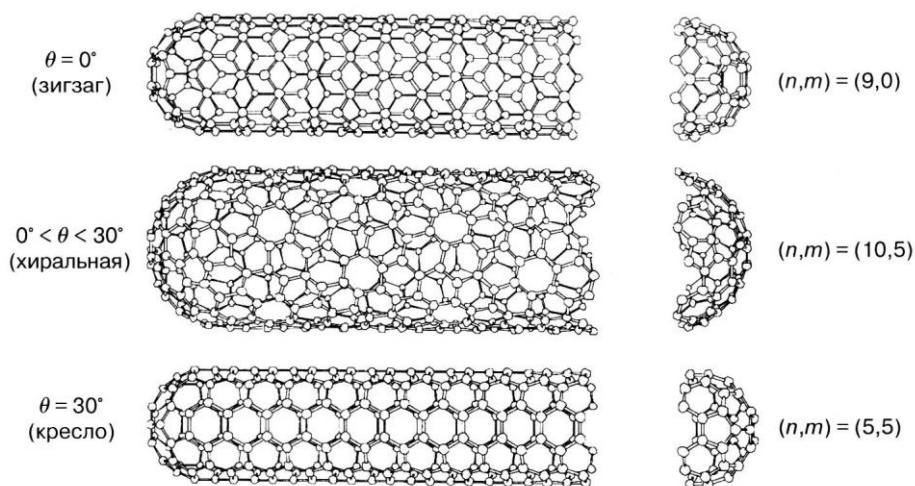
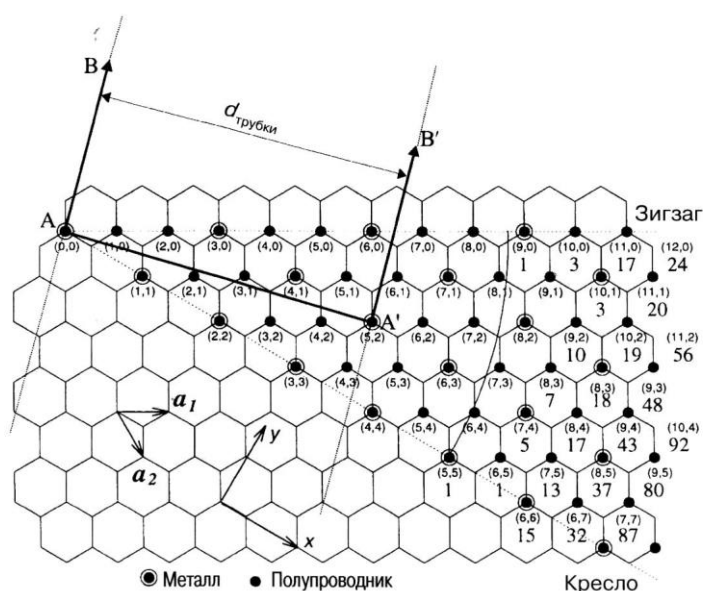


Рис.47. Графеновые сетки нанотрубок. Показаны индексы вектора Хамада  $(n, m)$ . Пунктирные линии обозначают хиральность трубок от  $\theta=0^\circ$  (зигзагообразная) до  $\theta=30^\circ$  (креслообразная). Для величины  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  нанотрубки хиральны. Для каждого вектора указана электропроводность (металлический или полупроводниковый характер). Величины, приводимые под обозначениями ряда векторов, указывают количество различных «крышек», которыми может быть закрыта данная  $(n, m)$ -трубка. В качестве примера показано образование трубки (5,2). Вектора АВ и А'В', перпендикулярные вектору хиральности АА', при сворачивании графенового слоя накладываются друг на друга. Диаметр нанотрубки, соответственно, оказывается равен расстоянию между осями АВ и А'В'

По данным расчетов зигзагообразные трубки и трубки с  $m = 0$  обладают металлической проводимостью, при  $n$ , кратном 3, в случае с другими  $n$  наблюдаются полупроводниковые свойства. Хиральные нанотрубки обладают металлической проводимостью, если  $2n + m$  кратно трем, в остальных случаях также наблюдаются полупроводниковые свойства.

Креслообразные нанотрубки обладают металлической проводимостью при  $n = m$  (рис.48, [1]). По данным расчетов тип проводимости нанотрубок зависит исключительно от величин  $m$  и  $n$ ; это означает, что самые незначительные изменения в структуре могут приводить к очень существенным изменениям в проводимости. Например, ширину запрещенной зоны полупроводниковых нанотрубок можно тонко варьировать в диапазоне от 10 мэВ до 1 эВ, не прибегая к легирующим добавкам (в отличие от объемных полупроводников типа кремния). Для полупроводниковых нанотрубок с одинаковой хиральностью ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна диаметру.

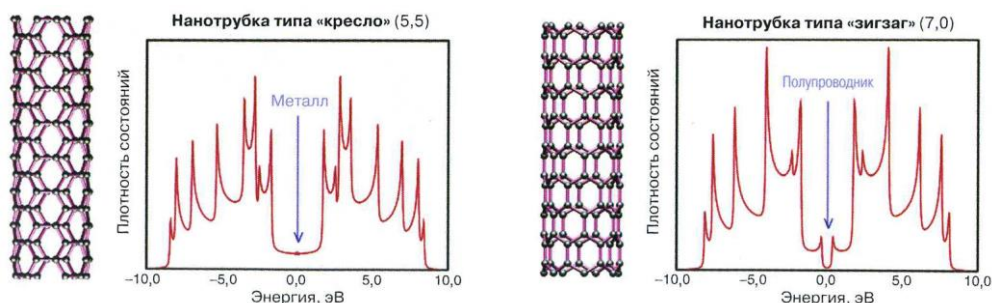


Рис.48. Плотность состояний и обусловленные ею электронные свойства нанотрубок типа «кресла» и типа «зигзаг»

Как уже отмечалось, традиционные кремниевые микроэлектронные устройства достигнут своего предела в течение ближайших 10-15 лет, поэтому уже сейчас ставится вопрос об альтернативных материалах. Вероятно, роль соединительных проводов будут играть именно нанотрубки или другие полупроводниковые одномерные наноструктуры, например, нанопроволоки.

Поскольку углеродные нанотрубки обладают высокой электропроводностью и достаточно острыми концами, они обладают наилучшей известной полевой эмиссией. В общем, чем меньше радиус кривизны «крышки» нанотрубки, тем выше напряженность электрического поля, что соответствует более высокой полевой эмиссии при сравнительно низких напряжениях. Это свойство уже сейчас используется для создания плоских дисплеев с полевой эмиссией. Хотя плазменные и

жидкокристаллические экраны пока более популярны, они обладают существенными недостатками. Плазменные экраны характеризуются большим весом, высоким энергопотреблением и подвержены выгоранию – постепенной деградации. С другой стороны, ЖК экраны достаточно дороги и обладают большим временем отклика, что ухудшает качество быстро меняющегося изображения. Наилучшее качество изображения сохраняют традиционные экраны с электронно-лучевой трубкой. Замена этой технологии новой, основанной на нанотрубках, представляет собой очевидный этап развития устройств визуализации. Вместо использования одной электронной пушки в экранах на основе нанотрубок каждый пиксель экрана будет снабжен собственной пушкой-нанотрубкой, что резко повысит качество и разрешение изображения. Кроме того, подобные устройства будут потреблять заметно меньше энергии и будут намного легче. Первые опытные образцы уже есть.

