

*Московский Государственный Университет
имени М. В. Ломоносова
Научно-Образовательный Центр по нанотехнологиям*

Межфакультетский курс лекций

«Фундаментальные основы нанотехнологий»

Лекция 1. История возникновения и основные принципы нанотехнологий. Что такое «нано»? Неосознанные «нанотехнологии» и цветные стекла. Фейнман и призыв к освоению наномира. Танигучи и термин «нанотехнологии». СТМ и наблюдение нанообъектов. Наноманипулирование. Углеродные наноматериалы. Квантовые точки. Основные принципы (типы) нанотехнологий: «снизу – вверх» и «сверху-вниз». Междисциплинарность нанотехнологий. Возможные опасности нанотехнологий и перспективы широкомасштабного применения.

Тимошенко Виктор Юрьевич

профессор, Физический факультет МГУ

Что такое «нано»?

«Нано» (от греч. nanos – карлик) обозначает одну миллиардную долю или 10^{-9} часть чего-либо, например, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$.

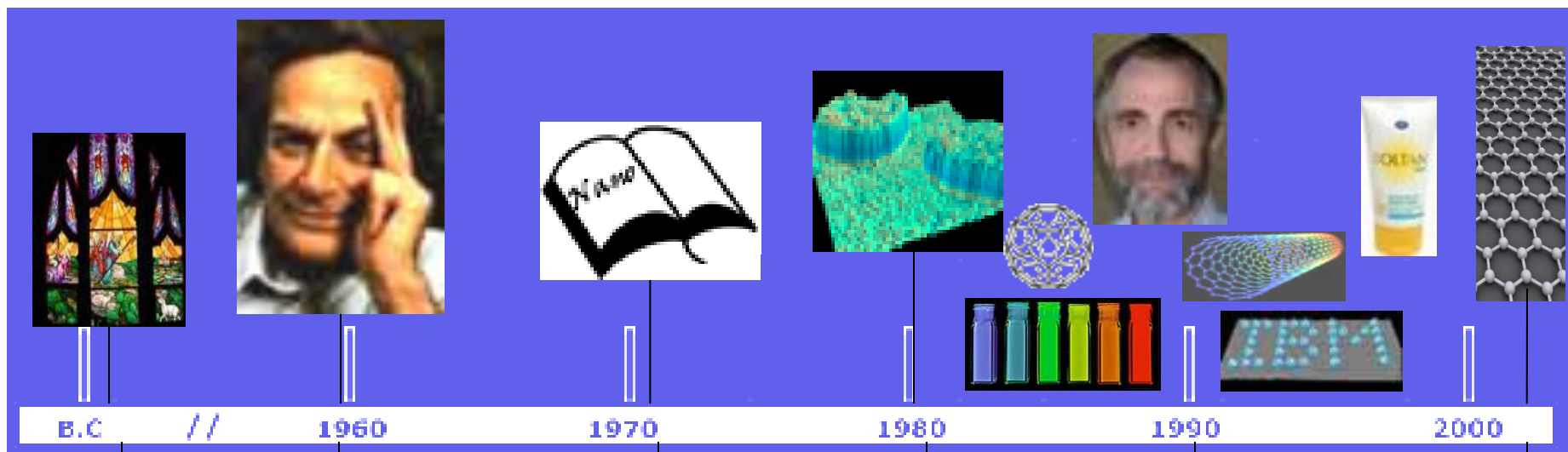
«Если при уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество, или это качество возникает в композиции из таких объектов, то эти образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними - к нанотехнологиям.»
(Ж.И. Алферов)



Нанотехнологии :

-знание и управление процессами, как правило, в масштабе 1 -100 нм в одном или более измерениях, когда ввод в действие размерного эффекта (явления) приводит к возможности новых применений;
-использование свойств объектов и материалов в нанометровом масштабе, которые отличаются от свойств свободных атомов или молекул, а также от объемных свойств вещества, состоящего из этих атомов или молекул, для создания более совершенных материалов, приборов, систем, реализующих эти свойства. (ISO/TK 229, <http://ru.wikipedia.org>)

Символическая хронология развития нанотехнологий



В античности золотыми наночастицами придавали стеклу рубиновый цвет

В 1959 г. Р.Фейнман предложил идею нанотехнологий или молекулярных машин: «There's Plenty of Room at the Bottom»

В 1974 г. Н.Танигучи предложил термин «нанотехнологии» для процессов создания материалов

В 1981 г. Г.Биннинг и Г.Рорер изобрели сканирующий туннельный микроскоп для наблюдения наноструктур

Квантовые точки, фуллерены, углеродные нанотрубки, идея машин «созидания», манипулирование атомами, бытовая нанопродукция

Графен и исследование его свойств

Неосознанное использование нанотехнологий



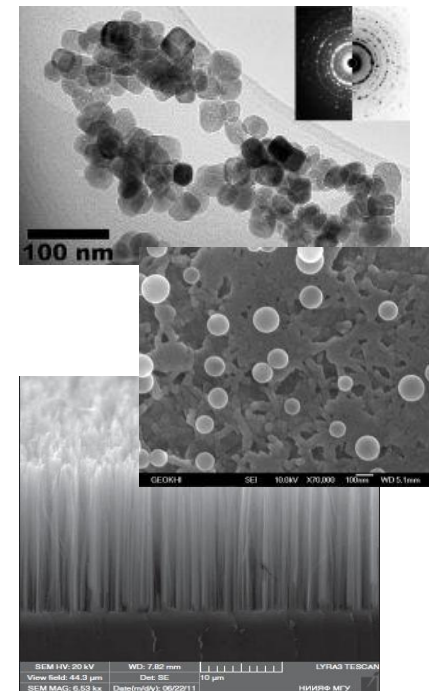
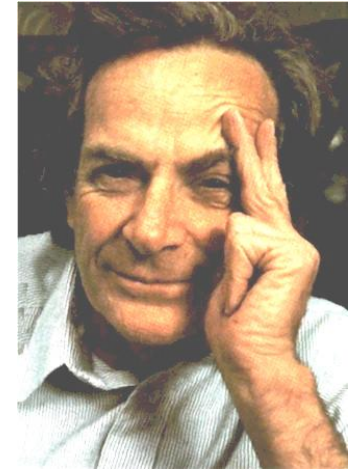
Стеклодувы античности и средневековья неосознанно являлись первыми нанотехнологами, когда добавляли хлорид золота в расплавленное стекло, что придавало ему характерный рубиновый цвет вследствие появления золотых наночастиц.



