

Введение.

Ряд нанообъектов известен и применяется довольно давно. К ним относятся : коллоиды, мелкодисперсные порошки, тонкие плёнки.

1) Р. Фейнман – нобелевский лауреат. «Насколько я вижу, принципы физики не запрещают манипулировать отдельными атомами» 1959г.

2) 1996г. Р.Янг предложил идею пьезодвигателей, которые сейчас обеспечивают прецизионное перемещение инструментов нанотехнологий с точностью 0.01 \AA . $\text{\AA}=10^{-10}\text{м}$.

3) В 1974 г. Норио Танигути впервые употребил термин «нанотехнология»

4) В 1982-1985 гг. немецкий профессор Г. Гляйтер предложил концепцию наноструктуры твердого тела.

5) В 1985г. коллектив ученых Роберт Керл, Харолд Крото, Ричард Смолли открыл фуллерены и создал теорию УНТ, которые экспериментально были получены в 1991 г.

6) В 1982 г. Г. Бининг и Г. Рорер создали первый сканирующий туннельный микроскоп (СТМ).

7) В 1986 г. появился сканирующий атомно-силовой микроскоп.

8) В 1987-1988 г. Был продемонстрирован принцип действия первой нанотехнологической установки, которая позволяла манипулировать отдельными атомами. (В СССР)

Э.Дрекслер – обошил все знания о нанотехнологиях, определил концепцию самовоспроизводящихся молекулярных роботов, которые должны были производить сборку и декомпозицию, запись информации в память на атомарном уровне, сохранение программ самовоспроизведение и реализацию их.

9) В 1990г. С помощью СТМ фирмой IBM были нарисованы 3 буквы. Они были нарисованы атомами Хе(35 атомов) на плоской грани кристалла никеля .

К настоящему времени уже отрабатываются технологические приёмы т.н. запряжения атомов на поверхностях и образование различных комбинаций атомов в объеме – при комнатной температуре.

Наиболее реальным выходом нанотехнологий является то, что называется самосборкой атомарных структур. Задача современной нанотехнологии – найти природные законы , которые обеспечивали бы сборку атомарных структур.

ПОНЯТИЕ НАНООБЪЕКТА, НАНОМАТЕРИАЛА, НАНОТЕХНОЛОГИИ.

Нано – « 10^{-9} ». Таким образом в сферу деятельности нанотехнологий попадают объекты, которые имеют хотя бы в одном измерении размер, измеряемый в нм. Реально диапазон рассматриваемых объектов гораздо шире – от размера отдельного атома, до конгломератов (органических молекул, которые содержат свыше 10^9 атомов имеющих размеры более 1 мкм в 1,2ух или 3ех измерениях. Принципиально важно, что эти объекты состоят не из б.б числа атомов, что обуславливает проявление дискретной атомно-молекулярной структуры вещества или квантовых закономерностей его поведения.

1) Определение нанообъекта. Любой физический объект с нангометровыми размерами в 1х,2х,3х координатах пространства (скоро возможно и во времени).

2) Определение нанообъекта. Нанообъектом называют любой амтериальный объект, у которого количество приповерхностных атомов сравнимо или превышает количество атомов, находящихся в объеме.

3) Определение нанообъекта. Нанообъект – это объект с размерами в 1 или более координатах, сравнимый с длиной волны де Бройля для электрон. (В 1924 г. физик де Бройль сказал, что корпускулярно-волновой дуализм

для фотонов присущ любой частице в природе). $\lambda_{\sigma} = \frac{h}{p}$, где h – постоянная Планка, p – импульс. Электрон – обладает самой большой волной де Бройля.

4) Определение нанобъекта. Называют объекты, которые в своем измерении меньше критического размера события. (размер соизмерений с поляризационным радиусом того или иного критического явления, длиной свободного пробега электронов, размер магнитного домена, размер зарождения твердой фазы).

5) Определение нанобъекта. Нанобъектом называют объект с размером менее 100 нм хотя бы в 1 из 3х пространственных измерений. 100нм – длина волны де Бройля для электрона в п/н.

Наноматериалами называют как сами нанобъекты (если они служат для изготовления устройств и приборов различного технического назначения, как и материалы в которых нанобъекты используются для формирования у этих материалов определенных свойств или наноструктурированные материалы. С понятием «наноматериалы» тесно связано понятие «нанотехнологии».

Под термином «технология» понимают три понятия:

- 1) технологический процесс
- 2) комплект технологической документации
- 3) Научную дисциплину, изучающую закономерность сопровождающую процессы обработки и изделия.

Нанотехнология – это научная дисциплина изучающая закономерности в получении обработки и применения наноматериалов.

Физические причины специфики наночастиц и наноматериалов.

1) В нанобъектах количество приповерхностных или зернограничных атомов становится сравнимым с количеством атомов. Находящихся в объеме.

2) Атомы, располагающиеся на поверхности, также в узлах уступов и ступенях имеют малое число завершенных связей. В отличие от атомов, находящихся в объеме твердого тела. Это приводит к разному увеличению химической, каталитической активности нанобъектов и моноструктурированных материалов. Кроме того миграция с углеродных атомов происходит вдоль поверхности гораздо быстрее, т.е. увеличение скорости диффузионной миграции, рекристаллизации, а также сорбционная ёмкость и т.д.

3) Для нанобъектов силы изображения линейного и поверхностного натяжения проявляются гораздо сильнее, чем для нанобъектов, т.к. при удалении от поверхности в объеме твердого тела эти силы значительно ослабевают. Величина этих сил приводит к очистке объема нанобъекта сил дефектов кристаллической структуры. Нанобъект имеет более совершенную кристаллическую структуру, чем нанобъект.