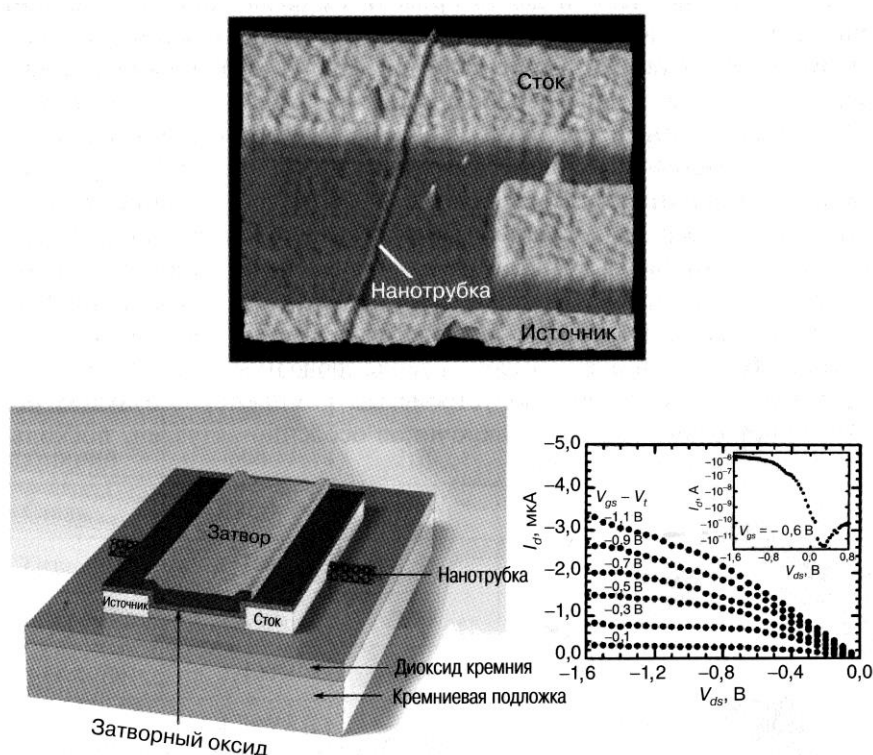


Рис.49. Вверху: изображение полевого транзистора на нанотрубках в атомно-силовом микроскопе. Электроды источника и стока нанесены на тонкую пленку  $\text{SiO}_2$ , выращенную на кремниевой подложке, которая служит затвором. Внизу: полевой транзистор с верхним затвором; толщина оксидной пленки составляет 15 нм, длина нанотрубки – 300 нм. Приведены, диэлектрические характеристики устройства при комнатной температуре. На врезке показана зависимость напряжения на выходе от напряжения на входе

Еще одна область применения углеродных нанотрубок – создание полевых транзисторов нового поколения. В конце 90-х годов нанотрубка служила мостиком между двумя электродами из благородных металлов (рис.49, верх.ч., [1]). Однако характеристики были неудовлетворительные (большое сопротивление и небольшие токи). Сотрудники ИБМ (IBM) изменили конструкцию: поместили полупроводящие одностенные нанотрубки непосредственно на поверхность окисленной кремниевой подложки с последующим нанесением источника и стока (электроды из кобальта и титана, рис.49, нижн.ч., [1]). При последующем отжиге взаимодействие между нанотрубкой и электродами усиливается и контактное сопротивление снижается. Характеристики транзисторов на нанотрубках существенно превышают таковые у кремниевых транзисторов, поскольку параметры транзисторов на нанотрубках постоянно улучшаются. Эта технология «созреет» как раз к моменту, когда кремниевая технология достигнет предела. Также нанотрубки обладают и очень высокой теплопроводностью, что предполагается использовать в охлаждающих установках компьютеров будущих поколений.

Углеродные нанотрубки обладают и другими уникальными свойствами: это самые прочные и жесткие материалы (табл.6, [1]). Наличие замкнутой полости приводит к необычным деформациям в ответ на приложенное механическое напряжение (рис.50, [1]). Это приводит к изменению их электронных свойств, что дает возможность использовать нанотрубки в качестве сенсоров. Однако, исследования многостенных нанотрубок показали, что сопротивление напряжению оказывает лишь наружная стенка, а пучки и связки (рис.51, [1]) по сравнению с отдельными нанотрубками обладают заметно меньшим модулем Юнга из-за слабого взаимодействия между ними. Таким образом, хотя отдельные одностенные нанотрубки обладают модулем упругости вплоть до 1,2 ТПа, для пучков диаметром 15-20 нм он снижается до 100 ГПа. Сейчас предпринимаются попытки

распределить нагрузку по пучку более равномерно, например, за счет кросс-связывания стенок многостенных трубок и отдельных одностенных трубок.

Таблица 6

Удельная прочность на разрыв различных наноматериалов

Материал	Прочность на разрыв, МПа	Плотность, кг/дм <sup>3</sup>	Удельная прочность, кН · м/кг*	Длина разрыва, км**
Цемент	10	2,30	4,34	0,44
Резина	15	0,92	16,3	1,66
Латунь	580	8,55	67,8	6,91
Нейлон	75	1,15	97,3	9,92
Полипропилен	80	0,90	88,9	9,06
Алюминий	600	2,70	222	22,7
Сталь	2,000	7,86	254	25,9
Титан	1,300	4,51	288	29,4
Карбид кремния	3,440	3,16	1,088	110
Стекловолокно	3,400	2,60	1,307	133
Графит	4,300	1,75	2,457	250
Кевлар***	3,620	1,44	5,246	534
Углеродные нанотрубки	62,000	1,34	46,268	4,716

\* Прочность, отнесенная к плотности материала.

\*\* Длина ленты одинаковой ширины, которая при подвешивании за один конец разрывается под собственной тяжестью.

\*\*\* Синтетическое волокно, используемое для пуленепробиваемых жилетов, состоящее из поли-(пара-фенилентерефталамида).



Рис.50. Моды деформации одностенных нанотрубок, обуславливающие высокую упругость. Такое поведение, вероятно, является следствием гибкости графитовых слоев и легкости регибридизации атомов углерода из состояния  $sp^2$  в состояние  $sp^3$

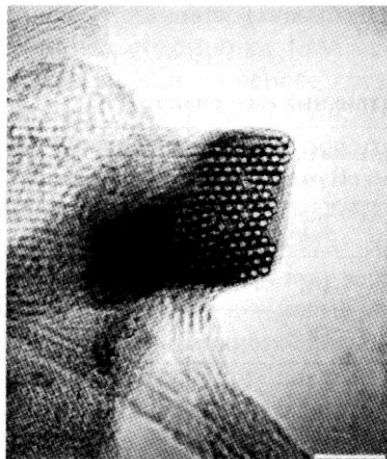


Рис.51. Изображение пучка одностенных нанотрубок, полученного самосборкой, в высокоразрешающем просвечивающем микроскопе (цена масштабного деления 10 нм)

Уникальные механические свойства нанотрубок уже нашли применение при создании армированных полимеров. Полученные материалы представляют собой композиты с низкой плотностью и высокой прочностью. К настоящему моменту разработано большое число композитов на основе углеродных волокон – детали самолетов и космических аппаратов, корпуса гоночных автомобилей, рамы велосипедов, рыболовные удочки, корабельные мачты, автомобильные пружины и т.д.; все эти материалы содержат объемные углеродные волокна диаметром 5-10 мкм. Хотя эта технология развивается уже с начала 50-х годов, заметно большее отношение длины к диаметру нанотрубок существенно расширяет возможности армирования.

Использование нанотрубок в текстильной промышленности имеет большие перспективы, но перед этим необходимо превратить сырой продукт (порошок) в волокно и пряжу. Возможное решение – перевести процесс прядения на наноуровень. В первых экспериментах многостенные нанотрубки, выросшие наподобие бамбукового леса, были вытянуты в волокна и спрядены в прочные и очень гибкие нити (рис.52, [1]). Одним из возможных применений является «суперамуниция» будущего солдата. Эта униформа будет обладать целым рядом функций, включая реакцию на внешнее воздействие (дегазацию ОВ, контроль внутреннего климата и т.д.).