Рубиновые звезды Московского Кремля сделаны в 1937 г. из стекла с добавкой золота или селена.

Начало эры нанотехнологий

- В **1959 г.** Нобелевский лауреат по физике **Ричард Фейнман** прочитал лекцию с аллегорическим названием **“Внизу полно-полно места”** (There is plenty of rooms at the bottom. In minituarization). Р.Фейнман указал на фантастические перспективы, которые сулит изготовления материалов и устройств на атомном и молекулярном уровнях. Это предсказание можно считать началом эры нанотехнологий.
- Многие свойства твердых тел (температура плавления, электропроводность, область прозрачности, магнетизм и др.) при уменьшении кристалла до размеров **10-20 нм и меньше** начинают зависеть от размера. Таким образом, появляется возможность создавать новые материалы не путем изменения химического состава компонентов, а в результате регулирования размеров и формы частиц их составляющих. **Нанокристаллы и наноструктуры** – примеры изменения свойств веществ в наноразмерном состоянии.



История термина «нанотехнологии»

Реально работы в области нанотехнологий начались с 80-х годов XX века.

Термин **нанотехнология (nanotechnology)** был впервые предложен в **1974 г.**

профессором Университета Токио **Norio Taniguchi** для обозначения процессов управления свойствами материалов на нанометровом масштабе:

“Nano-technology mainly consist of the processing of separation, consolidation, and deformation of materials by one atom or one molecule”.



Даты важнейших открытий

Наиболее выдающиеся достижения в области нанотехнологий отмечены Нобелевскими премиями по **физике**:

1985 – за открытие квантового эффекта Холла;

1986 – за создание методов электронной и туннельной микроскопии высокого разрешения;

1998 – за открытие дробного квантового эффекта Холла;

2000 – за создание полупроводниковых гетероструктур и разработку полупроводниковых интегральных схем.

2010 – за исследования графена.

ХИМИИ:

1996 - за открытие фуллеренов;

1998 - за развитие теории функционала плотности и разработку вычислительных методов квантовой химии;

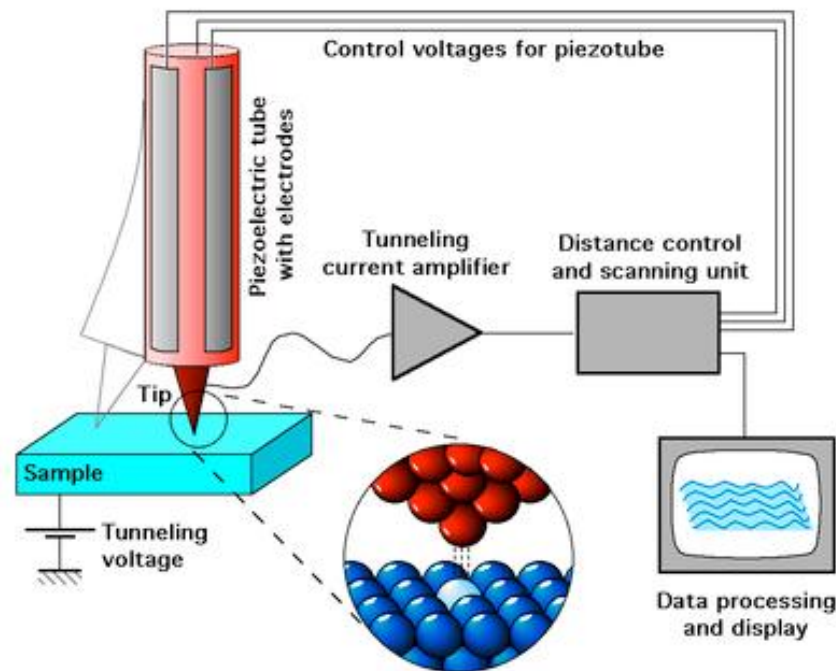
2000 - за открытие проводимости в полимерах;

2008 - за открытие и разработку методов использования зеленого флуоресцентного белка.

Как наблюдать нанообъекты сканирующий туннельный микроскоп

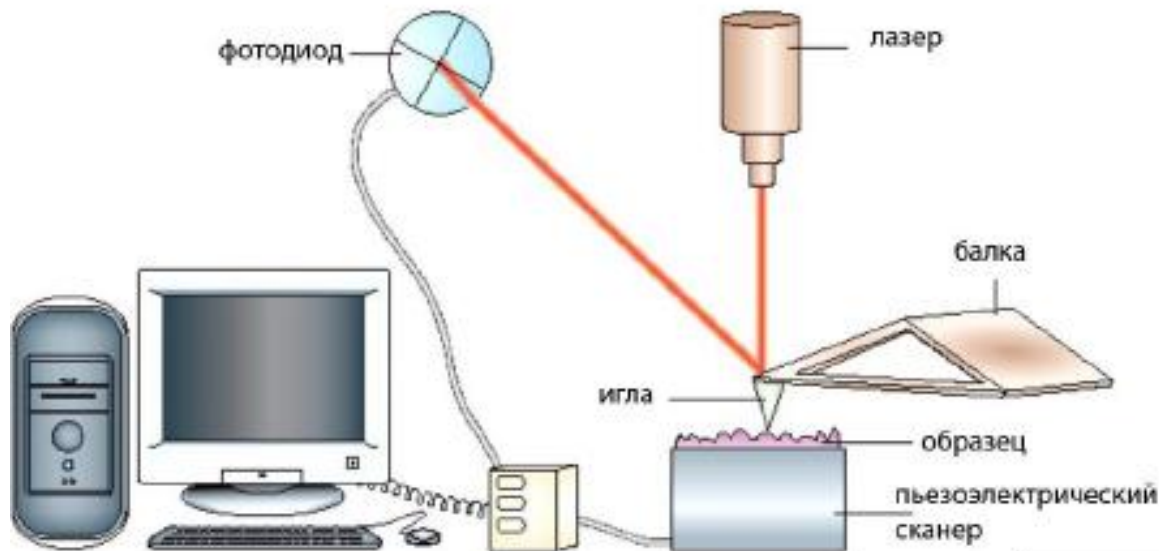


Герд Биннигом и Генрихом Рорером из лаборатории IBM в Цюрихе в 1981 г. (Нобелевская премия 1986 г. , которая была разделена между ними и изобретателем просвечивающего электронного микроскопа **Э.Руска**.