Силы изображения получили свое название по методу расчета электрических полей.

4) В нанобъектах большое значение приобретают размерные эффекты, обусловленные рассеянием, рекомбинацией и отражением на границах объектов (речь идет о движении микрочастиц).

В любом явлении переноса (эл.ток, теплопроводность, пластическая деформация и т.д.)

Носителям можно приписать некую эффективную длину свободного пробега, когда размер объекта >>длины свободного пробега носителя процесс рассеяния и гибели носителей слабо зависит от геометрии объекта. Если же размер объекта сравним с длиной свободного пробега носителя, то эти процессы протекают более интенсивней и они сильно зависят от геометрии образца.

5) Размер наночастиц сопоставим или меньше размера зародыша новой фазы, домена, дислокационная петля, и т.д. Это приводит к радикальному уменьшению магнитных свойств, (наночастица Fe не обладает магнитными свойствами), диэлектрических свойств, прочностных свойств нанобъектов и наноматериалов по сравнению с макрообъектами.

6) Для малого числа атомов вещества характерна реконструкция поверхности, самоорганизация и самосборка. т.е. при объединении атома в кластер происходит образование геометрических структур, которые в дальнейшем могут быть использованы для решения технических задач



Рисунок 1- Сила взаимодействия между атомами.

7) В нанобъектах проявляется квантовые закономерности поведения различных элементарных частиц (электронов). С позиции квантовой механики электрон может быть представлен волной, описывающей соответствующие волновые функции. Распространение этой волны в твердом теле контролируется эффектами, связанными с т.н. квантовым ограничением (интерференция волны, возможность туннелирования через потенциальные барьеры). Для металлических материалов ограничения, накладываемые волновой природой элементарных частиц пока неактуальны, т.к. для них (для электронов) длина волны де Бройля $\lambda_e < 1 \text{ нм}$, число составляет несколько атомарных размеров. А в п/п эффективная масса электрона и его скорость движения таковы, что длины волны де Бройля для электрона λ_e может составлять от 10 до 100 нм. Причем, размеры формируемых структур а п/п уже соизмеримы с данными величинами. Современные микропроцессоры (флэш память) || расстояние между контактами от 0.03 мкм до 30 мкм.

8) По мере понижения размерности нанобъекта степень дискретизации энергетического спектра электронов нарастает. Для квантовой точки (объекта, состоящего, буквально, из нескольких атомов) электроны приобретают спектр разрешенных энергий, практически, аналогичный отдельному атому.

КЛАССИФИКАЦИЯ НАНООБЪЕКТОВ.

Размерность нанобъекта – основа классификации нанобъектов.

В соответствии с размерностью различают:

1) 0-D нанобъекты – те, у которых все 3 пространственных размера лежат в нанометровом диапазоне (грубо: все 3 размера $< 100 \text{ нм}$)

Такой объект в макроскопическом смысле является нульмерным и поэтому, с точки зрения электронных свойств, такие объекты называются квантовыми точками. В них длина волны де Бройля больше, чем любой пространственный размер. Квантовые точки используют в лазеростроении, оптоэлектронике, фотонике, сенсорике и др.

2) 1-D нанобъекты – те объекты, которые имеют нанометровые размеры в двух измерениях, а в третьем – макроскопический размер. К ним относят: нанопроволоки, нановолокна, одностенные и многостенные нанотрубки, органические макромолекулы, в т.ч. двойные спирали ДНК.

3) 2-D нанобъекты – те, которые имеют нанометровый размер только в одном измерении, а в двух остальных этот размер будет макроскопическим. К таким объектам относят: тонкие приповерхностные слои однородного материала: пленки, покрытия, мембраны, многослойные гетероструктуры. Их квазидвумерность дает возможность изменить свойства электронного газа, характеристики электронных переходов (p-n переходов) и т.д. Именно 2-D нанобъекты позволяют придумать основу для разработки принципиально новой элементной базы радиоэлектроники. Это будет уже наноэлектроника, нанооптика и т.д.

В настоящее время 2-D нанобъекты чаще всего служат в качестве всевозможного рода покрытий **антифразионных**, антикоррозионных и т.д. Большое значение они имеют и для создания различного рода мембран в молекулярных фильтрах, сорбентах и т.д.

КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ.

Учитывая тот факт, что известные на настоящий момент наноматериалы пришли в современные нанотехнологии из различных областей науки и техники, приемлемой единой классификации, на какой-либо основе, просто не существует.

Наноматериалы:

- Объемные наноструктурированные материалы
- Нанокластеры, наночастицы, нанопорошки
- Многослойные наноплёнки, многослойные **наноструктуры**, многослойные нанопокрyтия.
- Функциональные (умные) наноматериалы
- Нанопористые
- Фуллерены и их производные нанотрубки
- Биологические и биосовместные материалы
- Наноструктурированные жидкости: коллоиды, гели, взвеси, полимерные композиты
- Нанокомпозиты.

НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОПОРОШКИ

Первые наночастицы были созданы человеком непреднамеренно, случайно, в различных технологических процессах. В настоящее время их стали конструировать и производить специально, что и заложило основу нанотехнологиям. Развитие нанотехнологий привело к принципиальному пересмотру некоторых фундаментальных принципов:

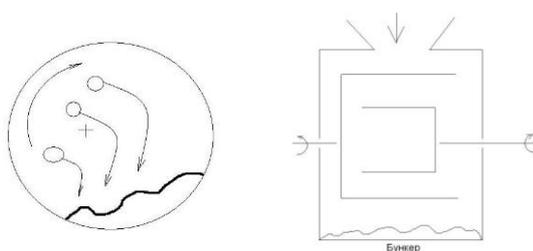
Путь «*сверху-вниз*» – общая парадигма нанотехнологий (от заготовки отрезается лишнее)

Нанотехнологии предлагают путь «*снизу-вверх*» – от малого к большому (от атома к объекту). Это парадигма нанотехнологий.