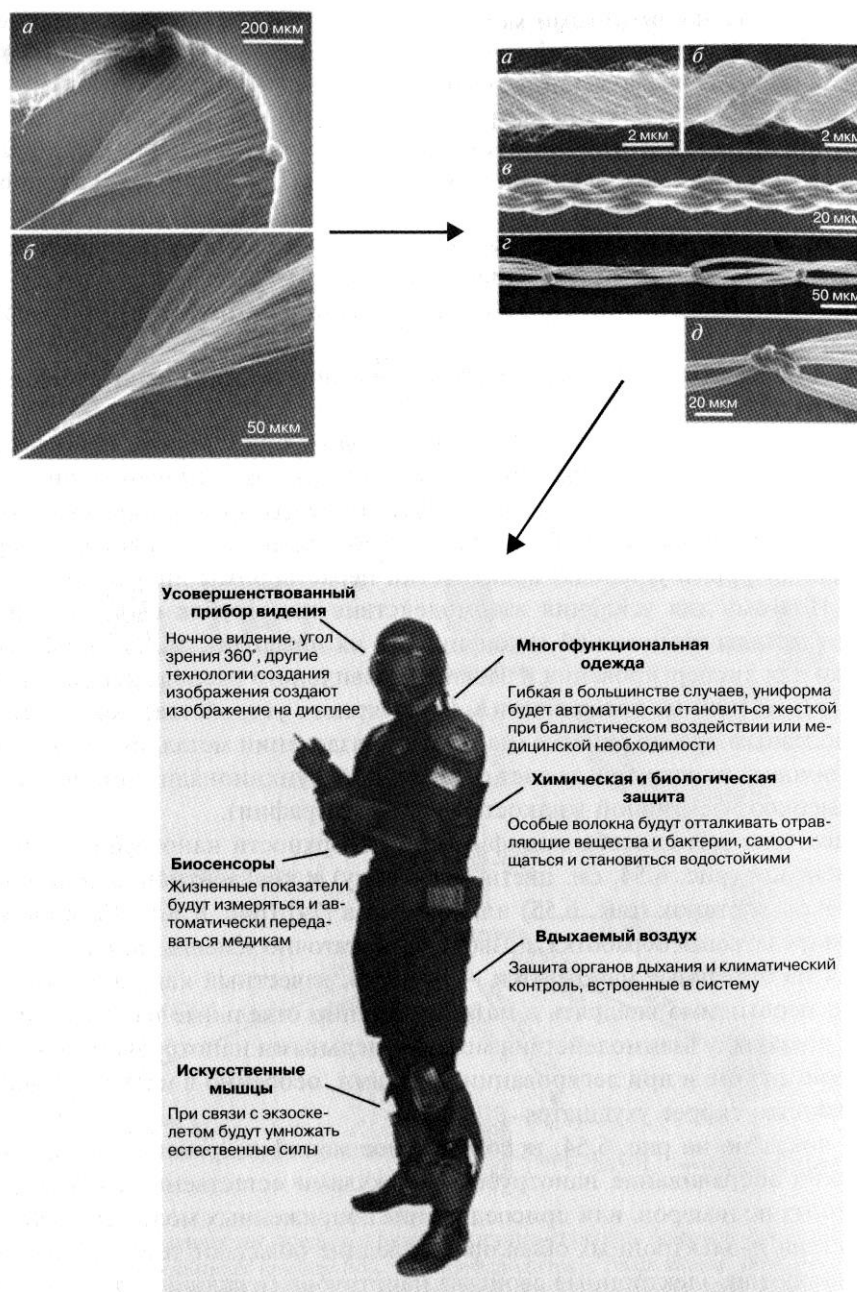


Рис.52. Вверху: изображение процесса прядения нитей из многостенных нанотрубок в сканирующем электронном микроскопе и изображение нитей с большим увеличением

Кроме повышения прочности и жесткости, при введении углеродных нанотрубок в полимерную матрицу получаемый материал приобретает электропроводность, улучшается теплопроводность, повышается его устойчивость к действию растворителей, снижается температура стеклования полимера ( $t_g$ ). Кроме того, из-за большого отношения длины к диаметру для достижения нужных эффектов необходимо вводить гораздо меньшее

количество нанотрубок по сравнению со стандартными добавками – сажей или углеродными волокнами. Новые материалы, вероятно, будут использоваться для изготовления гибких плоских дисплеев, обладающих свойствами тканых материалов, одежды, способной контролировать внутреннюю температуру и автоматически нагреваться и охлаждаться. В автомобильной промышленности композиты на основе нанотрубок уже используются, например, для упрочнения боковых зеркал.

Нанотрубками можно упрочнять не только органические полимеры. Хотя керамические материалы достаточно прочны и устойчивы к химическим и термическим воздействиям, легирование нанотрубками улучшает их свойства хрупкости. Например, при добавке 5-10 % нанотрубок к алунду (спеченный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) прочность материала на излом возрастает в пять раз, электропроводность – в семь раз, причем теплопроводность становится одноосной.

При создании новых композиционных материалов возникают три проблемы:

- 1 как обеспечить гомогенное распределение нанотрубок в (полимерной) матрице;
- 2 как осуществить контроль направления (ориентации) нанотрубок в матрице;
- 3 как разделить пучки и клубки на отдельные одностенные нанотрубки.

Для эффективного перераспределения нагрузки и увеличения прочности композита необходимо, чтобы взаимодействие между армирующими волокнами и полимерной матрицей было достаточно сильным. Однако, нанотрубки (аллотропная форма C) практически нерастворимы ни в одном из растворителей. Поэтому для усиления взаимодействия нанотрубок с матрицами используются методы химической модификации их поверхности.

Существуют два способа модификации поверхности нанотрубок – за счет нековалентной (рис.53, [1]) и ковалентной функционализации боковых



стенок (рис.54, [1]) или дефектов (рис.55, [1]). Оба способа, а также ультразвуковая обработка позволяют достаточно успешно разделять пучки и клубки на отдельные нанотрубки (процесс известный как расслоение). Как правило, необходимо внедрять в матрицу именно отдельные нанотрубки, а не клубки, поскольку взаимодействия между отдельными нанотрубками в клубках достаточно слабые и при легировании клубками, особенно в малых концентрациях, свойства скорее всего ухудшаются.

Как показано на рис.53 [1], нековалентное модифицирование представляет собой либо оборачивание нанотрубок молекулами естественных или искусственных полимеров, или присоединение сопряженных молекул за счет взаимодействия  $\pi$ -орбиталей. Последние не влияют на электронные свойства нанотрубок (в отличие от ковалентного модифицирования).

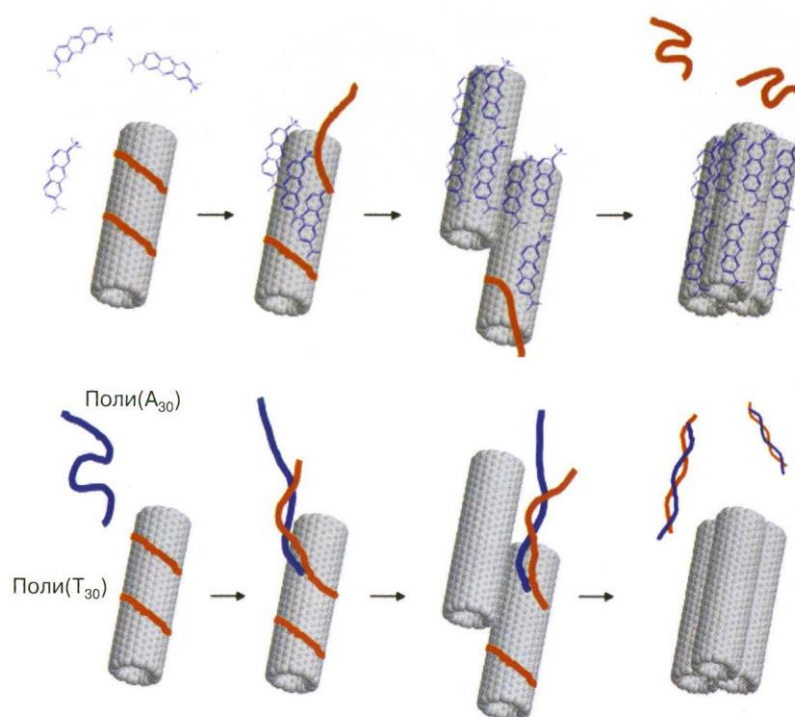


Рис.53. Примеры нековалентных взаимодействий между макромолекулярным стабилизатором и углеродными нанотрубками. Показаны: *а* – лиофилизация одностенных нанотрубок с помощью поли(Т30)однониточных ДНК и замещением биомолекулы за счет предпочтительных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий нанотрубки и сопряженным красителем (метиленовым голубым), что позволяет провести контролируемое осаждение из раствора; *б* – другой метод растворения-осаждения с использованием комплементарной нити ДНК [

Однако, поскольку при ковалентной функционализации на поверхность нанотрубки помещают специфические химические группы, этот способ представляет больше возможностей для селективного регулирования свойств, а также контроля на молекулярном уровне за расположением и упаковкой нанотрубок при создании устройств.