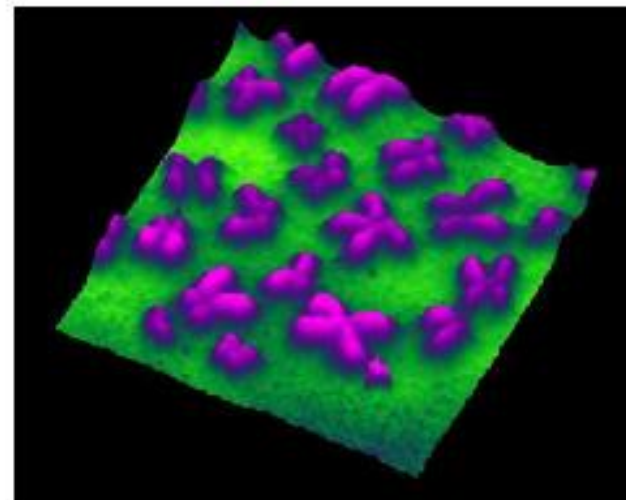


Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, англ. STM — scanning tunneling microscope) — вариант сканирующего зондового микроскопа, предназначенный для измерения рельефа проводящих поверхностей с высоким пространственным разрешением.

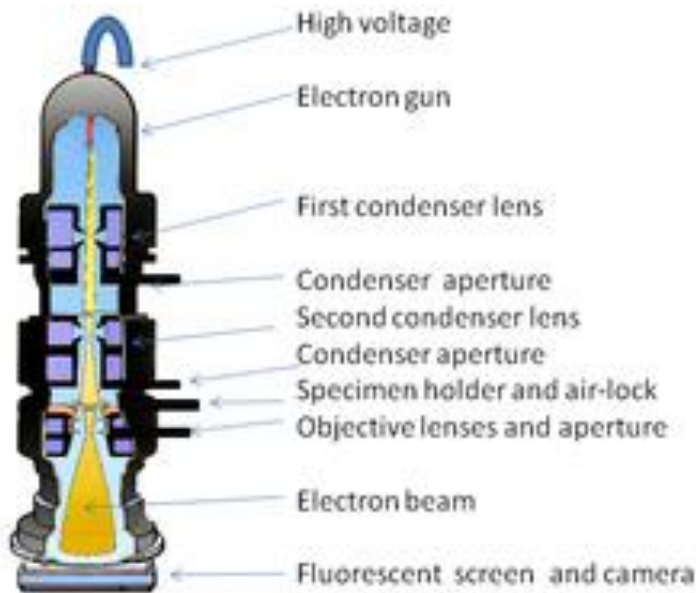
Как наблюдать непроводящие нанообъекты? Атомно-силовой микроскоп (АСМ)



АСМ изображение хромосом



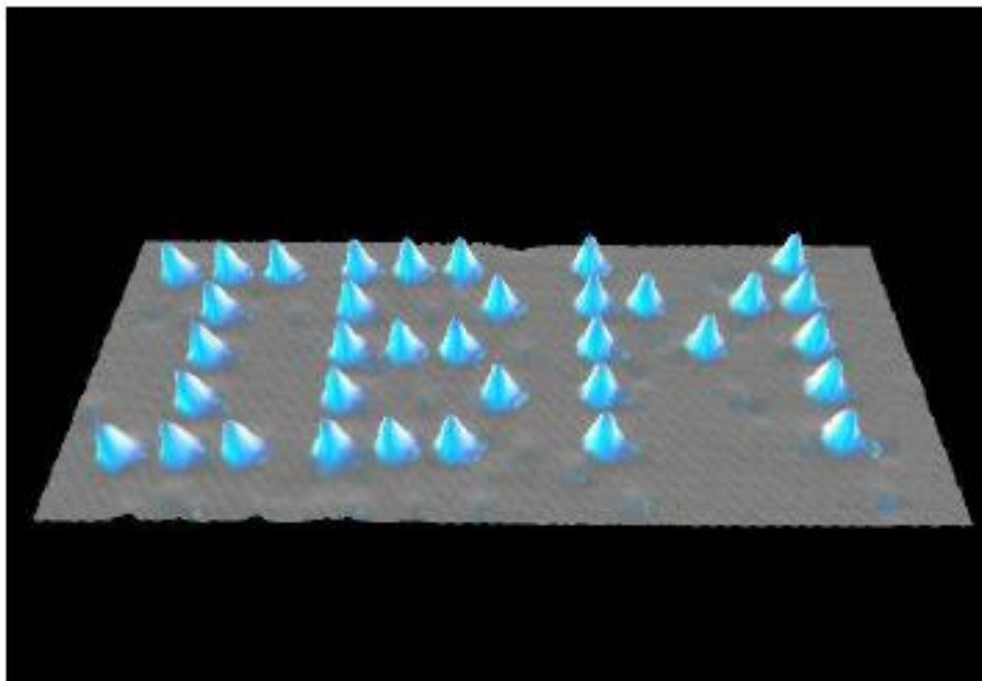
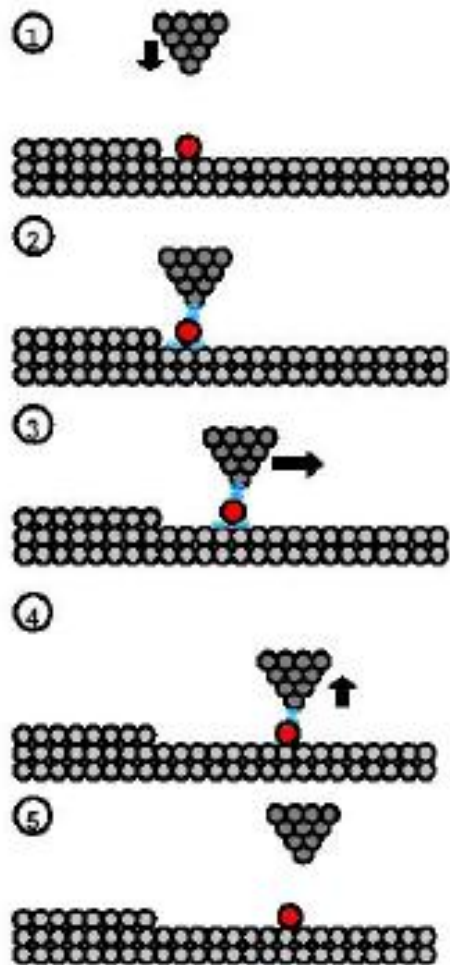
Как наблюдать нанобъекты просвечивающий электронный микроскоп



Transmission Electron Microscope

Просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп (ПЭМ) — это устройство, в котором изображение от ультратонкого образца (толщиной порядка 100 нм) формируется в результате взаимодействия пучка электронов с веществом образца с последующим увеличением магнитными линзами (объектив) и регистрацией на флуоресцентном экране, фотоплёнке или сенсорном приборе с зарядовой связью. Первый ПЭМ создан немецкими инженерами-электронщиками Максом Кноллем и Эрнстом Руской в 1931 г.