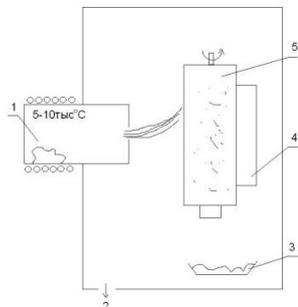
В основном, в настоящее время, в нанотехнологиях доминируют технологические приемы, пришедшие к нам из макротехнологий. Для создания наночастиц, которые относятся к классу 0-D объектов. Современные нанотехнологии применяют способ диспергирования, т.е. измельчения. Для того чтобы измельчить (диспергировать) любой макроскопический объект до наноразмеров обычное диспергирование не подходит. Чем мельче размер частиц, тем выше активность их поверхности, в результате отдельные частицы объединяются в объемные конгломераты. Поэтому для ультратонкого диспергирования требуется применение определенного типа среды в виде поверхностно-активных веществ, которые снижают силы поверхностного натяжения, а также стабилизаторов. Мылоподобные композиции, которые препятствуют повторному слиянию. При определенных условиях. Когда на границе твердого тела поверхностная энергия сильно снижена процесс диспергации может происходить самопроизвольно, за счет. Например, теплового движения частиц. Этими методами можно получить порошки Me с размерами частиц десятки нм. Оксидами этих металлов с размерами частиц в 1 нм. А также производить диспергацию полимеров, компонентов керамик и т.д.

Способы измельчения: шаровая мельница, вибромельница, аттрикторы, струйные мельницы.

1)



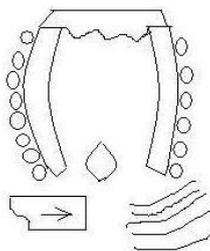
2) Помимо диспергации широко используется процесс, который является комбинированным от двухограниченных парадигм. Этот процесс заключается в испарении твердого вещества с последующей конденсацией в различных условиях. Например, конденсация пара вещества, нагретого до 5000-10000° С в среде охлажденного инертного газа с быстрым удалением образовавшегося порошка из зоны конденсации. Таким образом можно получить порошки с размерами частиц 3-5 нм.



- 1 – Источник испаряющегося вещества
- 2- Откачка
- 3 – Порошок
- 4 – Скребок
- 5 – Барабан конденсации

3) Третий способ также имеет отношение к традиционному диспергированию и называется распыление расплавленного вещества в потоке охлажденного газа или жидкости.

В качестве газовой среды струи, сбивающей капельку могут служить N_2, Ar_2 , а в качестве жидкости – спирты, вода, ацетон. Таким способом можно получить частицы с размерами около 100 нм.



Все описанные процессы очень производительны но как правило не обеспечивают ультрадисперсности порошка, стабильности размеров частиц и не обеспечивают чистоты процесса. Это не единственные известные способы формирования наночастиц. К 0-D Нанообъектам, помимо ультрадисперсных порошков, относят также фуллерены, углеродные 0-D нанообъекты.

Глава 1-D нанообъекты.

Каждый из названных нанообъектов находит свое применение в различных отраслях техники. Например, нанопроволоки предлагают использовать как проводники в субмикронных и нанoeлектронных узлах. Нановолокна применяются как элемент наноструктурированных нанокomпозиционных п/п. Органические макромолекулы также находят применение в создании наноструктурированных материалов.

В медицине, в химической промышленности.

Для электроники очень существенное значение приобрели такие 1-D нанообъекты, как нанотрубки. По большому счету все нанотрубки подразделяются на 2 больших класса:

- 1) Углеродные нанотрубки (УНТ).
- 2) Неуглеродные нанотрубки.

Кроме этого все нанотрубки различаются по количеству слоев: однослойные, двуслойные, многослойные.

НЕУГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Все не-УНТ делят на две системы:

- 1) Переходные наноструктуры, в состав которых входит углерод
- 2) Дихалькогенидные нанотрубки. В настоящее время из дихалькогенидных трубок известны MoS_2 , WS_2 , WSe_2 , MoTe_2 и т.д. Такие нанотрубки представляют собой сверхтонкие, в идеале – моноатомные слои, материалы, свернутые в рулон.



Некоторые слоистые материалы, в силу асимметричности химических связей, достаточно свободно сворачиваются в такие рулоны самостоятельно, причем единственная проблема при формировании таких структур – это получить свободный, ни с чем не связанный слой вещества атомарной величины. Другие материалы не склонны к самопроизвольному сворачиванию и поэтому в настоящее время разрабатываются технологические приемы, позволяющие формировать нанотрубки принудительно. Существует 3 варианта таких процессов:

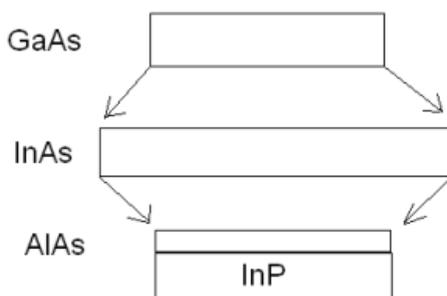
- 1) Гетероэпитаксиальное наращивание тонких слоев материала, из которого мы хотим сформировать нанотрубку, на основании уже имеющейся нанотрубки. Пример $\text{GaN} \rightarrow \text{ZnO}$

Главный недостаток этого способа заключается в том, что трудно подобрать пару материалов для гетероэпитаксиального наращивания

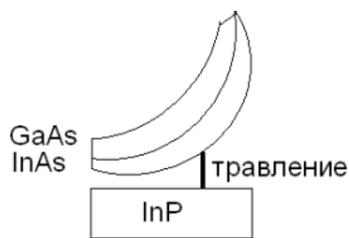
- 2) Одностенные нанотрубки, полученные путем последовательного уменьшения электронным лучом исходного нанопровода. Пример: Золотые и платиновые нанотрубки. D Pt нанотрубки – 0,48 нм.