Движущая сила модификации боковых стенок и «крышек» – напряжение, вызванное большой кривизной поверхности. Отклонение окружения атома углерода от плоского описывается углом пирамидализации  $\varphi_p$ , который равен нулю для  $sp^2$ -гибридных атомов углерода, например в этилене и  $19,5^\circ$  (то есть  $109,5-90^\circ$ ) для  $sp^3$ -гибридного атома в метане (рис.56, [1]). Поскольку для атома углерода в  $C_{60}$   $\varphi_p = 11,6^\circ$  геометрия атома ближе к тетраэдрической, чем к плоской треугольной. Как следствие фуллерены легко вступают в реакции присоединения и напряжение снимается.

Поскольку «крышку» нанотрубки можно рассматривать как половину молекулы фуллерена с  $\varphi_p \geq 9,7^\circ$  независимо от диаметра нанотрубки, эти участки поверхности легко вступают в реакции электрофильного присоединения. Напротив, угол пирамидализации атомов боковых стенок заметно меньше, около  $3-6^\circ$  в зависимости от диаметра и хиральности трубки. Для (5,5)-трубки с конформацией кресла наблюдаются два типа связей углерод-углерод: перпендикулярные и параллельные оси трубки. Они различаются и по степени перекрытия  $\pi$ -орбиталей соседних атомов углерода, что количественно описывается углом рассогласования  $\pi$ -орбиталей  $\varphi$  (рис.56, [1]). Хотя для фуллеренов  $\varphi = 0^\circ$ , рассогласование соседних  $\pi$ -орбиталей в одностенных нанотрубках может быть значительным – вплоть до  $21,4^\circ$  для (5,5)-трубок.

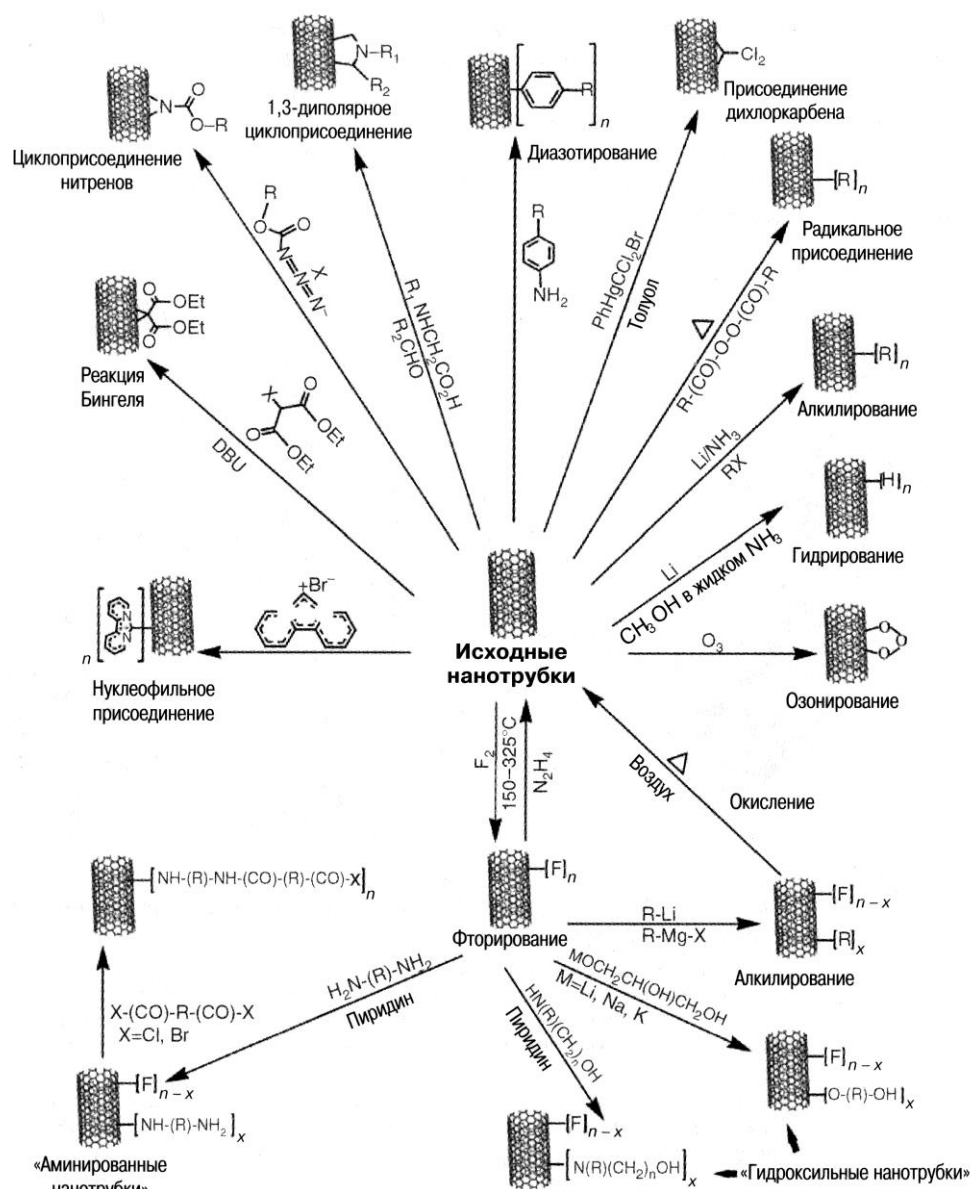


Рис.54. Схематическое представление различных способов боковой функционализации одностенных нанотрубок

Как правило, нанотрубки малого диаметра обладают большей реакционной способностью стенок, чем более широкие, из-за достаточно больших углов рассогласования  $\pi$ -орбиталей (что имеет большее значение, чем  $\sigma_p$ ). Важно отметить, что кривизна одностенных нанотрубок меньше, чем у фуллеренов, поэтому нанотрубки химически более инертны.

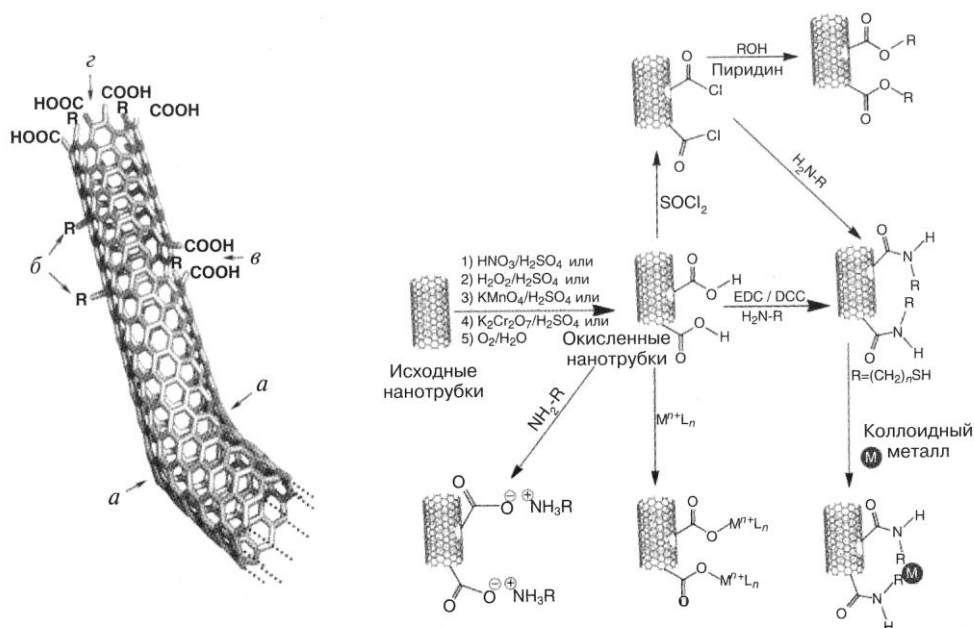


Рис.55. Различные дефектные области поверхности одностенной нанотрубки и методы функционализации этих дефектов: *a* - пяти- или семичленные циклы, приводящие к изгибам; *b* - дефекты при  $\text{sp}^3$ -гибридных атомах (гидроксильные группы, атомы водорода); *в* - окислительное разрушение поверхности с покрытием отверстий группами  $-\text{COOH}$ ; *г* - открытый конец трубки с карбоксильными группами (возможно также образование концевых групп  $-\text{OH}$ ,  $=\text{O}$ ,  $-\text{NO}_2$  и  $-\text{H}$ )