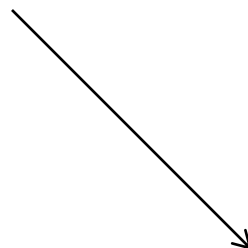
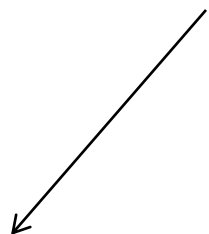
Как манипулировать атомами ?



Атомы ксенона на никеле в форме букв IBM, локализованные с помощью иглы СТМ.

Этот пример наноманипулирования был продемонстрирован сотрудником IBM Д.Айглером в 1989 г.

Принципы (типы) нанотехнологий



**Нанотехнологии
типа «снизу–вверх»**
(англ. «bottom–up»)

**Нанотехнологии типа
«сверху–вниз»**
(англ. «top–down»)

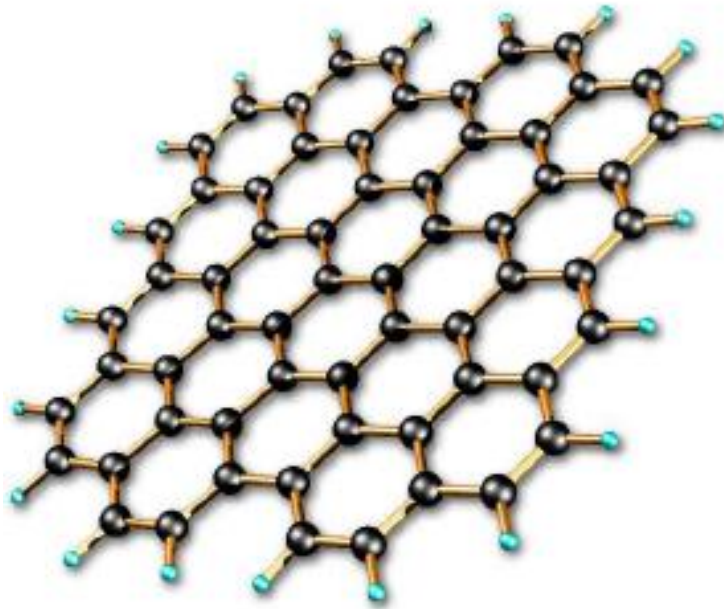
Принцип «снизу–вверх»

- **Нанотехнологии типа «снизу–вверх»** (англ. «bottom–up» nanotechnology) — технология получения наноструктурированных материалов, в которой реализуется образование наночастиц из атомов и молекул, т. е. достигается укрупнение исходных элементов структуры до частиц нанометрового размера.
- К технологиям этого типа относятся такие методы, применяемые для получения изолированных наночастиц, нанопорошков и компактных наноматериалов, как газофазный синтез с последующей конденсацией паров; плазмохимический синтез; осаждение из коллоидных растворов; химическое и физическое осаждение пленок и покрытий из газовой фазы (CVD и PVD), плазмы или жидких растворов на подложку; электроосаждение пленок и покрытий; термическое разложение (пиролиз); детонационный синтез.

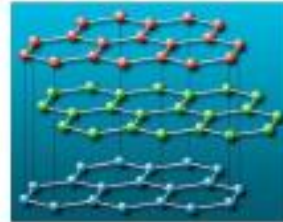
Принцип «сверху–вниз»

- **Нанотехнологии типа «сверху–вниз»** (англ. «top–down» nanotechnology) — технология получения наноструктурированных материалов, в которой нанометровый размер частиц достигается с помощью измельчения более крупных частиц, порошков или зерен твердого тела.
- К технологиям этого типа относятся, например, методы, применяемые для получения компактных наноматериалов и нанопорошков из объемных заготовок: кристаллизация аморфных сплавов; интенсивная пластическая деформация; электрохимическое травление; упорядочение твердых растворов и нестехиометрических соединений.

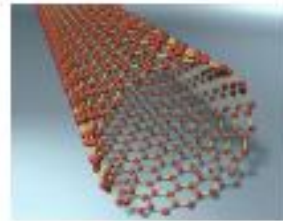
Углеродные наноструктуры



Большая поверхностная энергия должна препятствовать существованию графена в виде изолированного моноатомного слоя.



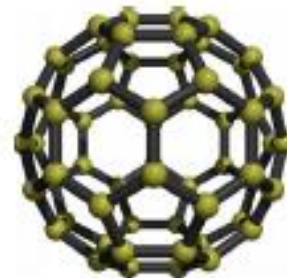
Графит – пакет из расположенных параллельно друг другу плоских слоев графена



Углеродные нанотрубки – слои графена в виде цилиндров.

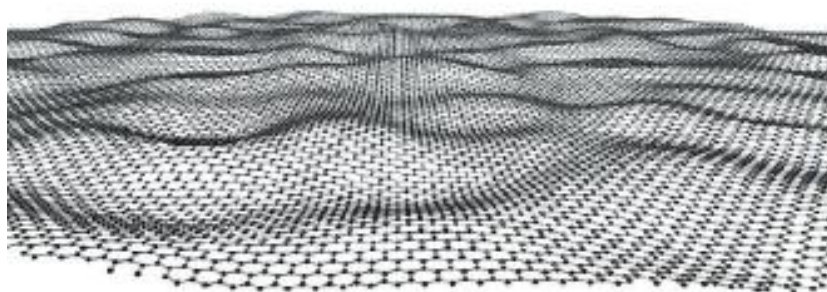


Углеродные наноконусы – слои графена конической формы.



Фуллерены – сферические образования из графена.