- 3) Основан на выращивании тонкой, напряженной гетероэпитаксиальной структуры, толщиной в несколько монослоев, на плоской подложке, с последующим освобождением этой гетероструктуры от связи с подложкой и сворачиванием в трубку, свиток. 1ML – один монослой.

Процесс сворачивания идет за счет действия межатомных сил в напряженной гетеропленке.



На In методом гетероэпитаксии выращивается хорошо согласующийся с ним AlAs, затем на эту структуру, методом ГЭ, наращивается слой AsIn. Он имеет параметры кристаллической решетки большие, чем у AlAs и поэтому, когда этот слой наращивается он как бы сжимается. Затем на этот слой опять же методом ГЭ наращивается слой GaAs. Но, в отличие от AsIn, этот слой имеет меньший параметр кристаллической решетки (меньший размер элементарной ячейки) и его, наоборот, растягивает. В результате, когда мы начинаем вытравливать слой AsAl, то освободившаяся структура InAs с AsGa начинает сворачиваться в трубку за счет сил, которые InAs – расширяют, а слой GaAs – стягивают.



Достоинства метода:

- 1) Диаметр трубок широко варьируется и может быть легко задан набором соответствующих материалов для гетероструктуры.
- 2) Способ позволяет использовать практически любые материалы (п/п, Me, диэлектрики) и все их сворачивать в нанотрубки.
- 3) Хорошее качество и относительно большая длина трубок с однородными по толщине стенками.
- 4) Метод хорошо стыкуется с технологией интегральных микросхем ИМС.
- 5) Физические свойства таких нанотрубок определяются материалами исходной гетероструктуры.

2-D НАНООБЪЕКТЫ (ТОНКИЕ ПЛЁНКИ)

Используются в технике. Как покрытия. Создание тонкоплёночных покрытий позволяет существенно изменить свойства исходного материала, не затрагивая объем и не увеличивая геометрические размеры. Толщина не более 1 мкм. Наиболее распространенные цели нанесения покрытия:

- 1) Повышение износостойкости, термо- и коррозионной устойчивости материалов различных деталей.
- 2) Создание планарных, однослойных. Многослойных и гетероструктур для элементов микроф, наноэлектроники, оптоэлектроники, сенсорики и т.д.
- 3) Изменение оптических характеристик поверхности (очки-хамелеоны)
- 4) для создания магнитных сред в элементах записи и хранения информации.
- 5) Создание оптических средства записи и хранения информации. CD, DVD диски.
- 6) Создание поглотителей, сепараторов газовых смесей, катализаторов, химически модифицированных мембран и т.д. Существуют два принципиально различающихся подхода к улучшению служебных характеристик поверхности(т.е. к созданию пленок на них):
- 1) Модификация приповерхностных слоев различного рода обработкой (химическая, термическая, механическая, радиационная или их комбинации).
- 2) нанесение дополнительных слоев чужеродных атомов.

Все способы нанесения покрытий можно объединить в две группы:

- 1) Физическое осаждение из паровой фазы. PVD
- 2) Химическое осаждение из паровой фазы. CVD

В обоих случаях процесс осуществляют в вакуумной камере, в которой иногда создается небольшое давление технологического газа (относительно химически нейтральные газы – Ar, N₂, этилен)

В (PVD) физических методах осаждения из паровой фазы используют, в основном, два способа доставки нового материала к подложке.

1) Распыление за счет термического нагрева (нагрев может осуществляться самыми различными способами: резистивным, электронно-лучевым, индукционным, лазерным и т.д.

2) Распыление за счет кинетической энергии E_k ускоренных ионов нейтральных газов, например, ионы Ag. Положительный ион Ag бомбардирует катод, на катоде мишень распыляемого материала и т.о. происходит физическое распыление данного материала.

Разница – только в способах распыления материала

Физическими методами осаждения из паровой фазы наносятся самые различные покрытия, т.к. эти методы обладают широким диапазоном достоинств:

- 1) Большое разнообразие материалов. Которые могут быть нанесены таким образом (Me. Сплавы, полимеры, некоторые химические соединения)
- 2) Возможность получения качественных покрытий в очень широком диапазоне температур подложки.
- 3) Высокая чистота этого процесса, что обеспечивает хорошее качество сцепления.
- 4) Отсутствие существенного изменения размеров деталей.

В методах химического осаждения из паровой фазы твердые продукты (плёнка) на подложке растут в результате химической реакции с участием атомов рабочей атмосферы камеры. В качестве источников энергии для протекания такой реакции используют плазму какого-либо электрического разряда, иногда лазерное излучение. Данный вид технологических процессов более разнообразен, чем предыдущий. Он используется не только для создания покрытий, но для изготовления нанопорошков, которые потом удаляются с поверхности подложки.

Таким способом можно получить химические соединения с углеродом – карбиды, с N – нитриды, оксиды и т.д.

Достоинствами химического осаждения из паровой фазы является:

- 1) гибкость и большое разнообразие, которое позволяет осаждать покрытия на подложках разной природы и формы (на волокнах, порошках и т.д.)
- 2) Относительная простота необходимого технологического оборудования. Легкая автоматизируемость.
- 3) Большой выбор химических реакций и веществ, пригодных к использованию
- 4) Регулируемость и контролируемость структуры покрытия, его толщины и размера зёрен.
- 5) зерна – элементы поликристаллической структуры, т.е. кристаллы, составляющие поликристаллы.