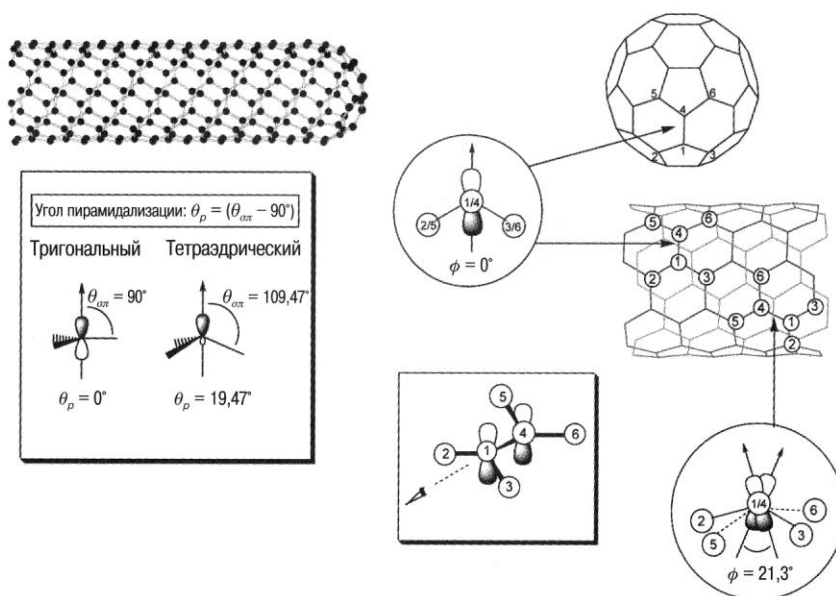


Рис.56. Схематическое изображение: *a* - металлической (5,5) одностенной нанотрубки; *b* - углов пирамидализации типичных  $\text{sp}^2$ - и  $\text{sp}^3$ - гибридных атомов углерода; *в* - рассогласование орбиталей вдоль связи  $\text{C1-C4}$  в (5,5)-одностенной нанотрубки и фуллереновой «крышке»

## 5.2. Рост одномерных наноструктур

Существуют три первичных метода создания нанотрубок: лазерное испарение графитовых мишеней, электродуговой процесс и химическое нанесение из пара. Первые два метода используются и в синтезе фуллеренов, и это неудивительно, поскольку нанотрубки можно рассматривать как их одномерные производные. Для получения одностенных нанотрубок необходимо присутствие металлических катализаторов (Co, Ni, Fe, Y, Mo, некоторых сплавов и т.д.), чтобы предотвратить замыкание отверстия полусферы, которое привело бы к получению фуллеренов. Для роста многостенных трубок присутствие катализатора не является необходимым, но продукты синтеза, помимо целевого, содержат и большое количество фуллеренов и аморфного углерода.

В то время как в дуговых методах обычно получается смесь различных продуктов – одно- и многостенных нанотрубок с разными диаметром и структурой, аморфной сажей и т.д., подход, основанный на двойном пульсирующем лазерном испарении, позволяет получить одностенные трубки с выходом более 70 %. Хотя для получения небольших количеств нанотрубок пригодны оба метода, перейти к промышленному синтезу пока представляется затруднительным. Кроме того, нанотрубки получаются в виде спутанных клубков в смеси с другими формами углерода и остатками металла-катализатора.

По этим причинам в последнее время наиболее широко применяется метод роста из газовой фазы. Он состоит в разложении (обычно термическом) углеводородов на поверхности наночастиц металлических катализаторов. Чаще всего в качестве исходных веществ используются метан и ацетилен, но в последнее время рассматриваются оксид углерода, этилен, метанол и этанол. Как и в других вариантах, CVD-метод получения нанотрубок легко распространяется на промышленные масштабы и может

использоваться для получения килограммовых количеств, необходимых для удовлетворения постоянно расширяющихся сфер применения.

Методом CVD можно выращивать упорядоченные массивы нанотрубок на частицах катализатора, иммобилизованных на поверхности. Эта стратегия была использована для получения массивов как одно- так и многостенных трубок в различных экспериментальных условиях (рис.57, [1]). Процесс роста начинается с закрепленной в нужном месте частицы катализатора, при этом размер растущей трубки связан с диаметром этой частицы. Самоорганизация нанотрубок возникает из-за сильных Ван-дер-ваальсовых взаимодействий, как между разными трубками, так и между стенками одной трубки (рис.57, *а*, [1]), взаимодействий с подложкой (рис.57, *б*, [1]), а также под воздействием электрических полей (рис.57, *в*, [1]). Так можно вырастить наноструктуры вдоль выделенных направлений с определенных точек роста, что очень важно при создании будущих интегральных схем и других электронных устройств.

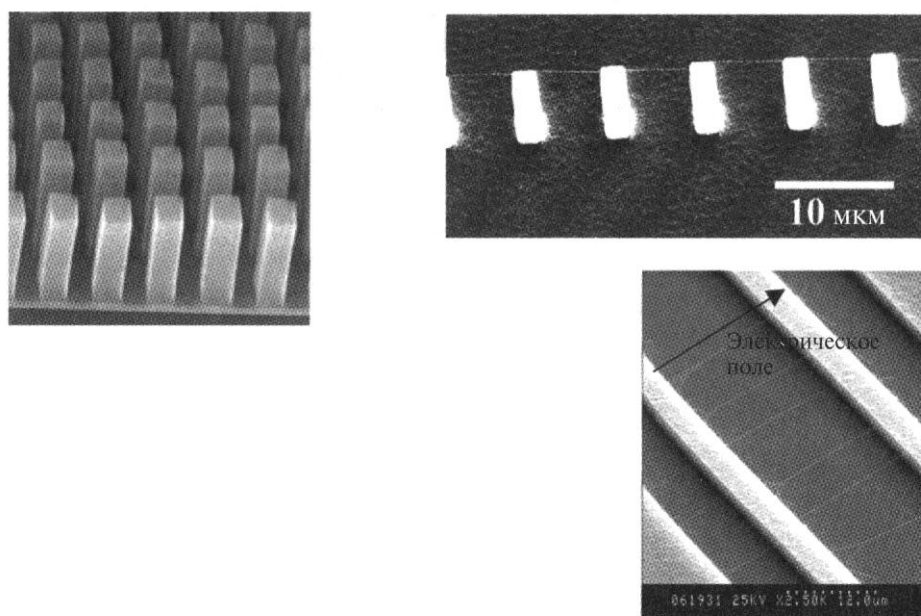


Рис.57. Примеры упорядоченного роста углеродных нанотрубок: *а* – пучки многостенных нанотрубок, выращенных на квадратной сетке кластеров железа; *б* – боковой вид «линии электропередач из одностенных нанотрубок на кремниевых опорах» в сканирующем электронном микроскопе; *в* – упорядоченный рост нанотрубок в электрическом поле

Как и упомянутые ранее нити из нанотрубок, упорядоченные массивы (называемые лесами) представляют собой пример самоорганизации (за счет Ван-дер-ваальсовых взаимодействий между трубками).

Леса из нанотрубок выращивают, нанося на поверхность подложки катализатор, а затем - проводя химическое нанесение из газовой фазы (рис.58, [1]). Имеются сообщения об одноэтапном синтезе упорядоченных пучков многостенных трубок и У-образных трубок при использовании металлоценовых катализаторов  $M(C_5H_5)_2$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ), что исключает необходимость иммобилизации наночастиц катализатора на поверхности. Поскольку исходные вещества выступают как в роли источника углерода, так и катализатора, рост нанотрубок начинается одновременно во многих местах. Последующий рост самопроизвольно протекает в одном направлении за счет взаимодействия между соседними трубками.