Уникальные свойства графена



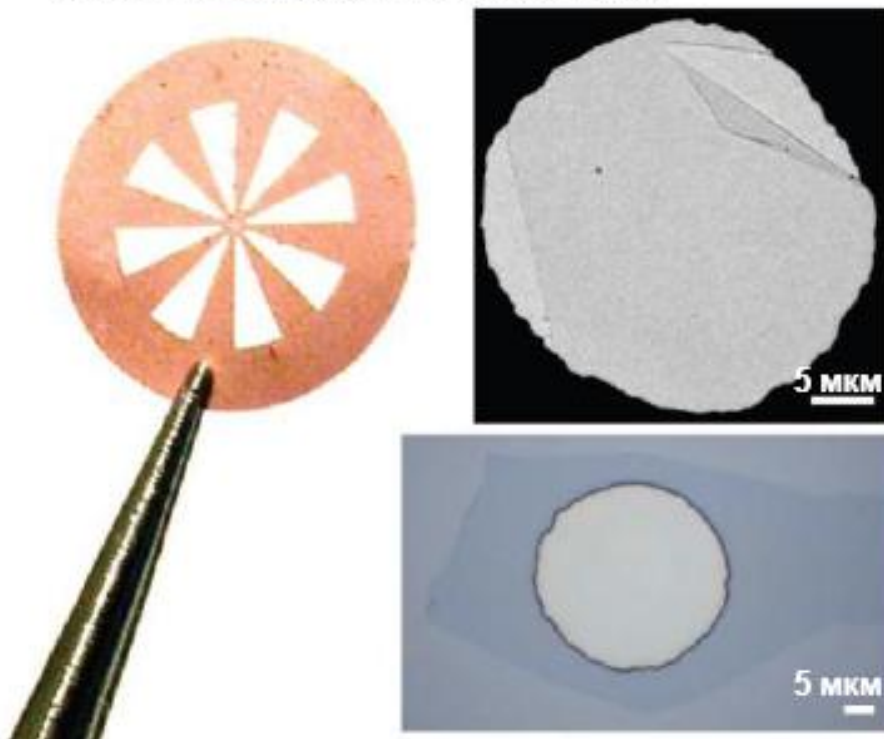
Nature, 2007, v. 446(1), p. 60.

Nano Lett., 2008, v. 8 (8), p. 2442.

Термодинамическая стабильность моноатомного слоя графена обеспечивается гофрировкой поверхности, вызванной тепловыми флуктуациями.

Толщина плоского слоя = 0,35 нм.

Толщина гофрированного слоя ~ 1 нм.



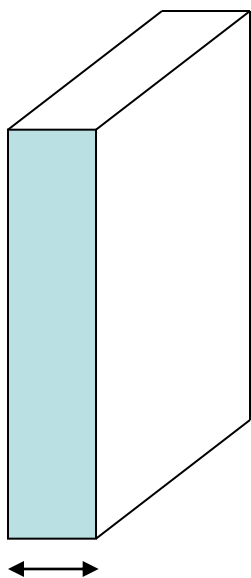
$$\frac{\text{Толщина}}{\text{Длина}} = \frac{0,35\text{нм}}{35\text{мкм}} = 10^{-5} = \frac{1\text{мм}}{100\text{м}}$$

При отношении поперечных размеров к толщине $10^5 \dots 10^7$ моноатомный слой графена способен выдержать без необратимых разрушений воздействие, измеряемое силой, многократно превышающей его собственный вес.