Большую роль в производстве тонкоплёночных структур играют эпитаксиальные процессы. Эпитаксия – это технологический процесс ориентированного наращивания слоя материала на поверхность того же самого или другого материала, т.е. подложки, выполняющей функцию создания ориентирующего воздействия. Если материалы подложки и пленки совпадают, то процесс носит название автоэпитаксия, если материалы подложки и пленки – разные, то это гетероэпитаксия. Все эпитаксиальные процессы делятся на два класса:

- 1) Процессы со средой носителем (жидкофазные и газофазные эпитаксии).
- 2) Без среды носителя (вакуумные эпитаксии). Молекулярно-пучковая или молекулярно-лучевая эпитаксия.

Жидкофазная эпитаксия. Достоинства недостатки.

Эпитаксия из жидкой фазы в основном применяется для получения многослойных полупроводниковых соединений, таких как GaAs, CdSnP₂; также является основным способом получения монокристаллического кремния. Процесс проводят в атмосфере азота и водорода (для восстановления оксидных плёнок на поверхности подложек и расплава) или в вакууме (предварительно восстановив оксидные плёнки). Расплав наносится на поверхность подложки, частично растворяя её и удаляя загрязнения и дефекты.

Газофазная эпитаксия. Достоинства недостатки.

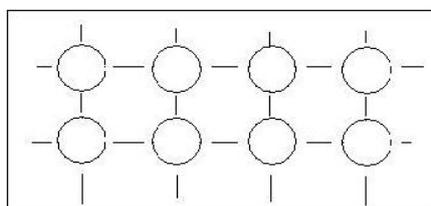
Газофазная эпитаксия — получение эпитаксиальных слоев полупроводников путём осаждения из паро-газовой фазы. Наиболее часто применяется в технологии кремниевых, германиевых и арсенид-галлиевых полупроводниковых приборов и ИС. Процесс проводится при атмосферном или пониженном давлении в специальных реакторах вертикального или горизонтального типа. Реакция идёт на поверхности подложек (полупроводниковых пластин), нагретых до 750 - 1200 °С

Молекулярно-лучевая (пучковая) эпитаксия. Достоинства недостатки.

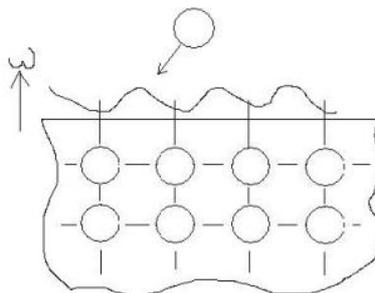
Молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) или молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) — эпитаксиальный рост в условиях сверхвысокого вакуума. Позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. Для процесса эпитаксии необходимы специальные хорошо очищенные подложки с атомарно-гладкой поверхностью.

Ориентированное наращивание. Невооруженным глазом видно кристаллическое тело – плоская, твердая поверхность.

В микроскоп: атомные и химические связи



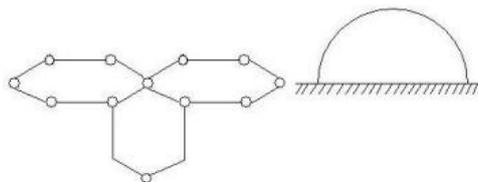
Любой атом, находящийся непосредственно на поверхности имеет оборванную, незавершенную химическую связь. И эта связь представляет собой минимум E_p .



Ориентирующее действие атомов подложки на расположение свободного атома, когда он осаждается на поверхность.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Американский архитектор Фуллер ввел новый элемент конструкции в архитектуру.



В 1985г. Были обнаружены частицы углерода, соединенные в аналогичную конструкцию. Эти вещества были названы фуллеренами. Фуллерен C-60 (60 атомов C), фуллерен C-70 (70 атомов C), возможен фуллерен C-1000000.

Атомы углерода могут образовывать высокосимметричную молекулу C-60, состоящую из 60 атомов и располагающихся в сфере диаметром 1нм. При этом, в соответствии с теоремой Леонарда Эйлера, атомы углерода образуют 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников.

Молекулы C-60, в свою очередь, могут образовать кристалл, который называется фуллерит, обладающий границированной кубической решеткой (ГЦК) и достаточно слабыми межмолекулярными связями. Учитывая, что фуллерены гораздо крупнее атомов, то решетка получается неплотнупакованной, т.е. имеет полости в объеме октаэдрические, а тетраэдрические в полости, в которых могут находиться посторонние атомы. Если заполнить октаэдрические полости ионами щелочных Me (K,Rb,Cs), то при температурах ниже комнатной, фуллерен превращается в принципиально новый полимерный материал, что очень удобно для формирования из заготовки полимера в околоземном пространстве (например, пузырями). Если заполнить тетраэдрические полости **уже** другими ионами, то образуется новый сверхпроводящий материал с критической $t=40\div 20$ К. Благодаря способности к адсорбции различных веществ, фуллериты служат основой для создания новых уникальных материалов. Пример, $C_{60}C_2H_4$ имеет мощные ферромагнитные свойства. В настоящее время известно и используется более 10000 видов. Из углерода можно получать молекулы с гигантским числом атомов. Например, $C_{1000000}$. Это, чаще всего, УНТ одностенные или многостенные (вытянутые нанотрубки). При этом, диаметр такой нанотрубки ≈ 1 нм, а длина – единицы, десятки мм – максимальная длина. Концы такой трубочки закрыты с помощью 6 правильных пятиугольников. В настоящее время это самый прочный материал. Графен – правильный шестиугольник, имеет плоскую структуру, но может быть и волнистый в том случае, если лист графена создан не из чередования правильных шестиугольников, а из комбинации 5-7 угольников.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ.