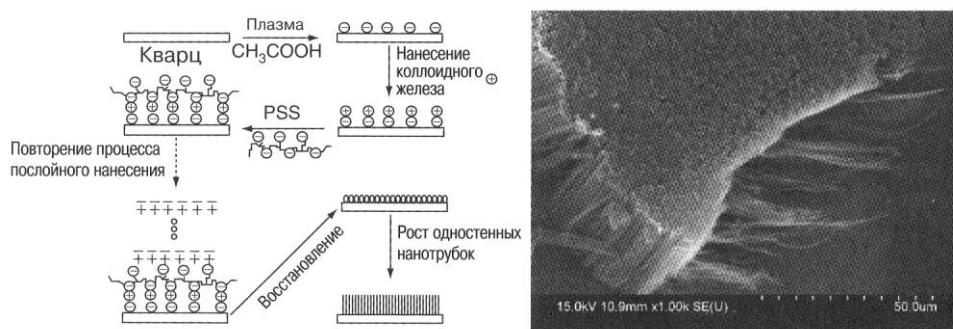


Рис.58. Схема метода послойного нанесения кластеров железа и вид сбоку (а сканирующем электронном микроскопе) поверхности с выращенными одностенными нанотрубками

Недостатком метода CVD является недопустимое для многих областей применение многостенных нанотрубок. Поскольку их диаметр определяется размером частиц катализатора, удалось осуществить рост нанотрубок на поверхностно-иммобилизованных частицах  $Fe_2O_3@PAMAM$  строго определенного размера; при этом были получены только одностенные нанотрубки с исключительно узким распределением по диаметру. Недавно были разработаны два перспективных промышленных метода CVD

получения одностенных трубок: CoMoCATT (CVD с кипящим слоем) и HiPCOT (конверсия CO при высоком давлении, рис.59, [1]).

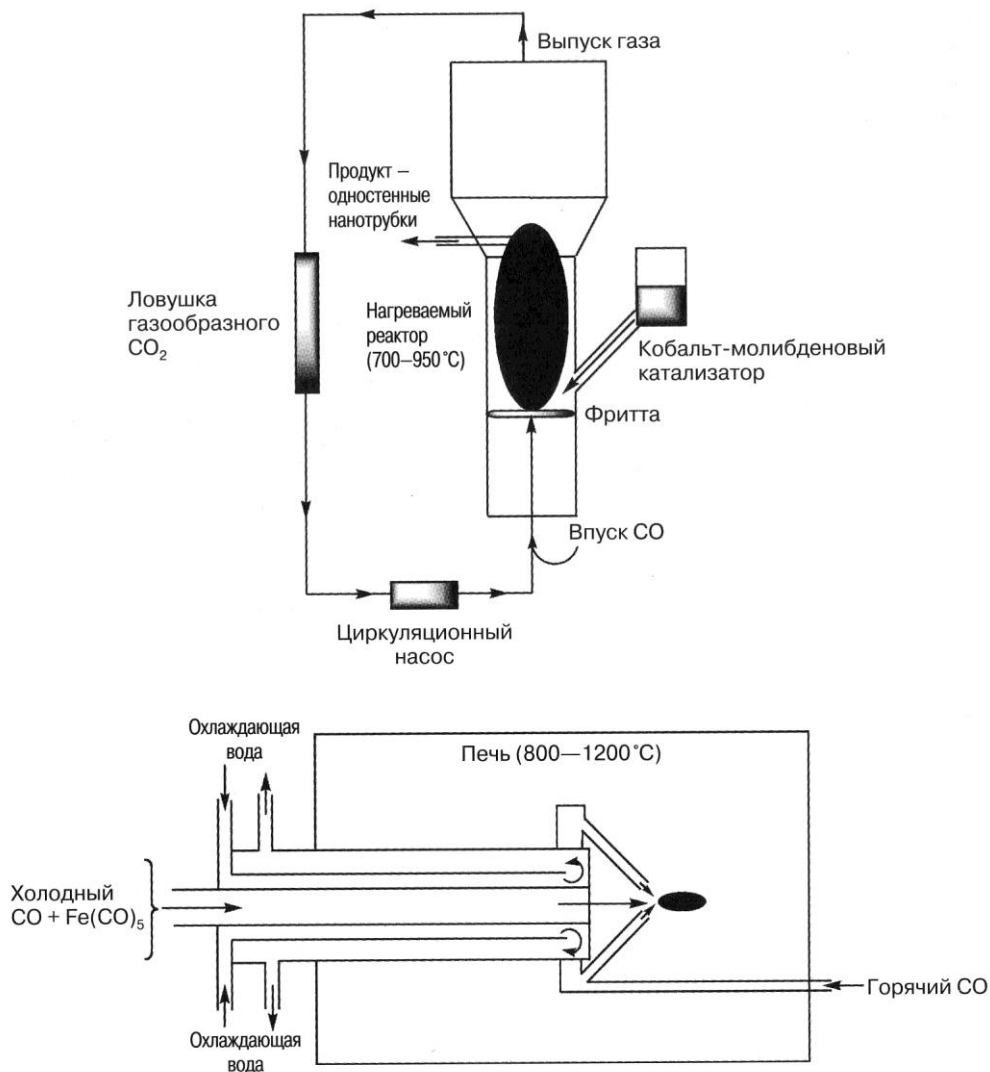


Рис.59. Схематическое представление двух методов, используемых для промышленного получения нанотрубок: *а* – CoMoKat с кипящим слоем; источником углерода является CO, катализатором Co/Mo; *б* – процесс HiPco с «плавающим катализатором»: используется термическое разложение пентакарбонила железа при давлении 10-100 МПа

### 5.3. Механизм роста нанотрубок

Наиболее распространенные предположения опираются на механизм пар-жидкость-кристаллы (ПЖК), впервые предложенный для описания роста нитевидных кристаллов (вискеров) полупроводников (рис.60, [1]). Эта



модель предполагает образование жидкого катализатора, который выступает в роли предпочтительной области сорбции газофазных предшественников (прекурсоров). Последовательный рост нанотрубок или нанопроволок происходит за счет пересыщения капли катализатора и выделения твердой фазы на границе кристалл-жидкость. Однако, количества углерода в пересыщенном нанокластере катализатора совершенно недостаточно для получения столь длинных наноструктур, получаемых в эксперименте. Очевидно, что для осуществления роста нанотрубок должен существовать постоянный приток атомов прекурсора к нанокластеру.

Исходя из фазовой диаграммы бинарной системы прекурсор – катализатор, легко определить диапазон температур проведения роста – от эвтектической температуры и выше, где катализатор остается жидким (рис.61, [1]). Аналогично росту наночастиц золота, с уменьшением их диаметра температура плавления быстро снижается (по сравнению с объемным металлом). Соответственно, для определения условий роста нанопроволок необходимо использовать эвтектические температуры, скорректированные с учетом размера частиц катализатора.

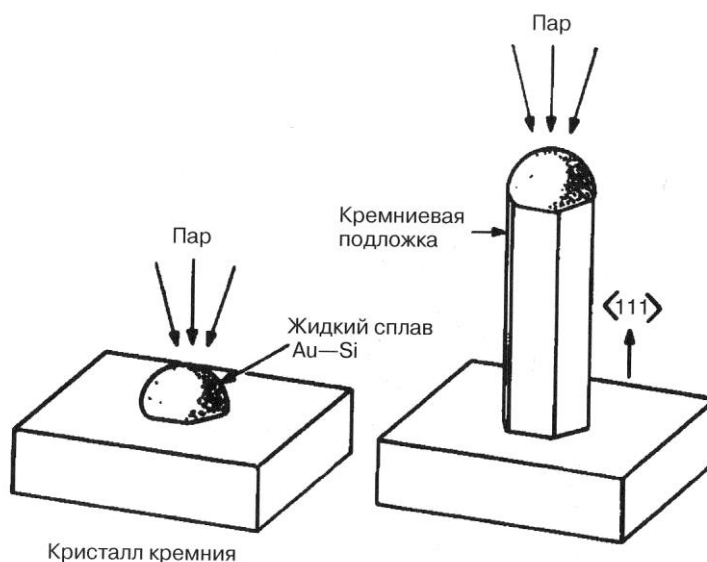


Рис.60. Оригинальная схема, использованная для описания метода ПЖК роста полупроводниковых нанопроволок

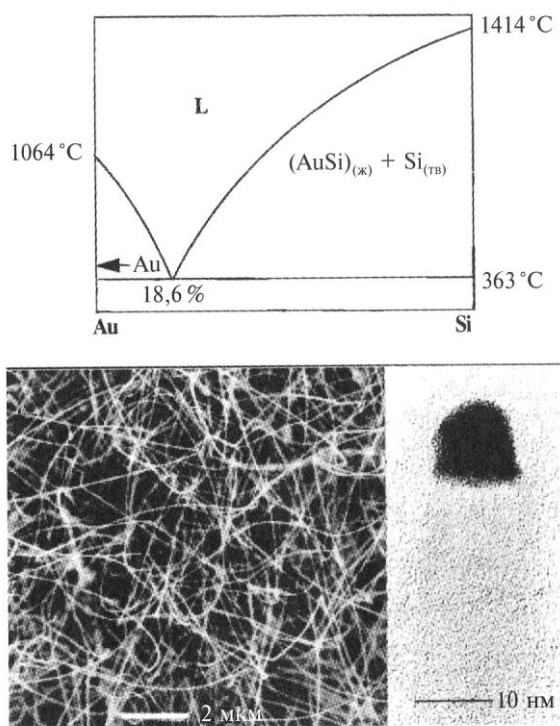


Рис.61. Каталитический рост нанопроволок кремния на нанокластерах золота: *а* – фазовая диаграмма системы Au–Si, указана температура плавления и состав эвтектики; *б* – изображение в сканирующем электронном микроскопе; *в* – изображение нанопроволок, выращенных при 450°C, в высокоразрешающем электронном микроскопе. Темная головка нанопроволоки представляет собой нанокластер золота

Хотя механизм ПЖК достаточно хорошо описывает рост нанопроволок, известно довольно много сообщений об успешном росте углеродных нанотрубок при температурах ниже эвтектики, скорректированной с учетом размера частиц катализатора.