Модельные виды идеальных твердотельных наноструктур

2D

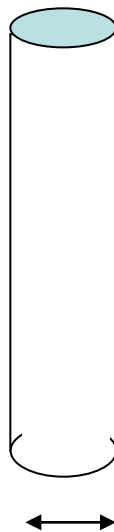
Квантовая
яма



d

1D

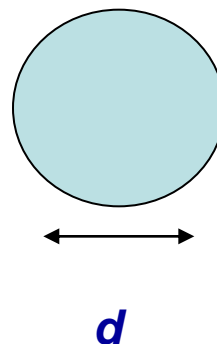
Квантовая
нить



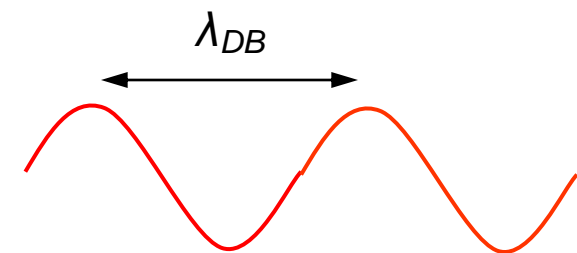
d

0D

Квантовая
точка



d



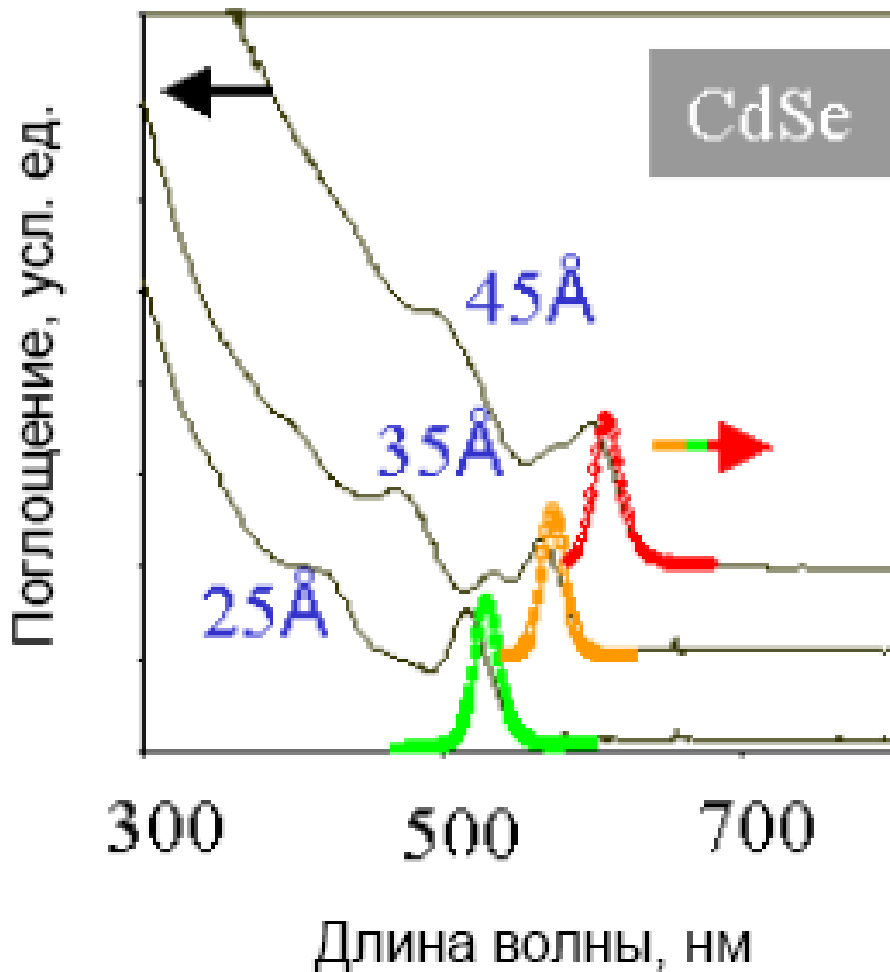
$$d \sim \lambda_{DB} = h / p$$

p – квазиимпульс
электрона или
дырки в кристалле

Для электрона в полупроводнике с $m_e^* = (0.1-1) m_0$: $3 \text{ нм} < \lambda_{DB} < 30 \text{ нм}$

В наноструктурах с минимальными размерами 1 -100 нм электроны, дырки и другие квазичастицы будут испытывать ограничения при движении, что приводит к квантовому размерному эффекту.

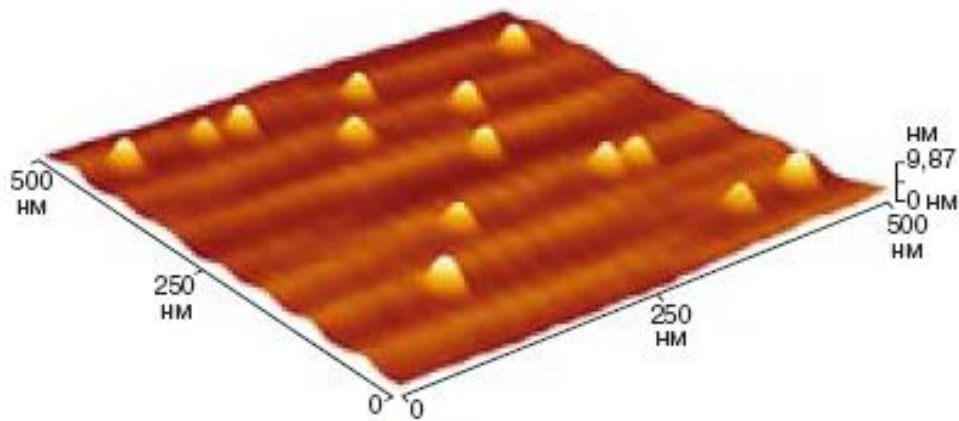
Коллоидные квантовые точки



ИНТЕНСИВНОСТЬ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, УСЛ. ЕД.

Спектры поглощения света и испускания (люминесценции) наночастиц многих полупроводников сильно зависят от их размеров при изменении в диапазоне 1-10 нм. Такие наночастицы, например, CdSe, CdTe, ZnSe и др., могут быть получены методами коллоидной химии из первоначально однородных растворов (золь-гель процесс).

Самоорганизованные квантовые точки



Изображение в атомно-силовом микроскопе саморганизованных квантовых точек InP на поверхности GaAs. Механизм роста Странского-Крастанова.

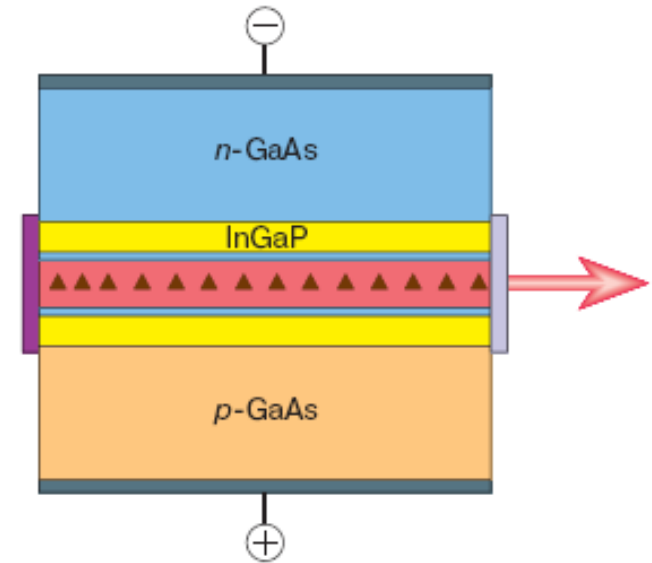
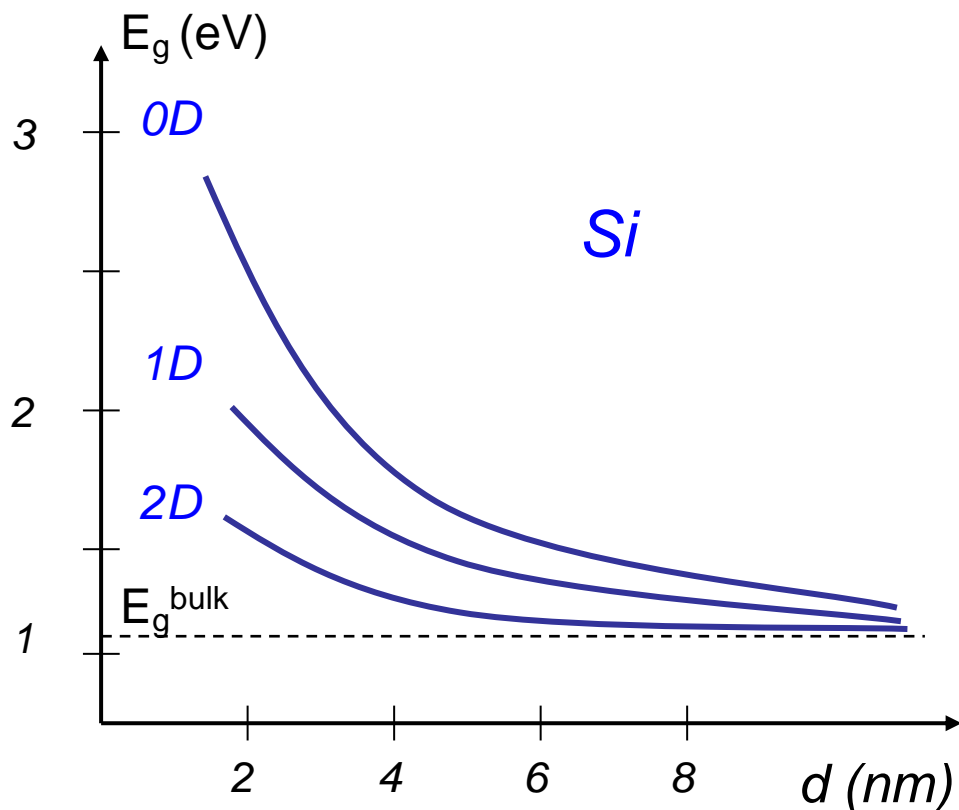


Схема инжекционного лазера на квантовых точках.