Первые фуллерены были выделены из конденсированных паров графита, получаемых при лазерном испарении твердых графитовых образцов. В 1990г. Ряд ученых (Кретчер, Хофман) разработали метод получения фуллеренов в размере нескольких грамм. Метод заключался в сжигании графитовых стержней – электродов в электрической дуге в атмосфере He при низких давлениях. Подбор оптимальных параметров процесса позволил оптимизировать выход годных фуллеренов, который от первоначальной массы стержня - 3-5% от массы анода, что, отчасти, объясняет высокую стоимость фуллерена. Этим заинтересовались японцы. Фирме Mitsubishi удалось наладить промышленное производство годных фуллеренов методом сжигания углеводородов. Но такие фуллерены – не чистые, они содержат в своем составе O_2 . Поэтому единственный чистый способ получения – сжигание в атмосфере He.

Сравнительно быстрое увеличение общего количества установок для получения фуллеренов и их очистки привело к существенному снижению цен на них (сначала 1 грам – 10000\$, а сейчас - 10÷15\$). Высокую стоимость фуллерена (как и других углеродных н/м) объясняет не только низкий % выхода, но и сложная система очистки. Стандартная схема очистки: при сжигании образуется что-то вроде сажи. Её смешивают с растворителем (толуолом), затем эту смесь фильтруют, после отгоняют на центрифуге, так, чтобы из оставшихся мелких включений выделить наиболее крупные. Затем выпаривают. Оставшийся темный осадок – мелкодисперсная смесь различных фуллеренов. Эту смесь следует разделить по индивидуальным составляющим. Это производят с помощью жидкой хроматографии, высокоразрешающей электронной микроскопии и с помощью сканирующей зондовой микроскопии.

Первоначально УНТ также получали методом электродугового или лазерного испарения графита с последующей конденсацией в среде инертного газа. Этот метод оказался далеко не лучшим. Поэтому на данный момент наиболее практичный метод – химическое осаждение из пара. Для этого берут углеродосодержащее соединение, например, ацетилен, его разлагают на поверхности очень сильно нагретого Me катализатора. И на поверхности этого катализатора начинают расти УНТ плотным пучком. Данная реакция называется каталитическим пиролизом газообразных углеводородов. Чаще всего реализуется во вращающихся трубчатых печах. В качестве катализаторов при этом выступают Fe, Co, Ni, частицами которых насыщают кусочки цеолита. Цеолит – природный минерал. В отличие от электродугового, лазерного и других видов высокотемпературного синтеза, каталитический пиролиз позволяет изготовление углеродных наноструктур в промышленных, а не лабораторных масштабах, и хотя они менее чистые и менее однородные по составу, они могут быть использованы. **Графен** – частица графита. Чешуйки графена помещают на подложку окисленного Si, что и позволяет исследовать графен, как самостоятельный материал, т.е. для электрофизических измерений. Пример, химический способ получения графена: кристаллический графит подвергают воздействию HCl и H_2SO_4 , что приводит к окислению на краях, в этих **листиках** графена. Карбоксильную группу графена превращают в

хлориды, путем обработки тионилхлорида. Затем, под действием октадециламина, в растворах тетрагидрофуранов, тетрахлорметана и дихлорэтана происходит превращение в графеновые слои толщиной 0,54 нм.

Способ получения графена на подложках карбида кремния, при этом графен образуется путем термического разложения карбида кремния на поверхности подложки. Исследования показали, что слой графита, который выделяется в этом случае, имеет толщину большую, чем один атомарный слой, но т.к. на границе раздела между карбидом кремния SiC образуется некомпенсированный заряд, из-за разности работ выхода электронов, то в проводимости участвует только один атомарный слой графита, то есть этот слой, по сути, является графеном.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

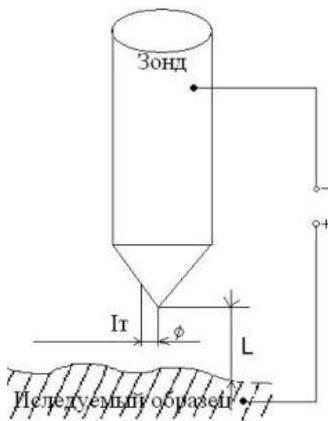
- 1) Для модификации оптических сред используются фуллерены.
- 2) Для изготовления принципиально новых композиционных материалов, причем, как с примесями нанотрубок, так и с фуллеренами
- 3) Для сверхтвердых покрытий. Поверхности инструментов, трущихся деталей ит.д. Достигают свойства алмаза по твердости.
- 4) Для смазочных составов и присадок.
- 5) Для контейнеров, т.н. водородного топлива, которые в дальнейшем будут использоваться как химические источники энергии
- 6) Для изготовления наносенсоров, регистрирующих физические и химические виды воздействия. Чувствительность – 1 молекула чужеродного вещества.
- 7) Зондов, для сканирующей микроскопии.
- 8) Для изготовления атомных манипуляторов
- 9) Для изготовления наномеханических накопителей информации.
- 10) Для изготовления нанопроводников, нанорезисторов, нанотранзисторов, нанооптических элементов.
- 11) Для изготовления защитных экранов от э/м излучения и высоких температур. Технология «стелс».
- 12) Можно изготавливать наноконтейнеры для лекарств.
- 13) Для изготовления крупногабаритных плоскопараллельных дисплеев высокой четкости и яркости.