Поскольку рост одномерных структур с трудом поддается изучению *in situ*, для установления механизма роста широко используются теоретические расчеты. При росте углеродных нанотрубок на поверхности пересыщенной частицы катализатора образуются островки графена. Когда такой островок закрывает половину поверхности катализатора, он отрывается от нее и образует собственно нанотрубку того же диаметра, что и зерно катализатора. На основании эмпирических данных и результатов расчетов показано, что каталитическая активность в процессах роста нанотрубок снижается в ряду: Ni/Mo > Ni/Cr > Ni/Co > Ni/Pt > Ni/Rh > Ni/Fe > Ni > Fe/Mo > Fe/Cr > Fe/Co > Fe/Pt > Fe/Rh > Fe > Co/Mo > Co > Pt > Cu. В зависимости от того, проходит ли процесс по механизму ПЖК или присоединения к поверхности, ряд

активности можно связать с простотой образования карбидов и диффузии углерода через объем нанокластера, или же, соответственно, с морфологией и составом поверхности катализатора и скорости диффузии атомов углерода по его поверхности. На рис.62 [1] представлены некоторые детали предполагаемых механизмов, основанных на экспериментальных и теоретических данных. Предположения, основанные на методе ПЖК (рис.62, верхн. и ср.ч., [1]), содержат следующие основные этапы.

- На первых этапах роста углерод растворяется в расплавленном кластере катализатора. Данные расчетов показывают, что происходит динамический процесс выделения и растворения углерода на поверхности кластера – до тех пор, пока не образуется сильно пересыщенный раствор.

- Углерод выделяется на поверхности пересыщенного раствора с образованием цепочек и циклических структур. Это приводит к понижению концентрации растворенного углерода.

- Углеродные зародыши образуют графеновые островки на поверхности катализатора, которые сливаются в более крупные графитовые фрагменты.

- При низких температурах графитовые островки не могут оторваться от поверхности катализатора, и образуются покрытые графитом нанокластеры металла.

- При относительно высоких температурах (500-1200°C), когда диаметр островка становится приблизительно равным половине диаметра частицы, графитовый зародыш отрывается от поверхности катализатора и образует верхнюю «крышку» нанотрубки. Последующая графитизация и рост могут протекать двумя путями (рис.62, средняя часть, [1]).

- а) «рост от корня» (рис.62, в,г, [1]): атомы углерода выделяются из расплавленного катализатора и присоединяются к открытому концу растущей трубки;

- б) «рост из складки» (рис.62, д,ж, [1]): атомы углерода выделяются непосредственно на поверхности катализатора и присоединяются к графитовой «крышке».

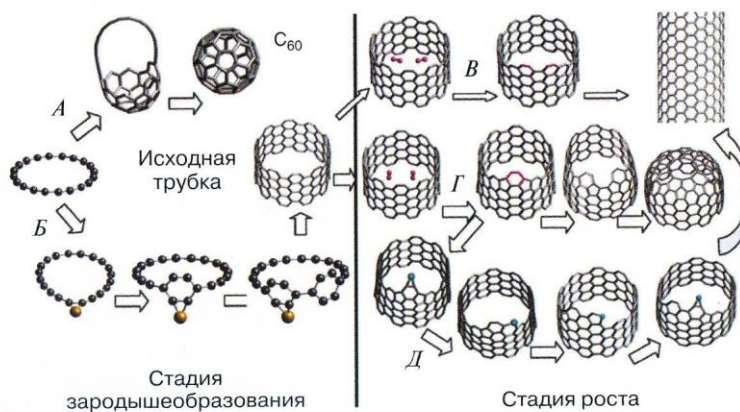
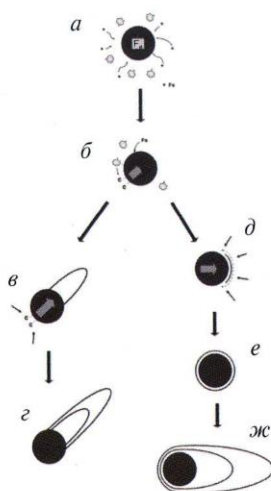
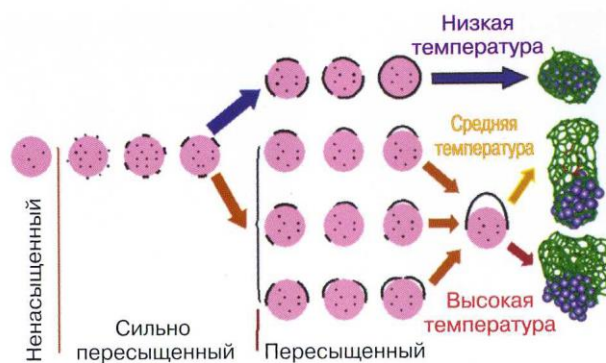


Рис.62. Сравнение механизма ПЖК (верхняя и средняя часть) и роста на поверхности

Напротив, рост на поверхности характеризуется пренебрежимо малой растворимостью углерода в объеме катализатора. Поскольку не предполагается, что рост происходит с участием пересыщенного раствора и выделения, любые частицы, хемосорбированные на поверхности, могут

оказать очень сильное влияние на рост одностенных нанотрубок. В нижней части рис.62 [1] представлен предполагаемый механизм их роста за счет постоянного присоединения фрагментов  $C_2$  к растущему краю нанотрубки. Как указано на схеме, отсутствие активного катализатора приводит к образованию фуллеренов, а не нанотрубок. Предполагается, что рост нанотрубок начинается с поверхностных атомов металла, которые присоединяются к краю полииногового цикла, к которому могут присоединяться новые атомы углерода.

В то время как процесс (B) в нижней части рис.62 [1] соответствует присоединению фрагмента  $C_2$  к растущему краю, процесс (Г) соответствует образованию дефекта, приводящего к закрытию трубки. В отсутствие металлического катализатора энергетически этот путь более выгоден (на 1.3 эВ), чем путь (B), что и объясняется высоким выходом фуллеренов.