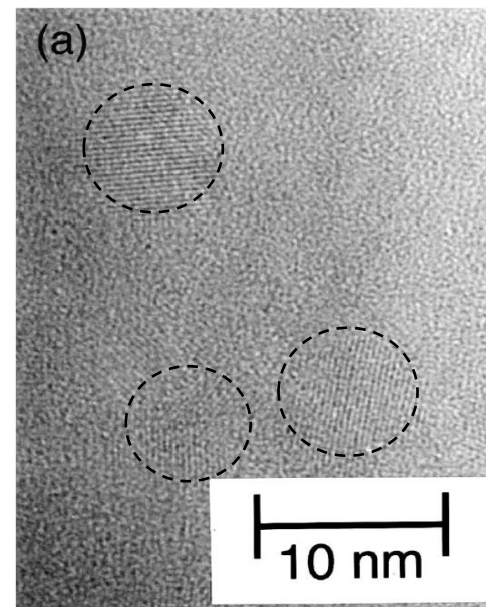
Гетероструктуры с самоорганизованными квантовыми точками являются следующим за планарными гетероструктурами этапом **наноинженерии** электронных и оптических свойств полупроводников.

Квантовый размерный эффект в кремниевых нанокристаллах

Расчет методом эффективной массы



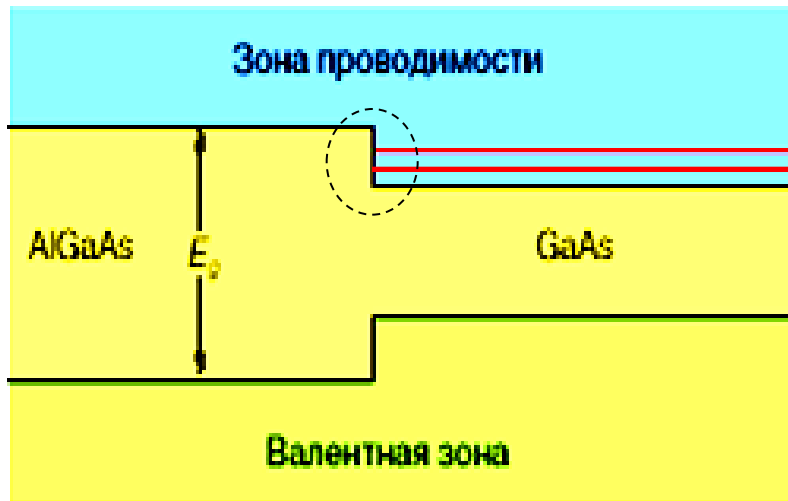
Нанокристаллы Si в SiO₂



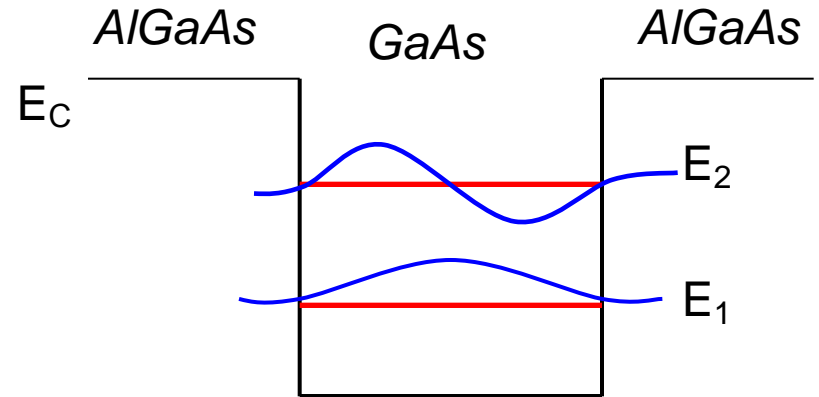
M. Fujii et al., J. Appl. Phys. (1998).

Квантово-размерный эффект для запрещенной зоны усиливается при переходе от 2D к 0D (понижении размерности наноструктуры)

Квантовые ямы в полупроводниковых гетероструктурах



Структура из двух различных полупроводников (с разными ширинами запрещенной зоны) называется **гетероструктурой**,



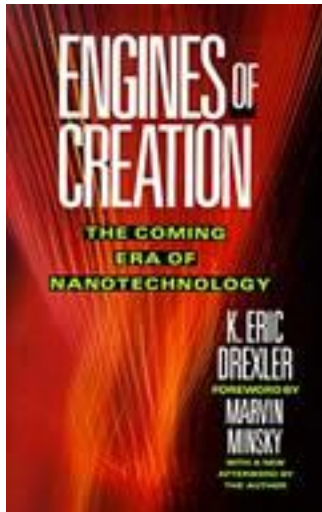
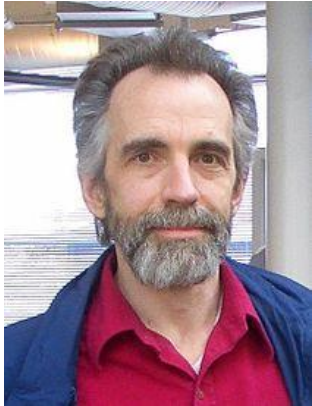
Квантовая яма образуется в слое полупроводника с узкой запрещенной зоной, заключенном между двумя полупроводниками, обладающими более широкой запрещенной зоной.

За исследования в области создания и применения гетероструктур российскому ученому **Ж.И.Алферову** была вручена Нобелевская премия 2000 г.