ПРИНЦИП РАБОТЫ СКАНИРУЮЩЕГО ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА (СТМ)

Если сблизить два отдельных атома на достаточное расстояние, то между этими атомами возможен обмен электронами без дополнительного приобретения этими электронами энергии. Следовательно, если взять два тела, сблизить на достаточное расстояние, то между этими телами потечет туннельный электрический ток, т.к. процесс перехода электронов через потенциальный барьер без приобретения энергии называется туннелированием. Для реализации этого необходимо выполнение двух условий:

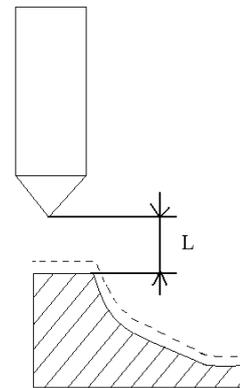
- 1) У одного из тел должны быть свободные электроны, а у другого незаполненные электронные уровни, на которые эти электроны могли бы перейти.
- 2) Между телами требуется приложить разность потенциалов, причем её величина меньше, чем при пробое воздушного зазора.

В СТМ одно из таких тел – это зонд.



При сближении зонда и поверхности объекта на расстояние, примерно, 0.5 нм (когда волновые функции ближайших друг к другу атомов начинают перекрываться) и при приложении разности потенциалов $\approx 0,1 \div 1$ В между зондом и объектом начинает течь т.н. туннельный ток.

Диаметр пучка этого туннельного тока $\approx 0,4$ нм, что обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа по плоскости объекта. Туннельный ток составит 3 нА. Важно отметить, что при изменении расстояния L на 0,1 нм, туннельный ток меняется в 10 раз. Именно это обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа на высоте объекта. Фактически, в процессе проведения измерения, зонд, перемещаясь над поверхностью объекта сохраняет постоянную высоту.



Фиксация положения зонда, его координат в системе XYZ позволяет отследить профиль поверхности и преобразовать затем в соответствующую картину на экране монитора.

Т.к. расстояние между зондом и исследуемой поверхностью в процессе измерения составляет не более $0,3 \div 1$ нм, то можно утверждать, что процесс измерения, фактически, изменяется в вакууме. В воздухе – 20 нм. Фактически, окружающая среда оказывает влияние за счет адсорбированных на поверхности молекул.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СКАНИРУЮЩЕГО ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА (СТМ)

Основными техническими характеристиками являются:

- 1) Разрешение по нормали к исследуемой поверхности объекта
- 2) Разрешение в плоскости XY, т.е. в плоскости поверхности объекта

Высокое разрешение СТМ по нормали к поверхности объекта порядка 0.01 нм. Определяется крутой экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния между объектом и зондом. В плоскости XY высокое разрешение обеспечивается диаметром пучка электронов туннельного тока, который, в свою очередь, зависит от степени заточки иглы зонда. При многократном прохождении зонда с шагом $\approx 0,02$ нм разрешение в плоскости XY может достигать 0.03 нм. Реальное разрешение СТМ зависит от множества факторов, главными из которых являются: внешние вибрации, акустические шумы, качество зондов. Помимо разрешения микроскопа, важнейшей характеристикой является т.н. полезное увеличение $N = \frac{d\Gamma}{dM}$,

где $d\Gamma=200$ мкм (разрешение глаза), dM - максимальное разрешение микроскопа. $dM=0.03$ нм (для СТМ). Т.о. $N = 7 \cdot 10^6$ раз. Для сравнения: у лучших оптических микроскопов $N \approx 7 \cdot 10^3$ раз

Другие важные характеристики СТМ:

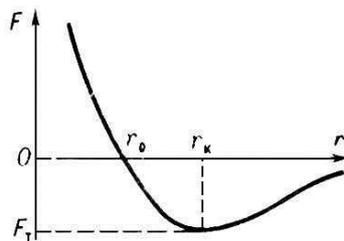
- Максимальный размер поля сканирования 1×1 мкм. $s = 1$ мкм²

- Максимальное перемещение зонда по OZ (в процессе измерения) почти не превышает 1 мкм.

В принципе современные микроскопы могут обеспечивать поле сканирования до нескольких сотен мкм², но при этом ухудшается точность. Помимо измерения профиля поверхности и создания её визуальной модели, СТМ позволяет судить о типе электропроводности материала (для п/п), установить параметры валентной зоны ВЗ, зоны проводимости ЗП, энергетические характеристики примесей (т.е. определить положение примесных уровней). Определить химический тип связи между атомами поверхности объекта; определить химический состав поверхности объекта или поверхностного слоя – т.н. СТМ спектроскопия.

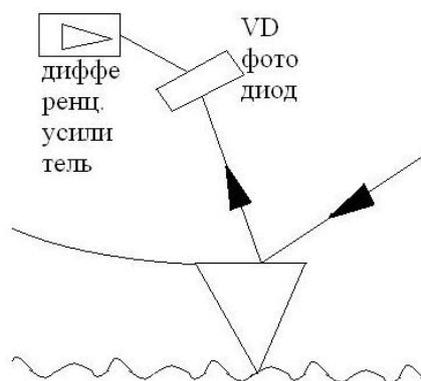
АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОП (СКАНИРУЮЩИЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОП) АСМ.

Отличие от СТМ заключается в том, что зонды (кантилеверы) взаимодействуют с исследуемой поверхностью не электрическим путем, а силовым.



Зависимость силы двух атомов от расстояния. Сила отталкивания возрастает в ∞ . Совместить два атома в одной точке пространства принципиально невозможно.