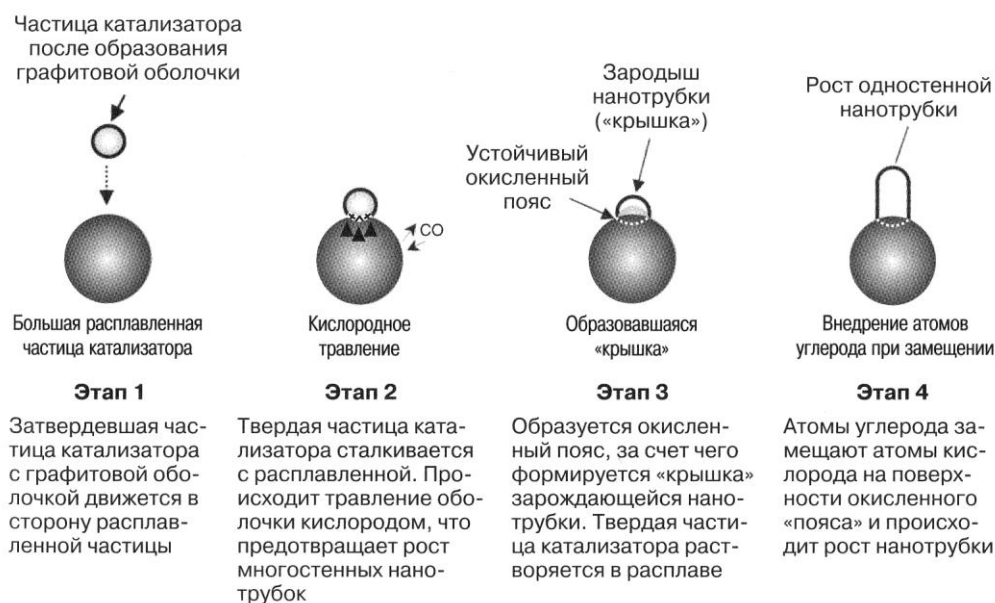
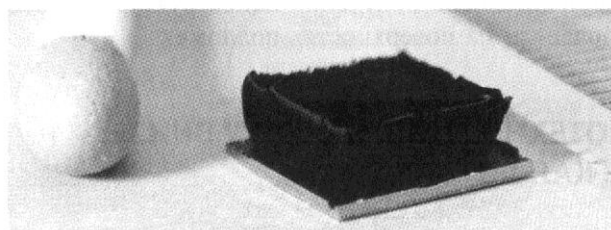


Рис.63. Фотография леса нанотрубок с длиной около сантиметра, для сравнения рядом помещена головка спички (а); предполагаемый механизм роста нанотрубок на катализаторах (нанокластерах оксидов металлов) в процессе лазерной абляции, т.е. послойного испарения (б)

Скорее всего, причина состоит в образовании пятичленных циклов, которые образуются при присоединении атомов углерода к растущему концу трубки. Расчеты показали, что катализируемое разрешение дефекта представляет собой самый критический этап всего механизма (процесс *Д* рис.62, [1]). Это, по-видимому, происходит по «механизму самоката (скутера)», когда атомы катализатора мигрируют вдоль открытого конца нанотрубки и способствуют образованию шестичленных циклов, что предотвращает преждевременное закрытие отверстия.

По-видимому, для описания полного механизма роста нанотрубок необходимо введение еще одной переменной. Данные последних исследований показывают, что существенную роль в этом процессе играют металлоксидные катализаторы или кислородсодержащие вещества. Например, в присутствии паров воды лес нанотрубок, выращенный методом CVD, получается более густым, их длина достигает 2.5 мм, а время роста составляет всего 10 мин (рис.63, *а*, [1]). Каталитические свойства водных паров прекрасно демонстрирует весовое соотношение нанотрубки/катализатор, равное 50000 % – в 100 раз больше, чем в процессе HiPCO. Влияние кислородсодержащих веществ, например, паров воды, связывают с уменьшением количества аморфного углерода и контролем степени выделения углерода, что предотвращает рост многостенных трубок. Возможно, их роль и более специфична – например, подавление некоторых механизмов зародышеобразования. В частности, предполагается, что рост многостенных нанотрубок может начинаться с травленных кислородом графеновых листов, покрывающих частицу катализатора – процесс, недавно получивший название «зародошеобразование на травленных графеновых оболочках» (рис.63, *б*, [1]).

Нанотрубки образуют не только углерод. В последнее время получены нанотрубки многих других неорганических веществ – металлов, оксидов, карбидов, боридов и т.д. Эти материалы используются во многих системах, например, в качестве сенсоров и катализаторов. Из-за отсутствия  $sp^2$ -

гибридных атомов углерода и невозможности сворачивания сеток, сходных с графитовыми, процессы самосборки на частицах катализатора здесь невозможны. Чаще всего эти структуры получают, покрывая углеродную нанотрубку тонким слоем выбранного материала, после чего углеродный шаблон удаляют при отжиге. Как уже было показано для процесса роста нанокластеров, использование шаблонов – очень удобный способ получения наноструктур, а также достижения упорядочения наночастиц на поверхностях подложек.

## Послесловие

На развитие нанонауки и нанотехнологий тратятся миллиарды долларов. В мире нанотехнологиями занимаются около четырех тысяч крупных компаний, фирм и научных институтов. От развития нанонауки зависит многое. Даже современные достижения ее нередко воспринимаются как чудо. Вот несколько примеров того, что ждет нас в недалеком будущем.

Нанотехнологии необходимы для освоения планет, которые будут осваивать и подготавливать к заселению нанороботы, работающие по заданной программе. Они быстро преобразят природные условия планеты, сделают их похожими на земные. Тогда, высадившись на Марс или Венеру, люди сразу же смогут начать там нормальную земную жизнь.

Самоочищающиеся покрытия, автомобильные стекла с изменяющейся прозрачностью в зависимости от погоды и освещенности уже не новость. Но совсем другое дело – быстрое изменение цвета всего автомобиля по желанию владельца. Например, была машина красного цвета, а спустя считанные минуты превратилась в зеленую.

А какая поразительная архитектура появится в век нанотехнологий – наноархитектура! Во-первых, за счет прочности и легкости наноматериалов высота зданий значительно увеличится. Расцветку их, как и цвет авто, можно будет изменять по желанию. Но не это самое замечательное. Нижние части

зданий станут... невидимыми. От этого целые кварталы приобретут сказочный вид повисших в воздухе небоскребов.

В огромные телеэкраны превратятся стены квартир. Кресла сами будут подстраиваться под фигуру сидящего. Компьютеры станут настолько крохотными, что превратятся в имплантанты, вживленные прямо в тело человека в дополнение к живому мозгу.

Но главное достижение нанотехнологий будет в изменении жизни людей, их поведения, интересов, увлечений. Английский фантаст Артур Кларк писал, что к 2040 г. нанотехнологам удастся создать универсальный репликатор - устройство для производства объектов любой сложности. И тогда самые дорогие украшения, самые изысканные кушания можно будет сделать буквально из грязи. «В результате за ненадобностью, - писал Кларк, - исчезнут промышленность и сельское хозяйство, а вместе с ними и необходимость в физическом труде. Последует взрывное развитие искусств, развлечений и образования» [4].

### **Библиографический список**

1. Фахльман Б. Химия новых материалов и нанотехнологии. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011 - 464 с.
2. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007 - 134 с.
3. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. М.-СПб.-Киев: Издательский Дом «Вильямс», 2004 - 240 с.
4. Черненко Г.Т.. Нанотехнологии: настоящее и будущее. СПб.: «БКК», 2012 - 80 с.



## Оглавление

Предисловие.....	3
1. Общие представления о нанообъектах и нанотехнологиях.....	5
1.1. Свободная манипуляция атомами и молекулами.....	6
1.2. История возникновения нанотехнологии.....	8
1.3. Примеры практического применения нанотехнологий.....	11
1.4. Естественные границы развития современной микроэлектроники.....	12
1.5. Создание объектов по принципу «сверху-вниз» и «снизу-вверх».....	14
1.6. Суть «туннельного эффекта».....	15
2. Электронные микроскопы.....	16
2.1. Принципы работы просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).....	18
2.2. Сканирующие электронные микроскопы.....	20
2.3. Сканирующие зондовые микроскопы.....	22
2.4. Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа.....	24
2.5. Работа атомно-силового микроскопа.....	26
2.6. Принцип работы сканирующего оптического микроскопа ближнего поля (СОМБП).....	28
3. Инструменты для создания наноструктур.....	30
3.1. Наноскопическая литография.....	30
3.2. Перьевая нанолитография.....	31
3.3. Электронно-лучевая литография.....	32
3.4. Молекулярный синтез.....	33
3.5. Самосборка.....	34
3.6. Наноскопическое выращивание кристаллов.....	36
3.7. Полимеризация.....	37
3.8. Нанокирпичики и строительные блоки.....	39
4. Нульмерные наноматериалы.....	42
4.1. Первые сложные нульмерные структуры: фуллерены.....	45
4.2. Растворный синтез нульмерных наноструктур.....	54
4.3. Самосборка нульмерных наноструктур в упорядоченные массивы.....	65
5. Одномерные наноструктуры.....	69
5.1. Углеродные нанотрубки.....	70
5.2. Рост одномерных наноструктур.....	84
5.3. Механизм роста нанотрубок.....	87
Послесловие.....	94
Библиографический список.....	95