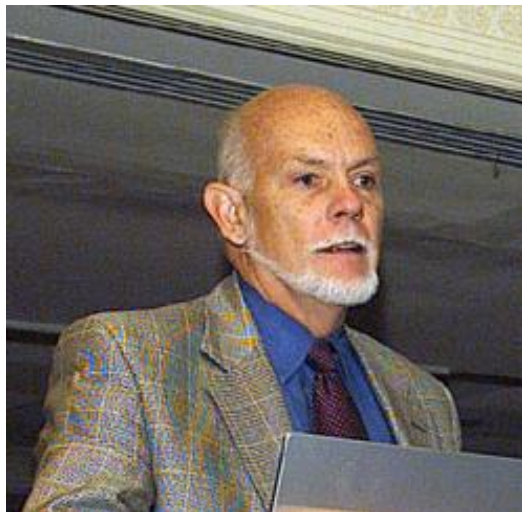
Междисциплинарность нанотехнологий

- **Междисциплинарность** нанотехнологий определяется широким использованием физических, химических и биологических знаний и методов создания наноматериалов и наноструктур, а также важностью использования нанотехнологий для решения задач в различных областях человеческой деятельности, в том числе, в технике и медицине.
- Вклады знаний и мотиваций из различных областей приводят к синергизму и рождают новые знания, что является причиной бурного развития нанотехнологий.

Возможные опасности, связанные с нанотехнологиями: нанороботы



В 1986 г. вышла книга Э.Дрекслера «Машины созидания: наступление нанотехнологической эпохи», в которой предсказывалось доминирование нанороботов, способных в случае выхода из под контроля перерабатывать всю доступную им материю и биомассу, превращая окружающий мир в «серую слизь» (Grey Goo).



Нобелевский лауреат Р.Смолли подверг критике мрачный прогноз автора «Машин созидания», указав, что «если бы даже возможность саморазмножения нанороботов существовала, то одному такому вырвавшемуся из под контроля нанороботу, способному мультиплицировать себя со скоростью 10^6 атомов/сек потребовалось бы $20 \cdot 10^6$ лет, чтобы накопить одну унцию продукта саморазмножения. Однако и этот результат невозможен, т.к. он потребовал бы огромных затрат энергии...»

Возможные опасности, связанные с нанотехнологиями : нанотоксичность

Нанотоксикология (англ. [Nanotoxicology](#)) – это изучение токсичности наноматериалов, то есть наука о созданных наноустройствах и наноструктурах, имеющая дело с их воздействием на живой организм.

- Наноматериалы, созданные даже из инертных соединений, таких как золото, становятся высокоактивными на нанометровом диапазоне. Токсичность могут проявлять как искусственно полученные наночастицы, так и наночастицы естественного происхождения из вулканических выбросов, атмосферы и т.д.
- Из-за квантовых эффектов и большой удельной площади поверхности у некоторых наночастиц проявляются необычные патогенные свойства. Это в некоторых случаях может привести к токсическим эффектам (например, для легочной ткани).
- Некоторые наночастицы проявляют способность к перемещению с первоначального места расположения в удаленные участки, такие как кровь или мозг, что также может быть опасно для здоровья человека.
- Возможную токсичность наночастиц и наноматериалов нужно учитывать при их использовании, например, в быту, в медицине и т.п.

Использование продукции нанотехнологий в быту



*Машинное масло
с наноабразивом*



*Крем от загара с
наночастицами
диоксида титана*

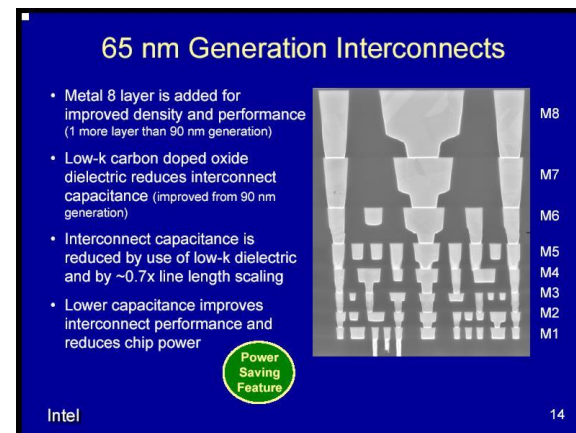
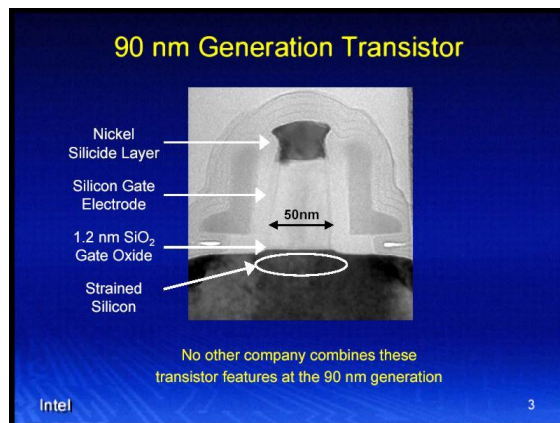


*Пластырь с
наносеребром*

Примерно с конца 1990-х годов продукция с использованием наночастиц и наноматериалов стала доступна для массового потребления.

Наноэлектроника

- Последняя треть XX века и начало XXI проходят под знаком все возрастающего влияния микроэлектроники на общество. Это связано с небывалыми достижениями **вычислительной техники, информатики, средств связи** – областей техники, целиком базирующихся на **полупроводниковой микроэлектронике**.
- С начала 80-х годов, когда появились первые интегральные микросхемы, размеры транзисторов уменьшились от 1 мм до десятков нм. Сейчас освоена технология **90 нм** и **65 нм**, когда на одном кристалле располагаются порядка **10^9 транзисторов**. Начали производиться устройства с размером элементов **45 нм**. Ожидается уменьшение отдельных элементов до **32** и **даже до 22 нм**. Это тот фундаментальный предел, за которым и начинается нанофизика. Начинают появляться в полной мере **квантовые эффекты**, а электропроводность определяется квантово-механической интерференцией электронных волн.



?

Вместо заключения:

«Нанотехнологии произведут такую же революцию в манипулировании материей, какую произвели компьютеры в манипулировании информацией»

Ralph Merkle (Xerox, Palo Alto)

Контрольные вопросы к Лекции 1

1. Объекты какого размера принято относить к нанобъектам и наноструктурам?
2. Когда началось развитие нанотехнологий?
3. Как можно наблюдать нанобъекты?
4. Как можно манипулировать нанобъектами?
5. Какие известны принципы создания нанобъектов и наноматериалов?
6. Что такое квантовые точки?
7. Какие известны виды углеродных наноматериалов?
8. Каковы возможные опасности нанотехнологий?