Игла кантилевера касается поверхности объекта и отталкивается этой поверхностью, когда приближается на расстояние межатомарного взаимодействия. Колебания зонда кантилевера преобразуются в электрические сигналы различными способами (самый простейший – оптический способ). Оптический способ:



Этот сигнал имеет в себе информацию о высоте. На которую опустился кантилевер на конкретном шаге измерения. Информация о перемещении в плоскости XY фиксируется от механизмов перемещения этой исследуемой плоскости.

Помимо оптических методов преобразования могут быть использованы емкостные или туннельные сенсоры, т.к. между исследуемым объектом и зондом (в режиме e АСМ микроскопии), то АСМ может исследовать не только проводящие объекты, но и диэлектрические. Требования к объекту – он должен быть гладкий (чтобы не было больших перепадов высот) и твердый (газообразный и жидкий объекты нет смысла исследовать).

Разрешающая способность АСМ напрямую зависит от качества заточки зонда.

Основные технические сложности данного вида микроскопии:

- 1) Сложность изготовления зонда, заостренного до размеров одного атома.
- 2) Обеспечение механической. В том числе. Тепловой и вибрационной стабильности на уровне лучше 0.1 \AA .
- 3) Создание детектора. Способного регистрировать столь малые перемещения.
- 4) Создание системы развертки с шагом в доли \AA .
- 5) Обеспечение плавного сближения иглы зонда с поверхностью.

В сравнении с растровым электронным микроскопом РЭМ, АСМ обладает рядом преимуществ:

- 1) АСМ позволяет получить истинно трехмерный рельеф поверхности, у РЭМ 2D изображение
- 2) Непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ не требует нанесения металлического слоя.
- 3) Для нормальной работы РЭМ требуется вакуум, для АСМ вакуум не требуется.
- 4) АСМ потенциально может дать более высокое разрешение, чем РЭМ

Недостатками АСМ можно считать:

- 1) Небольшой размер поля сканирования (по сравнению с РЭМ).
- 2) Жесткие требования к размеру вертикальных перепадов высот сканируемой поверхности. В РЭМ напильник увидим, в АСМ – нет.
- 3) Жесткие требования к геометрии зонда. Который очень легко повредить.
- 4) Практическая неустранимость искажений. Которые вносит тепловое движение атомов исследуемой поверхности. Этот недостаток можно было бы искоренить в том случае, если бы скорость сканирования превышала скорость теплового движения молекул, т.е. в каждый момент времени картина уже другая.

Все эти проблемы так или иначе компенсируются за счет программной обработки результатов измерения, однако, следует помнить, что то, что мы видим на экране компьютера – не реальная поверхность, а модель, и степень достоверности модели – под вопросом.

В настоящее время сканирующие зондовые микроскопы СТМ и АСМ нашли широкое применение во всех областях науки (в физике, химии, биологии, в материаловедении).

Нанотехнологические зондовые машины.

Первоначально, когда была установлена принципиальная возможность перемещения отдельных атомов зондом СТМ, у ученых возникла некоторая эйфория – они уже мечтали о сборке всяких объектов не только наномира, но и макромира. Тем не менее на основе достижений СТМ микроскопии были созданы устройства, которые называются нанотехнологические зондовые машины. Если между объектом и зондом приложить большую разность потенциалов, чем при измерении параметров поверхности объекта, то за счет энергии можно возбуждать любой атом поверхности (оторвать от поверхности). Этот возбужденный атом. Как правило, прилипает к зонду, и, соответственно, может быть этим зондом перенесен на новое место, а при снижении энергии, подаваемой на зонд (при снижении разности потенциалов), снова опущен на поверхность. Но в те времена не была решена проблема закрепления (принудительного) чужеродных атомов на поверхности объекта в условиях, отличных от абсолютного нуля или близких к абсолютному нулю.

Благодаря проведенным исследованиям нам теперь известны энергии возбуждения атомов различных материалов и решён вопрос подачи атомарного газа в зону работы зонда СТМ. По сути именно наличие устройства подачи атомарного газа в рабочую зону отличает зондовую нанотехнологическую машину от СТМ.

В настоящее время уже разработаны принципы управления многозондовыми машинами, что позволяет увеличить их производительность, а следовательно повысить вероятность более широкого применения такой зондовой поэтапной сборки и, в конечном счете, сделать рентабельной сборку по направлению «снизу-вверх».

В КАКИХ НАПРАВЛЕНИЯХ РАЗВИВАЮТСЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ.

- 1) Реализуется направление «снизу-вверх», т.е. поэтапная сборка.
- 2) Создание макроскопическими и физикохимическими методами новых наноматериалов.

ДОСТИЖЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ.

- 1) Нанометровый контроль поверхности востребован в производстве таких вещей, как контактные линзы, создание наноэлектронных приборов.
- 2) Сканирующая зондовая микроскопия по точности не имеет себе равных в настоящее время. С её помощью можно находить и перемещать отдельные атомы и создавать группы атомов. Однако такие конструкции не подходят для массового использования.

Самым перспективным материалом, с точки зрения нанотехнологий, является углерод С, обладающий уникальными химическими свойствами:

- 1) Позволяет создавать молекулы с неограниченным числом атомов.
- 2) Он обладает изоморфностью кристаллической решетки, т.е. различными типами кристаллической решетки.

В настоящее время в нанотехнологии вкладываются огромные деньги.

Термин «наноэлектроника» логически связан с термином «[микроэлектроника](#)» и отражает переход современной полупроводниковой электроники от элементов с характерным размером в микронной и субмикронной области к элементам с размером в нанометровой области. Этот процесс развития технологии отражает эмпирический закон Мура, который гласит, что количество транзисторов на кристалле удваивается каждые полтора-два года.